

дд. 373

Ф 50

Ф
Х
Т
Т

**Фізика і
хімія
твердого
тіла**

№ 2

2009

**Том
Vol. 10**



P
C
S
S

**Physics and
Chemistry of
Solid
State**

Міністерство освіти і науки України
Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника
Фізико-хімічний інститут
Асоціація „Вчені Прикарпаття”
Люблінський технічний університет (Польща)

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

ISSN 1729-4428

ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE

прикарпатський національний університет
імені Василя Стефаника
код 02125266
НАУКОВА БІБЛІОТЕКА
№ 746408

№ 2
2009
Том 10
Vol. 10

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

Рекомендовано до друку Вченою радою Прикарпатського національного університету
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

© Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, 2007
Фізико-хімічний інститут, 2007

Адреса редакції:
Прикарпатський національний університет,
вул. Шевченка, 57,
Івано-Франківськ,
76000, Україна

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

Тел.: +380 (342) 50-37-52
Факс.: +380 (3422) 3-15-74
E-mail: fcss@pu.if.ua
http://www.pu.if.ua/inst/phys_che/start/pcss



НБ ПНУС
746488

Тел.: +380 (342) 50-37-52
Факс.: +380 (3422) 3-15-74
E-mail: fcss@pu.if.ua
http://www.pu.if.ua/inst/phys_che/start/pcss

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника
Фізико-хімічний інститут
Асоціація „Вчені Прикарпаття”
Люблінський технічний університет (Польща)

Науковий журнал
“Фізика і хімія твердого тіла”

РЕДАКЦІЙНА КОЛЕГІЯ

ГОЛОВНИЙ РЕДАКТОР

Фреїк Д.М. (д.х.н. Івано-Франківськ, Україна)

РЕДАКТОРИ

Миронюк І.Ф. (д.х.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), Борисова А.Л. (д.т.н., Київ), Галушак М.О. (д.ф.-м.н., Івано-Франківськ), Гладшевський Р.Е. (д.х.н., Львів), Гладких М.Т. (д.ф.-м.н., Харків), Давидюк Г.Є. (д.ф.-м.н., Луцьк), Дмитрук М.Л. (д.ф.-м.н., Київ), Зінченко В.Ф. (д.х.н., Одеса), Ігнатенко П.І. (д.ф.-м.н., Донецьк), Кіндрачук М.В. (д.т.н., Київ), Лакомський В.Й. (член-кор. НАНУ, Київ), Мельник П.І. (д.т.н., Івано-Франківськ, Україна), Неділько С.А. (д.х.н., Київ), Новосядлий С.П. (д.т.н., Івано-Франківськ), Олексеюк І.Д. (д.х.н., Луцьк), Панчук О.Е. (д.х.н., Чернівці), Переш Є.Ю. (д.х.н., Ужгород), Проценко І.Ю. (д.ф.-м.н., Суми), Раренко І.М. (д.ф.-м.н., Чернівці), Ромака В.А. (д.т.н., к.ф.-м.н., Львів), Сизов Ф.Ф. (член-кор. НАНУ, Київ), Сіренко Г.О. (д.т.н., Івано-Франківськ), Стасюк З.В. (д.ф.-м.н., Львів), Томашик В.М. (д.х.н., Київ), Фодчук І.М. (д.ф.-м.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)

МІЖНАРОДНА РЕДАКЦІЙНА КОЛЕГІЯ

ГОЛОВА МІЖНАРОДНОЇ РЕДАКЦІЙНОЇ КОЛЕГІЇ

Фреїк Д. (Україна)

РЕДАКТОРИ МІЖНАРОДНОЇ РЕДАКЦІЙНОЇ КОЛЕГІЇ

Вуйцік В. (Польща)

Сукач Г. (Україна)

ЧЛЕНИ МІЖНАРОДНОЇ РЕДАКЦІЙНОЇ КОЛЕГІЇ

Анатичук Л. (Україна), Булавін Л. (Україна), Волков С. (Україна), Грігоніс А. (Литва), Гупта А. (Індія), Гуревич Ю. (Мексика), Жуковські П. (Польща), Зломанов В. (Росія), Калінкін І. (Росія), Кішімото Н. (Японія), Литовченко В.Г. (Україна), Мазуренко Є. (Україна), Мачулін В. (Україна), Міттова І. (Росія), Мовчан Б. (Україна), Находкін М. (Україна), Перрі А. (Швейцарія), Півін Ж.-К. (Франція), Фістуль В. (Росія), Шпак А. (Україна)

ВІДПОВІДАЛЬНІ СЕКРЕТАРІ

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

Соколов О.Л. (Івано-Франківськ)

ТЕХНІЧНИЙ РЕДАКТОР

Пасічняк В.Ф. (Івано-Франківськ)

‘Vasyl Stefanyk’ Precarpathian National University
Physical-Chemical Institute
Association “The Scientists of Precarpathian”
Lublin Technical University (Poland)

Scientific Journal
“Physics and Chemistry of Solid State”

EDITORIAL BOARD

EDITOR-IN-CHIEF

Freik D. (Dr.Chem.Sci., Ivano-Frankivsk, Ukraine)

EDITORS

Myronyuk I. (Dr.Chem.Sci., Ivano-Frankivsk, Ukraine)

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

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

EDITORIAL BOARD MEMBERS

Ascheulov A. (Dr.Techn.Sci., Chernivtsy), Borisova A. (Dr.Techn.Sci., Kyiv), Chuyko G. (Dr.Phys.Math.Sci., Kherson), Davydyuk G. (Dr.Phys.Math.Sci., Lutsk), Dmytruk M. (Dr.Phys.Math.Sci., Kyiv), Fodchuk I. (Dr.Phys.Math.Sci., Chernivtsi), Galuschak M. (Dr.Phys.Math.Sci., Ivano-Frankivsk), Gladkykh M. (Dr.Phys.Math.Sci., Kharkiv), Gladyshevskii R. (Dr.Chem.Sci., Lviv), Ignatenko P. (Dr.Phys.Math.Sci., Donetck), Kindrachuk M. (Dr.Techn.Sci., Kyiv), Lakomsky V. (Corr.-Member NASU, Kyiv), Melnyk P. (Dr.Techn.Sci., Ivano-Frankivsk, Ukraine), Nedilko S. (Dr.Chem.Sci., Kyiv), Novosyadlyy S. (Dr.Techn.Sci., Ivano-Frankivsk), Olekseyuk I. (Dr.Chem.Sci., Lutsk), Panchuk O. (Dr.Chem.Sci., Chernivtsi), Peresh E. (Dr.Chem.Sci., Uzhgorod), Protsenko I. (Dr.Phys.Math.Sci., Sumy), Rarenko I. (Dr.Phys.Math.Sci., Chernivtsi), Romaka V.A. (Dr.Techn.Sci., Cand.Phys.-Math.Sci., Lviv), 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

INTERNATIONAL EDITOR-IN-CHIEF

Freik D. (Ukraine)

EDITORS OF INTERNATIONAL EDITORIAL BOARD

Sukach G. (Ukraine)

Wojcik W. (Poland)

INTERNATIONAL EDITORIAL BOARD MEMBERS

Anatychuk L. (Ukraine), Bulavin L. (Ukraine), Fistulj V. (Russia), Grigonis A. (Lithuania), Gupta A. (India), Gurevich Yu. (Mexico), Kalinkin I. (Russia), Kishimoto N. (Japan), Litovchenko V. (Ukraine), Machulin V. (Ukraine), Mazurenko E. (Ukraine), Mittova I. (Russia), Movchan B. (Ukraine), Nakhodkin M. (Ukraine), Perry A. (Switzerland), Pivin J.-C. (France), Shpak A. (Ukraine), Volkov S. (Ukraine), Zlomanov V. (Russia), Zukowski P. (Poland)

EXECUTIVE SECRETARIS

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

Sokolov O. (Ivano-Frankivsk)

TECHNICAL EDITOR

Pasichnyak V. (Ivano-Frankivsk)

Зміст

Фізико-математичні науки

Розсіяння важких дірок на близькодіючому потенціалі кристалічних дефектів в твердому розчині CdHgTe <i>О.П. Малик</i>	253
Спектральна залежність квантового виходу фотогенерації в аморфних молекулярних напівпровідниках (АМН) <i>Ю.М. Барабаш, М.А. Заболотний, М.П. Куліш, В.М. Харкянен, О.П. Дмитренко, О.С. Кобус</i>	258
Прояви взаємодії з оптичними фонами у спектрах вищих екситонних станів іонних напівпровідників <i>О.В. Дерев'янчук, Н.К. Крамар, В.М. Крамар</i>	265
Домішки рідкісноземельних елементів Gd та Eu в кристалах телуриду свинцю: поведінка і вплив на властивості <i>Д.М. Заячук, В.І. Микитюк, С.О. Полигач, В.С. Слинко, О.Г. Хандошко, В.В. Шлемкевич</i>	272
Термо- і фотостимульовані процеси поляризації та деполіризації в кристалах CdI ₂ :Au <i>С.С. Новосад, Б.М. Калівошка</i>	279
Електрохімічні властивості активованого вуглецю легованого Cr, Mn і Er <i>І.М. Будзюляк, Р.П. Лісовський, Р.І. Мерена, Б.І. Рачій, Я.Т. Соловко</i>	285
Парамагнітні центри в оксидних нанорозмірних порошках <i>В.Н. Шевчук, Д.І. Попович, Ю.М. Усатенко, Р.Я. Серкіз, О.В. Цветкова</i>	289
Електронна структура ультратонких плівок міді та золота <i>Р.І. Бігун, З.В. Стасюк</i>	295
Структура і оптичні властивості наноструктурованого плюмбум телуриду <i>Д.М. Фрейк, Г.С. Малашкевич, Р.І. Никируй, А.М. Горбачева, Б.С. Дзундза, В.В. Бачук</i>	299
Вплив кисню на профілі електричних параметрів монокристалічних плівок телуриду свинцю <i>Ю.В. Кланічка, Б.С. Дзундза, Л.Т. Харун, Г.Д. Матеїк</i>	303
Вплив температури осадження на формування структури вакуумних конденсатів хрому <i>О.М. Заславський, С.С. Кустовський, О.В. Капітан</i>	307
Морфологія поверхні та спектри пропускання плівок халькогенідів свинцю <i>С.М. Левицький, О.І. Власенко, П.О. Генцарь, О.С. Литвин, В.П. Папуша, Ц.А. Криськов</i>	311
Плівки германію на арсеніді галію: структурні, електронні та оптичні властивості <i>С.Ф. Венгер, Р.В. Конакова, Л.О. Матвеева, І.М. Матіюк, В.Ф. Мітін, Є.В. Мітін, В.А. Одарич, О.В. Руденко, М.П. Семенов, М.В. Хименко, В.В. Холєвчук</i>	315
Газодинамічний потік пари сполук A ^{III} V ^{VI} та A ^{IV} V ^{VI} за умови розхідної і геометричної дії <i>Р.І. Никируй</i>	325

Хімічні науки

Циклічні та ациклічні аміни, як потенційні інгібітори корозії металів (Огляд) <i>Р.М. Вишневецький, Б.І. Литвин, А.С. Федорів</i>	332
Одержання ортотитанової кислоти та дослідження її каталітичних властивостей <i>І.Ф. Миронюк, В.Л. Челядин, В.О. Коцюбинський, У.Я. Джура, Л.І. Миронюк</i>	347
Заміщення в ВТНП-системах Ln _{1-x} Ln' _x Va ₂ Cu ₃ O _{7±δ} (Ln, Ln'=Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) <i>Ю.А. Шафорост, С.А. Неділько, О.Г. Зенькович, М.А. Зеленько</i>	357
Особливості інтерметалічного напівпровідника n-ZrNiSn. І. Критерій розчинності атомів рідкісноземельних металів в n-ZrNiSn <i>В.В. Ромака, Р.С. Гладішевський, Л.П. Ромака, Е.К. Хліп, Р.В. Крайовський, Ю.К. Гореленко</i>	360
Надпровідність в системі Y _x YBa _{2-x} Cu ₄ O _{8±δ} <i>К.Є. Левицька, Т.А. Войтенко, С.А. Неділько</i>	367
Дефектна підсистема та кристалохімічні механізми утворення твердих розчинів PbTe-CrTe <i>Д.М. Фрейк, В.М. Бойчук, Л.В. Туровська, В.В. Борик</i>	371
Поперечна релаксація в сегнетоелектриках з водневими зв'язками сім'ї KN ₂ PO ₄ <i>Р.Р. Левицький, І.Р. Зачек, А.С. Вдович</i>	377
Синтез та властивості кремнійорганічних олігомерів-гідрофобізаторів поверхні високодисперсного кремнезему <i>О.С. Курта</i>	389
Зарядовий стан Самарію і кристалохімія точкових дефектів у твердих розчинах PbTe-SmTe <i>Д.М. Фрейк, М.О. Шевчук, Л.В. Туровська, Л.Й. Межиловська</i>	393
Синтез феромагнітних рідин на основі нано-магнетиту та їх впровадження в рідкокристалічну матрицю <i>О.О. Коров'яно, М.С. Ситник, Ю.Б. Халавка, Л.П. Щербак, П.І. Фейчук</i>	400
Модифікування фтороапатитів сорбцією іонів Eu(II) з розтопу NaCl-KCl <i>С.О. Тарасенко, В.Ф. Зінченко, Н.О. Чивірева, С.Б. Мешкова</i>	406
Адсорбція феноксикарбонових кислот на модифікованій поверхні високодисперсного кремнезему <i>О.В. Смірнова</i>	411
Синтез вуглецевих нанотрубок шляхом каталітичного розкладу етилену на поверхні нікелевих наночастинок <i>В.О. Хаврус, Н.В. Лемеш, С.В. Гордійчук, А.І. Трипольський, Т.С. Іващенко, П.Є. Стрижак</i>	417

Технічні науки

Методи оцінок впливу факторів на функції відгуку та процедури відсіювання параметрів оптимізації при вирішенні багатопараметричних завдань у матеріалознавстві <i>Г.О. Сіренко, О.В. Кузишин, О.Г. Сіренко, Л.Я. Мідак, Л.М. Солтис</i>	423
--	-----

Тестовий контроль технологічної САПР для діагностування рекомбінаційних процесів біполярних інтегральних схем <i>С.П. Новосядлий, С.М. Вертепний, М.В. Петрацук</i>	440
Одержання, структура, електричні й сенсорні властивості композиційних матеріалів на основі полімерів і нанокристалічного нікелю <i>Т.С. Семко, О.І. Кручек, Ю.А. Шевляков, П.П. Горбик</i>	447
Можливості молекулярного нашарування та способів тестового контролю якісного формування контактів в субмікронних структурах ВІС <i>Р.Б. Атаманюк</i>	453
Енергетичний стан і механізми перенесення маси при гарячому пресуванні сплавів Fe – Cu – Ni – Sn і Fe – Cu – Ni – Sn – CrB ₂ <i>М.О. Бондаренко, В.А. Мечник, М.В. Супрун</i>	463
Механізм початкових стадій при електрокристалізації на площині (100) для металів з ГЦК решіткою <i>Е.П. Штапенко, В.О. Заблудовський, С.О. Воронков</i>	473
Процеси випромінювальної рекомбінації в поруватих структурах n-GaP, отриманих методом електролітичного травлення в кислотних розчинах на основі HF та H ₂ SO ₄ <i>Г.О. Сукач, В.В. Кідалов, А.Б. Богословська, Ю.І. Яценко</i>	476
Анізотропні оптичні властивості еліптичних напівпровідникових нанотрубок GaAs <i>В.А. Головацький, В.І. Гуцул, Т.Я. Федоруца</i>	482

Дискусії

Нова концепція моделі поверхневого стану твердого тіла та її використання у фізичному матеріалознавстві <i>О.Д. Сміян</i>	487
--	-----

Персоналії

Возняк Оресту Михайловичу кандидату фізико-хімічних наук, доценту кафедри фізики і хімії твердого тіла Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника – 60 років	496
---	-----

Інформація

Ухвала XII Міжнародної конференції з фізики і технології тонких плівок та наносистем Протокол про створення науково-навчального центру «Фізика, хімія і технологія наноструктур»	498
Інформація для авторів	501
	502

Physics and Chemistry of Solid State
2009. – V. 10. – N 2

Content

Physical-Mathematical Sciences

Heavy-Hole Scattering on the Short-Range Potential of the Crystal Defects in CdHgTe Solid Solution <i>O.P. Malyk</i>	253
Spectral Dependence of Photogeneration Quantum Output in Amorphous Molecular Semiconductors (AMS) <i>Y.M. Barabash, M.A. Zabolotny, M.P. Kulish, V.M. Kharkyanen, O.P. Dmitrenko, O.S. Kobus</i>	258
Manifestations of the Optical Phonon Interaction in the Higher Excitonic States of Polar Semiconductors <i>A.V. Derevyanchuk, N.K. Kramar, V.M. Kramar</i>	265
The Impurities of Gd and Eu Rare Earth Elements in Telluride Lead Crystals: Behavior and the Effect on Properties <i>D.M. Zayachuk, V.I. Mikityuk, Ye.O. Polyhach, V.E. Slynko, O.G. Khandozhko, V.V. Shlemkevych</i>	272
Thermo- and Photostimulated Polarization and Depolarization Processes in CdI ₂ :Au Crystals <i>S.S. Novosad, B.M. Kalivoshka</i>	279
Electrochemical Properties of Activated Carbon Alloyed by Cr, Mn and Er <i>I.M. Budzulyak, R.P. Lisovskyy, R.I. Merena, B.I. Rachiy, Y.T. Solovko</i>	285
Paramagnetic Centers in Nanoscale Oxide Powders <i>V.N. Shevchuk, D.I. Popovych, Yu.N. Usatenko, R.Ya. Serkiz, O.V. Tsvetkova</i>	289
Electron structure of Ultrathin Copper and Gold Films <i>R.I. Bihun, Z.V. Stasyuk</i>	295
Structure and Optical Properties of Nanostructure PbTe <i>D.M. Freik, G.E. Malashkevich, R.I. Nykyruy, A.M. Gorbachova, V.V. Bachuk</i>	299
Oxygen Influence on the Type Electric Parameters Monocrystal Films Lead of Telluride <i>Y.V. Klanichka, B.S. Dzundza, L.T. Harun, H.D. Mateik</i>	303
The Influence of Deposition's Temperature on the Formation of Structure of Vacuum Condensates of Chrome <i>O.M. Zaslavskyy, S.S. Kustovskyy, O.V. Kapitan</i>	307
Morphology of Surface and Spectrums of Transmission of Films of Chalkogenides Lead <i>O.I. Vlasenco, S.N. Levytskyi, P.A. Gentsar, O.S. Lytvyn, V.P. Papuscha, Ts.A. Kryskov</i>	311
Germanium Films on Gallium Arsenide: Structural, Electronic, and Optical Properties <i>E.F. Venger, R.V. Konakova, L.O. Matveeva, I.M. Matiyuk, V.F. Mitin, E.V. Mitin, V.A. Odarych, O.V. Rudenko, M.P. Semen'ko, M.V. Khymenko, V.B. Kholevchuk</i>	315
Gas-Dynamical Stream of Steam of II-VI and IV-VI Compounds at the Expense and Geometrical Action <i>R.I. Nykyruy</i>	325

Chemical Sciences

Cyclic and Uncyclic Amines, as Potential Inhibitors of Corrosion of Metals <i>R.M. Yshnevskyy, B.L. Lytvyn, A.S. Fedoriv</i>	332
Preparation of Orthotitanic Acid and Analysis of Its Catalytic Properties <i>I.F. Myronyuk, V.L. Chelyadyn, V.O. Kotsyubynsky, U.Ya. Dzhura, L.I. Myronyuk</i>	347
Substitution in HTSC-systems $\text{Ln}_{1-x}\text{Ln}'_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-2\delta}$ (Ln, Ln'=Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) <i>Y.A. Shaforost, S.A. Nedilko, O.G. Zenkovich, M.A. Zelenko</i>	357
Features of <i>n</i>-ZrNiSn Intermetallic Semiconductor. I. Criterion of Solubility of Atoms of Rare Earth Metals in <i>n</i>-ZrNiSn <i>V.V. Romaka, R.E. Gladyshevskii, L.P. Romaka, E.K. Hlil, R.V. Krajovskii, Yu.K. Gorelenko</i>	360
Superconducting in the System $\text{Y}_x\text{YBa}_{2-x}\text{Cu}_4\text{O}_{8\pm\delta}$ <i>K.E. Levitska, T.A. Voitenko, S.A. Nedilko</i>	367
Defective Subsystem and Crystal-Chemical Mechanisms of Formation of PbTe-CrTe Solid Solutions <i>D.M. Freik, V.M. Boychuk, L.V. Turovska, V.V. Boryk</i>	371
Transverse Relaxation in the Ferroelectrics with Hydrogen Bonds of KH_2PO_4 Family <i>R.R. Levitsky, I.R. Zachek, A.S. Vdovych</i>	377
Synthesis and Properties Silicorganical Oligomers for Gydrofobization of the Surface Hige Dispersion SILICA <i>O.S. Kurta</i>	389
Charge State of Samarium and Crystal-Chemistry of Point Defects of PbTe-SmTe Solid Solutions <i>D.M. Freik, M.O. Shevchuk, L.V. Turovska</i>	393
Nano-Magnetite Ferromagnetic Liquids Synthesis and Their Incorporation into the Liquid Crystal Matrix <i>O.O. Korovyanko, M.S. Sytnyk, Yu.B. Khalavka, L.P. Shcherbak, P.I. Feychuk</i>	400
Modifying of Fluoroapatites by Eu (II) Ions Sorption from the Melt NaCl-KCl <i>S.O. Tarasenko, V.F. Zinchenko, N.A. Chiviryova, S.B. Meshkova</i>	406
Adsorbition Phenoxycarboxylic Acids on the Silica Surface <i>O.V. Smirnova</i>	411
Synthesis of Carbon Nanotubes by Catalytic Decomposition of Ethylene on Nickel Nanoparticles <i>V.O. Khavrus, N.V. Lemes, S.V. Gordijchuk, A.I. Tripolsky, T.S. Ivashchenko, P.E. Strizhak</i>	417

Technical Sciences

Methods of Estimates of Factors which Act on the Optimization Parameters and Procedure of Screening of Optimization Parameters for Solution the Multiparameters Tasks in Material Technology <i>H.A. Sirenko, O.V. Kuzyshyn, O. H. Sirenko, L.Ya. Midak, L.M. Soltys</i>	423
Test Control of Technological System of Autoprogramming for Diagnosing of Recombinating Processes of Bipolar Integral Schemes <i>S.P. Novosyadly, S.M. Vertepny, M.V. Petrashchuk</i>	440
Receipt, Structure, Electric and Sensory Properties of composition Materials on the Basis of Polymers and Nanocrystals Nickel <i>L.S. Semko, O.I. Crychek, Yu.A. Shevlyakov, P.P. Gorbyk</i>	447
Possibilities of Molecular Stratification and Method of Test Control of Contacts High-Quality Forming in Submicron Structures BIC <i>R. Atamanyuk</i>	453
Energy State and Mass Transfer Mechanisms at Hot Pressing of Alloys Fe - Cu - Ni - Sn I Fe - Cu - Ni - Sn - CrB₂ <i>M.O. Bondarenko, V.A. Mechnik, M.V. Suprun</i>	463
The Mechanism of Initial Stages of the Electrocrystallization Process on100-Direction for Face Centered Cubic (FCC) Unit Cell Metals <i>E.Ph. Shtapenko, V.A. Zabludovsky, E.O. Voronkov</i>	473
The Luminescence Processes in Porous <i>n</i>-GaP Obtained by Electrochemical Anodic Etching in Acid Solutions Based on HF and H₂SO₄ <i>G.O. Sukach, V.V. Kidalov, A.B. Bogoslovskaya, Yu.I. Yatsenko</i>	476
Anisotropic Optical Characteristics of Elliptic Semiconductor Nanotubes GaAs <i>V.A. Holovatsky, V.I. Gutsul, T.Y. Fedorutsa</i>	482

Discussion

New Conception of Model of the Superficial State of Solid and it Used in Physical Material Science <i>O.D. Smiyan</i>	487
---	-----

Personnel

Voznyak Orest Mykhaylovych – 60	496
--	-----

Information

A Decision of the XII International Conference is on Physics and Technology of Thin Films and Nanosystem Protocol about Creation of Scientific-Educational Center of «Physicist, Chemistry and Technology of Nanostructure»	498
Information for Authors	501
	502

УДК 621.315.592

ISSN 1729-4428

О.П. Малик

Розсіяння важких дірок на близькодючому потенціалі кристалічних дефектів в твердому розчині CdHgTe

*Інститут фізики напівпровідників ім. В.С. Лашкарьова НАН України,
пр. Науки 41, м. Київ, e-mail: Національний університет "Львівська політехніка", кафедра напівпровідникової електроніки,
вул. С. Бандери, 12, Львів 79013; e-mail: omalyk@mail.lviv.ua*

Запропоновано моделі розсіяння важких дірок на близькодючому потенціалі обумовленому взаємодією з полярними та неполярними оптичними фонами, п'єзоелектричними та акустичними фонами, статичною деформацією, іонізованими та нейтральними домішками в $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ ($x \approx 0.21-0.62$). Розраховані температурні залежності рухливості важких дірок в інтервалі 4,2-300 К.

Ключові слова: твердий розчин кадмій-ртуть-телур, розсіяння носіїв заряду.

Стаття поступила до редакції 07.02.2008; прийнята до друку 15.03.2009.

Вступ

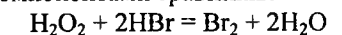
Розсіяння важких дірок у твердому розчині $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ розглядалось в наближенні часу релаксації у роботах [1-13]. Однак, розглянуті в цих роботах моделі розсіяння мають один суттєвий недолік – вони є далекодючими. В них припускалося, що носій взаємодіє з усім кристалом (дірково-фононна взаємодія) або носій взаємодіє з потенціалом зарядженої домішки, радіус дії якого $\sim 50-100a_0$ (a_0 – стала ґратки). Однак, таке припущення суперечить спеціальній теорії відносності, згідно якої носій взаємодіє тільки з сусідніми областями кристалу. Крім того, для дефектів з потенціалом взаємодії $U \approx \frac{1}{r^n}$ ($n = 1,2$)

на відстанях $\sim 10 a_0$ потенціал стає величиною другого порядку, тоді як зазначені вище моделі розглядаються в першому (борнівському) порядку. З іншого боку, в роботі [14] розглядалися близькодючі моделі розсіяння електронів, в яких вищевказані недоліки були відсутні. При цьому припускалося, що носій взаємодіє з потенціалом дефекту тільки в межах однієї елементарної комірки. Метою теперішньої роботи є застосування цього підходу для опису процесів розсіяння важких дірок на різного типу кристалічних дефектах.

I. Методика експерименту

Кінетичні закономірності розчинення CdTe та твердих розчинів $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ в травильних

композиціях системи $\text{H}_2\text{O}_2\text{-HBr}$ вивчали у відтворюваних гідродинамічних умовах за допомогою методики диску, що обертається, і відповідного пристрою для практичної її реалізації (установка ХДП) [2-4]. Дослідження проводили на монокристалічних пластинах площею приблизно $0,5 \text{ см}^2$ і товщиною 1,5-2 мм, вирізаних із злитків CdTe *p*-типу, орієнтованих в напрямку [110], а також твердих розчинів $\text{Cd}_{0,96}\text{Zn}_{0,04}\text{Te}$ та $\text{Cd}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Te}$. Для приготування травильних сумішей використовували 40%-ну HBr марки "ос. ч." і 35 %-ний H_2O_2 марки "х. ч.". Перед травленням всі розчини витримували протягом двох годин до повного припинення газовиділення в реакції, що протікає між вихідними компонентами травників:



Зразки наклеювали неробочою стороною на кварцеві підкладки і поміщали у фторопластовий тримач установки ХДП. Перед процесом травлення з поверхні пластин, попередньо відшліфованих і механічно відполірованих, видаляли порушений шар товщиною 50-100 мкм травником того ж складу, в якому проводили подальші дослідження. Після експериментів зразки промивали спочатку 0,01 М розчином натрій тіосульфату, а потім великою кількістю дистильованої води. Швидкість розчинення визначали по зменшенню товщини пластини до і після травлення за допомогою годинникового індикатора ІЧ-1 з точністю $\pm 0,5$ мкм. Мікроструктуру поверхні отриманих після травлення зразків досліджували в білому світлі за допомогою універсального контрольного мікроскопа Zeiss Jenatech Inspection з цифровою відеокамерою при збільшенні від 25× до 1600× (максимальний діаметр

поля зору складав від 200 до 250 мм).

II. Теорія

Ймовірності переходу важкої дірки з стану k в стан k' , викликаного взаємодією з полярним

оптичним (ПО), п'єзооптичним (ПОП) та п'єзоакустичним (ПАК) фононами, нейтральними (НД) та іонізованими домішками (ІД), неполярними оптичними (НПО) та акустичними (АК) вибирались згідно роботи [14]:

$$W_{ПО}(k, k') = \frac{64 \pi^7 \gamma_{PO}^{10} e^4 M_x + M_{Te}}{225 \varepsilon_0^2 a_0^4 G M_x M_{Te}} \left\{ \frac{1}{\omega_{LO}} [N_{LO} \delta(\varepsilon' - \varepsilon - \hbar \omega_{LO}) + (N_{LO} + 1) \delta(\varepsilon' - \varepsilon + \hbar \omega_{LO})] + \frac{2}{\omega_{TO}} [N_{TO} \delta(\varepsilon' - \varepsilon - \hbar \omega_{TO}) + (N_{TO} + 1) \delta(\varepsilon' - \varepsilon + \hbar \omega_{TO})] \right\}; \quad (1)$$

$$W_{ПОП}(k, k') = \left(\frac{32}{75} \right)^2 \frac{\pi^9 e^2 e_{14}^2 \gamma_{PZ}^{10}}{\varepsilon_0^2 G} \frac{M_x + M_{Te}}{M_x M_{Te}} \left\{ \frac{1}{\omega_{LO}} [N_{LO} \delta(\varepsilon' - \varepsilon - \hbar \omega_{LO}) + (N_{LO} + 1) \delta(\varepsilon' - \varepsilon + \hbar \omega_{LO})] + \frac{2}{\omega_{TO}} [N_{TO} \delta(\varepsilon' - \varepsilon - \hbar \omega_{TO}) + (N_{TO} + 1) \delta(\varepsilon' - \varepsilon + \hbar \omega_{TO})] \right\}; \quad (2)$$

$$W_{ПАК}(k, k') = \frac{128 \pi^7 e^2 e_{14}^2 a_0^2 \gamma_{PZ}^{10} k_B T}{225 \varepsilon_0^2 \hbar G [M_x + M_{Te}]} \left(\frac{1}{c_{LO}} + \frac{2}{c_{TO}} \right)^2 \delta(\varepsilon' - \varepsilon) \quad (3)$$

$$W_{НД}(k, k') = \frac{100 \pi^2 a_B \hbar^4 N_{ND}}{\sqrt{2} V m_{hh}^{3/2} (\varepsilon - \varepsilon_g)^{1/2}} \delta(\varepsilon' - \varepsilon) \quad (4)$$

$$W_{ІД}(k, k') = \frac{\pi e^4 Z_i^2 N_{II} \gamma_{II}^4 a_0^4}{2 \varepsilon_0^2 \hbar V} \delta(\varepsilon' - \varepsilon); \quad (5)$$

$$W_{НПО}(k, k') = \frac{\pi^3 E_{НПО}^2}{288 a_0^2 G} \frac{M_x + M_{Te}}{M_x M_{Te}} \times \left\{ \frac{1}{\omega_{LO}} [N_{LO} \delta(\varepsilon' - \varepsilon - \hbar \omega_{LO}) + (N_{LO} + 1) \delta(\varepsilon' - \varepsilon + \hbar \omega_{LO})] + \frac{2}{\omega_{TO}} [N_{TO} \delta(\varepsilon' - \varepsilon - \hbar \omega_{TO}) + (N_{TO} + 1) \delta(\varepsilon' - \varepsilon + \hbar \omega_{TO})] \right\}; \quad (6)$$

$$W_{АК}(k, k') = \frac{\pi^3 k_B T E_{AK}^2}{144 \hbar G [M_x + M_{Te}]} \left(\frac{1}{c_{LO}} + \frac{2}{c_{TO}} \right)^2 \delta(\varepsilon' - \varepsilon), \quad (7)$$

де $M_x = xM_{Cd} + (1-x)M_{Hg}$, M_{Hg}, M_{Cd}, M_{Te} – маса атома; G – кількість елементарних комірок в об'ємі кристалу; ε_0 – діелектрична стала; e – заряд електрона; a_0 – постійна ґратки; N_{LO}, N_{TO} – число поздовжніх (LO) та поперечних (TO) фононів з частотою ω_{LO} і ω_{TO} відповідно; e_{14} – компонента п'єзоелектричного тензора; k_B – постійна Больцмана; c_{LO}, c_{TO} – відповідні швидкості звуку; a_B – радіус Бора; V – об'єм кристалу; m_{hh} – ефективна маса важких дірок; N_{ND}, N_{II} – концентрація нейтральних та іонізованих домішок відповідно; Z_i – кратність іонізації домішки; $E_{AK}, E_{НПО}$ – ефективні акустичний та оптичний потенціали деформації, запроваджені в роботах [15,16]; $\gamma_{PO}, \gamma_{PZ}, \gamma_{II}$ – підґоночні параметри, що визначають радіус дії близькодючого потенціалу ($R = \gamma a_0, 0 \leq \gamma_{PO}, \gamma_{PZ} \leq 0.86, 0 \leq \gamma_{II} \leq 1$).

Слід відзначити, що сильна степенева залежність підґоночних параметрів різко обмежує можливості вибору їх чисельних значень.

Для опису розсіяння важкої дірки на потенціалі неупорядкованості (НП) використовувалась ймовірність розсіяння, розрахована згідно роботи [17].

Окрім вищезгаданих механізмів розсіяння розглянемо розсіяння важкої дірки на потенціалі статичної деформації (СД). Згідно роботи [18] потенціал, викликаний полем деформації, має вид:

$$U(\mathbf{r}) = \frac{9b_0^3 e e_{14}}{\varepsilon_0} \frac{1}{r^2}, \quad (8)$$

де b_0 має розмірність довжини і відноситься до розміру дефекту. Зауважимо, що в (8) кутова залежність потенціалу знехтувана. Слідуючи принципу близькодії, припускаємо, що $b_0 = a_0$. Для обчислення матричного елемента переходу була використана плоскохвильова функція важкої дірки, нормована на об'єм кристалу:

$$\langle \mathbf{k}' | U(\mathbf{r}) | \mathbf{k} \rangle = \frac{9a_0^3 e e_{14}}{V \varepsilon_0} \frac{4\pi}{q} Si(qR), \quad (9)$$

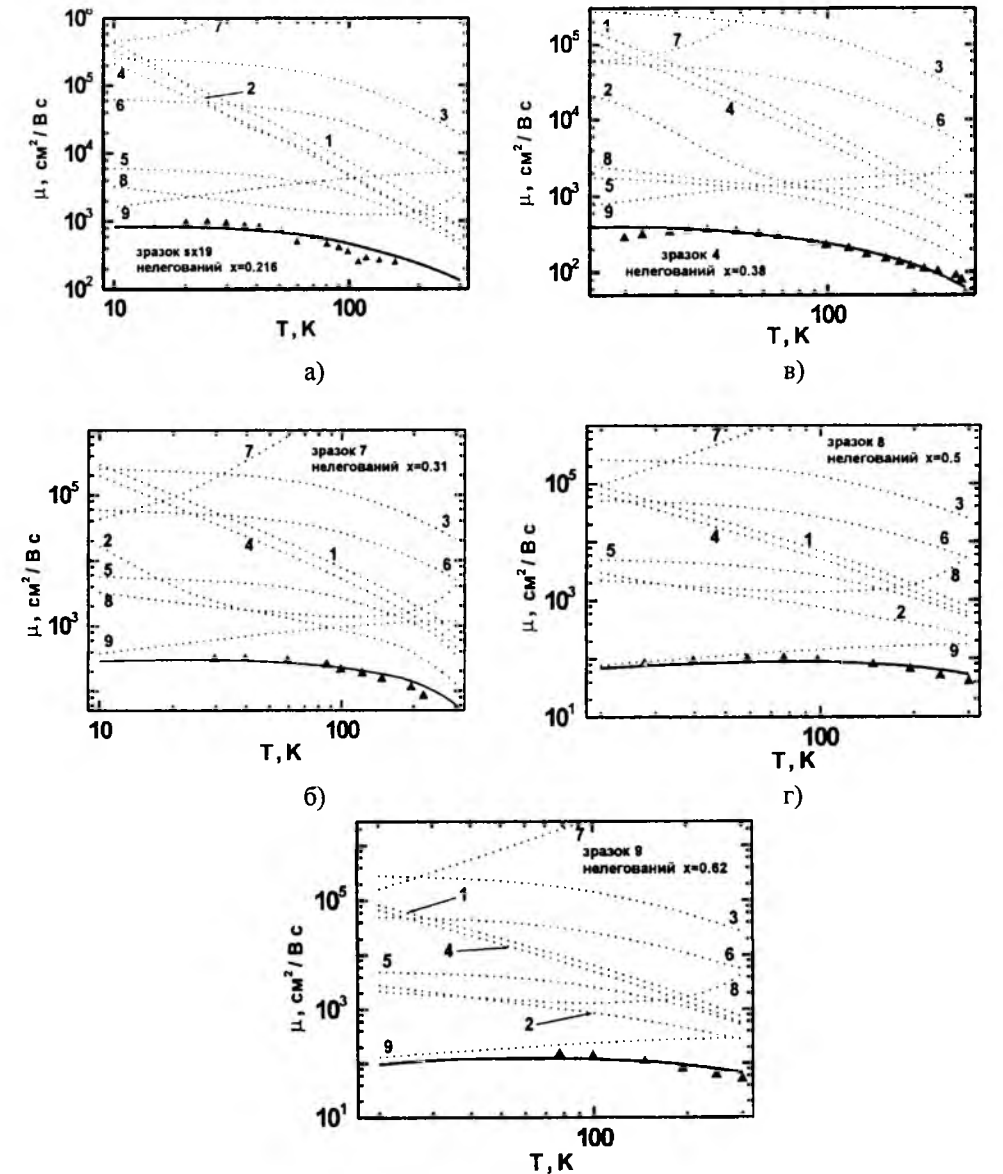


Рис. 1. Температурна залежність рухливості важких дірок в кристалах $Cd_xHg_{1-x}Te$. Суцільна крива – змішаний механізм розсіяння; 1,2,3,4,5,6,7,8,9 – відповідно АК-, НПО-, ПАК-, ПО-, ПОП-, НД-, НП-, СД- механізми розсіяння. Експеримент – [4,7].

де $q = |\mathbf{k}' - \mathbf{k}|$, $Si(x)$ – інтегральний синус. Розрахунок показує, що хвильовий вектор важкої дірки змінюється в межах $\theta - 10^9 m^{-1}$ при зміні енергії в межах $0-10 k_B T$ в інтервалі температур 4,2-300 К. Для $R \sim 10^{10} m$ це дає оцінку для величини $Si(x) = C \approx 0,1$. Тоді ймовірність переходу має вид:

$$W_{СД}(k, k') = \frac{2^3 3^4 \pi^3 C^2 a_0^6 e^2 e_{14}^2 N_{SS}}{V \varepsilon_0^2 \hbar} \frac{1}{q^2} \delta(\varepsilon' - \varepsilon), \quad (10)$$

де N_{SS} – концентрація центрів статичної деформації.

При використанні формалізму точного розв'язку стаціонарного рівняння Больцмана [19] в інтегралі по кутовій змінній θ з'являється логарифмічна розбіжність. Для уникнення цієї розбіжності інтеграла так, щоб узгодити теорію з експериментом, тобто, використаємо цей інтеграл як підґоночний

параметр:

$$\gamma_{SS} = \int_{\theta_0}^{\pi} \frac{\sin \theta}{1 - \cos \theta} d\theta, \quad (11)$$

де θ_0 – кут, що відповідає підґоночному параметру γ_{SS} .

Зауважимо, що аналогічний спосіб вибору нижньої границі інтеграла використовується і в методі Конуелла-Вайскопфа [20] при розгляді розсіяння на іонізованій домішці. Однак, отримані при цьому значення радіуса дії потенціалу є занадто великі (наприклад, для концентрації дефектів $\sim 10^{15} cm^{-3}$ величина $R \sim 160 a_0$).

Після цього отримуємо для цього механізму розсіяння величини $K_{\beta\alpha}^{nm}$, що фігурують у точному розв'язку рівняння Больцмана:

Таблиця 1

Параметри γ для різних механізмів розсіяння

x	γ_{PO}	γ_{II}	γ_{PZ}	$\gamma_{SS} N_{SS} \times 10^{-14} \text{ см}^{-3}$
0,216	0,4	1,0	0,3	0,459
0,31	0,4	1,0	0,3	2,25
0,38	0,45	1,0	0,3	1,2
0,50	0,4	1,0	0,3	15,0
0,62	0,4	1,0	0,3	9,0

$$K_{\beta\alpha}^{nm} = \frac{2V}{(2\pi)^3} \frac{2^3 3^3 \pi^2 a_0^6 C^2 \hbar e^2 e_4^2 N_{SS} z_{SS}}{\epsilon_0^2 k_B T} \delta_{\alpha\beta} \left(\frac{2m_{hh}}{\hbar^2} \right)^3 \int f_{op}(\epsilon) [1-f_{op}(\epsilon)] (-\epsilon - \epsilon_g) \epsilon^{n+m} d\epsilon, \quad (12)$$

де $f_{op}(\epsilon)$ – функція Фермі-Дірака важких дірок; $\delta_{\alpha\beta}$ – символ Крнекера, а початок відліку енергії знаходиться на дні зони провідності.

Відзначимо, що в (12) в якості підгоночного параметра фігурує добуток $\gamma_{SS} N_{SS}$.

III. Аналіз отриманих результатів

Порівняння теоретичних температурних залежностей рухливості важких дірок $\mu(T)$ проводилося з експериментальними даними, представленими в роботах [4,7] для зразків $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ з складом $x = 0,216$ (нелегований зразок sx19), $x = 0,31$ (нелегований зразок 7), $x = 0,38$ (нелегований зразок 4), $x = 0,5$ (нелегований зразок 8), $x = 0,62$ (нелегований зразок 9). При розрахунках використовувалися ті ж параметри матеріалу, що і в роботі [14]. Рівень Фермі визначався з рівняння електронейтральності: $p - n = N_A^- - N_D^+$, де $N_A^-; N_D^+$ – концентрації іонізованих акцепторів та донорів, а параметри дефектної структури (тобто, концентрація дефектів, енергія іонізації) вибиралися згідно робіт [4,10]. Теоретичні криві $\mu(T)$ представлені на рис. 1, a-d. Суцільні лінії представляють залежності, розраховані на основі близькодючих моделей в рамках точного розв'язку стаціонарного рівняння Больцмана. Отримані параметри розсіяння γ для різних механізмів розсіяння представлені в табл. 1. Як видно, теоретичні криві добре узгоджуються з експериментальними даними у всьому досліджуваному інтервалі температур. Для оцінки

ролі різних механізмів розсіяння на рис. 1, a-d представлені у вигляді точкових ліній відповідні залежності. Видно, що при низьких температурах ($T < 50 \text{ K}$) основним механізмом розсіяння є розсіяння на потенціалі статичної деформації. Розсіяння неупорядкованості та розсіяння на полярних оптичних фонах відіграє теж суттєву роль в цьому температурному інтервалі. При вищих температурах внесок розсіяння на іонізованих домішках стає також суттєвим. Решта механізмів розсіяння – розсіяння на акустичних, п'єзоакустичних, п'єзооптичних та неполярних оптичних фонах, розсіяння на нейтральних домішках – дають нехтувано малий внесок.

Порівняння двох конкуруючих підходів – близькодючих та далекодючих моделей розсіяння – показує, що обидва підходи дають однаково узгодження теорії та експерименту для важких дірок в $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ [10]. Однак, на думку автора, з двох конкуруючих моделей необхідно вибирати ту, вихідні дані якої не містять фізичних суперечностей. Підхід, оснований на принципі близькодії, повністю відповідає цій вимозі.

Висновок

На основі принципу близькодії розглянуто процеси розсіяння важких дірок на дефектах кристалічної ґратки в твердому розчині $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$. Встановлено добре узгодження теорії та експерименту у всьому дослідженому інтервалі температур.

[4] W. Scott, E.L. Stelzer, R.H. Hager. Electrical and far-infrared optical properties of p-type $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ // *J. Appl. Phys.*, **47**, pp. 1408-1414 (1976).

[5] Z. Dziuba, J. Wrobel. The mobility of electrons and holes in HgTe in the temperature range of intrinsic conduction // *Phys.Status Solidi (b)*, **100**, pp. 379-387 (1980).

[6] Z. Dziuba, K. Szlenk. Hole mobility in p-type HgTe // *J. Phys. Chem. Solids*, **45**, pp.97-103 (1984).

[7] M.C. Gold, D.A. Nelson. Variable magnetic field Hall effect measurements and analyses of high purity, Hg vacancy (p-type) HgCdTe // *J. Vac. Sci. Technol.*, **A4**, pp. 2040-2045 (1986).

[8] J.R. Meyer, F.J. Bartoli, C.A. Hoffman. Majority-carrier mobility in p-type $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ // *J. Vac. Sci. Technol.*, **A5**, pp. 3035-3039 (1987).

[9] P.S. Wijewamasuriya, M. Boukerche, J.P. Faurie. High-quality p-type HgCdTe grown by molecular beam epitaxy // *J. Appl. Phys.*, **67**, pp. 859-862 (1990).

[10] R.D.S. Yadava, A.K. Gupta, A.V.R. Warriar. Hole scattering mechanisms in $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ // *J. Electron. Mater.*, **23**, pp. 1359-1378 (1994).

[11] О.П. Малик, Я.С. Буджак. Розсіяння важких дірок в $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ ($x \approx 0.2$) при високій температурі // *УФЖ*, **39**, сс. 477-480 (1994).

[12] Yongsheng Gui, Biao Li, Guozhen Zheng, Yong Chang, Shanli Wang, Li He, Junhao Chu. Evaluation of densities and mobilities for heavy and light holes in p-type $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ molecular beam epitaxy films from magnetic-field-dependent Hall data // *J. Appl. Phys.*, **84**, pp. 4327-4331 (1998).

[13] В.В. Богобоящий. О механизмах рассеяния дырок в кристаллах p- $\text{Hg}_{0,8}\text{Cd}_{0,2}\text{Te}$ при низких температурах // *ФТП*, **36**, сс. 1418-1425 (2002).

[14] О.П. Малик. Electron scattering on the short-range potential in narrow gap $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ // *Mater. Sci. & Engineering B*, **129**, pp. 161-171 (2006).

[15] J.D. Wiley. Valence-band deformation potential for the III-V compounds // *Solid State Communs.*, **8**, pp. 1865-1868 (1970).

[16] J.D. Wiley, M. DiDomenico. Lattice mobility of holes in III-V compounds // *Phys. Rev.*, **B2**, pp. 427-433 (1970).

[17] J.D. Wiley. Mobility of holes in III-V compounds. Chap.2 in *Semiconductors and Semimetals*, V.10, Eds. R.K. Willardson, A.C. Beer, pp.91-174, Academic Press (1975).

[18] P.A. Fedders. Strain scattering of electrons in piezoelectric semiconductors // *J. Appl. Phys.*, **54**, pp.1804-1807 (1983).

[19] О.П. Малик. Construction of the exact solution of the stationary Boltzmann equation for the semiconductor with isotropic dispersion law // *WSEAS Trans. Math.*, **3**, pp. 354-357 (2004).

[20] E.M. Conwell, V.F. Weisskopf. Theory of impurity scattering in semiconductors // *Phys. Rev.*, **77**, pp.388-390 (1950).

O.P. Malyk

Heavy-Hole Scattering on the Short-Range Potential of the Crystal Defects in CdHgTe Solid Solution

Lviv Polytechnic National University, Semiconductor Electronics Department, Bandera Street 12, Lviv, 79013, Ukraine

Models of heavy-holes scattering on the short-range potential caused by interaction with polar and nonpolar optical phonons, piezoelectric and acoustic phonons, static strain, neutral and ionized impurities in $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ ($x \approx 0.21-0.62$) are proposed. The temperature dependences of heavy-hole mobility in temperature range 4.2-300 K are calculated.

Key words: cadmium-mercury-tellurium solid solution, charge carrier scattering

[1] V.I. Ivanov-Omskii, B.T. Kolomiets, A.A. Malkova, V.K. Ogorodnikov, K.I. Smekalova. Galvanomagnetic properties of mercury telluride // *Phys.Status Solidi*, **8**, pp. 613-619 (1965).

[2] T.S. Harman, J.M. Honig, P.J. Trent. Hall coefficient and transverse magneto- resistance in HgTe // *J. Phys. Chem. Solids.*, **28**, pp.1995-2000 (1967).

[3] C.R. Whitsett, D.A. Nelson. Lattice thermal conductivity in p-type HgTe // *Phys. Rev.*, **B5**, pp. 3125-3129 (1972).

Ю.М. Барабаш¹, М.А. Заболотний², М.П. Куліш², В.М.Харкянєн¹,
О.П. Дмитренко², О.С. Кобус²

Спектральна залежність квантового виходу фотогенерації в аморфних молекулярних напівпровідниках (АМН)

¹Інститут фізики НАН України, Україна, 03650 Київ-39, пр. Науки 46;

²Національний університет імені Тараса Шевченка, Україна, 01033, Київ-33, вул. Володимирська 64; E-mail: kobus_olena@ukr.net.

В роботі досліджуються залежності квантового виходу фотогенерації носіїв струму в аморфних молекулярних напівпровідниках. В експериментах для вимірювань спектральної чутливості використовуються зразки з тонких шарів карбазолмістких матеріалів, отриманих за допомогою поливу толуольних розчинів. Установлено зменшення величини квантового виходу фотогенерації при збільшенні довжини світлової хвилі. Запропонована феноменологічна модель процесу термалізації, що пояснює цю закономірність, яка заснована на припущенні ньютонівського характеру залежності швидкості енергетичних втрат нерівноважним електроном. В рамках моделі встановлено залежності довжини і часу термалізації від частоти збуджуючого світла, температури аморфних молекулярних напівпровідників (АМН) та параметра, що визначає швидкість втрати надлишкової енергії нерівноважним носієм електричного заряду.

Ключові слова: квантовий вихід фотогенерації, аморфні молекулярні напівпровідники, модель процесу термалізації, довжини і часу термалізації.

Стаття постула до редакції 25.03.2008; прийнята до друку 15.03.2009.

Вступ

Аморфні молекулярні напівпровідники (АМН) на основі сенсibilізованих фотопровідних полімерів мають фотопровідні властивості у видимому та близькому до інфрачервоного хвильових діапазонах [1]. Причиною цього є те, що молекули сенсibilізатора діють не лише як центри поглинання світла, але також як центри (або їх складові) фотогенерації носіїв заряду. Ці властивості АМН дають можливість використовувати їх для розвитку мікроелектронних і інформаційних систем [1]. Добре вивчені і широко використовуються АМН на основі полі-N-вінілкарбазолу (ПВК), полі-N-епоксипропілкарбазолу (ПЕПК), поліантрацелінгліциділового ефіру (ПАГЕ), полі-N-гліциділкарбазолу (ПГК), карбазолвмісного поліорганосилоксану (КСПО). Фоточутливість цих АМН обумовлена наявністю в них карбазольних ядер, що мають велику замкнену спряжену π – електронну систему, регулярністю їх структури і густиною упаковки. Відомо [1], що у ряді структур ПВК (ПЕПК) – ПГК – КСПО реалізується поступове збільшення відстані між карбазольними ядрами за рахунок зростання кількості атомів в ланках основного полімерного ланцюга, якими з'єднуються сусідні мономерні. Збільшення відстані між

карбазольними ядрами в полімерному ланцюзі сприяє зростанню його гнучкості і одночасно покращанню умов щодо утворення комплексу із переносом заряду (КПЗ). В АМН, утворених на основі ПГК і ПАГЕ, має місце аналогічна структура ланцюга, і змінюється лише вигляд донорного включення. Перехід від донорних ядер карбазолу до заміників із більш протяжною системою зв'язків зменшує енергію іонізації донора, отже приводить до розширення спектральної чутливості АМН.

В якості сенсibilізаторів звичайно використовуються сполуки 2,4,7 – тринітро флуорену (ТНФ), 2,4,5,7 – тетранітро флуорену (ТЕНФ), кислоти 2,4,7 –тринітро-9-дицианометилфлуорен-4-карбоксиліку (КТНФДЦМК), тетраціаноквінодиметану (ТЦНК); андециліка ефіру кислоти 2,7 – динітро (АЕКДДМФК), фулерени C₆₀ і C₇₀. Використання перерахованих АМН дозволяє синтезувати світлочутливі матеріали, область спектральної чутливості яких охоплює практично весь видимий діапазон.

Відомо [1,2], що для цього типу АМН процес фотогенерації складається з декількох етапів, із яких можна виділити два головних. Перший триває близько 10⁻¹¹-10⁻¹²с [3,4]. На протязі цього етапу після поглинання кванту світла формується нейтральний

екситоноподібний стан, який завдяки автоіонізації переходить в іон, тобто у «гарячу» пару носіїв заряду. Утворена «гаряча» пара втрачає надлишкову енергію завдяки непружній взаємодії із сусідніми атомами і протягом часу термалізації t_t розділяється на відстань термалізації r_t.

Процес термалізації можна вважати завершеним [4], коли надлишкова енергія нерівноважної пари носіїв заряду зменшується до такого значення ΔW, що взаємодія із оточенням стає пружним. Термалізація приводить до переходу більш рухомого носія заряду від фотогенеруючого центру до молекули карбазолу АМН, що завершується формуванням зв'язаної пари електрон-дірка, яка перебуває в тепловій рівновазі із навколишнім середовищем.

В подальшому розпочинається другий етап. На протязі цього етапу відбувається дисоціація пари електрон-дірка за рахунок процесу дифузійно – дрейфового руху носіїв заряду. Цей етап може бути задовільно описаний моделлю Онзагера [1,2,5], яка враховує можливість процесів тунелювання. Однак, модель Онзагера не придатна для опису першого етапу процесу генерації заряду в АМН, оскільки вона не може бути застосована для опису термодинамічно нерівноважних систем. Така багатоступеневість процесу фотогенерації носіїв електричного заряду в АМН створює значні труднощі при його експериментальному дослідженні, оскільки вимірюється лише результат реалізації всіх етапів (наприклад, квантовий вихід фотогенерації або люмінесценції). Водночас теоретичне дослідження дозволяє аналізувати кожний етап окремо і дає можливість передбачати зміни кінцевих параметрів процесу фотогенерації, обумовлених цими станами.

Метою даної роботи є експериментальне дослідження залежності довжини термалізації у карбазолмістких АМН від довжини хвилі збуджуючого світла і розробка адекватної моделі процесу термалізації носіїв заряду.

I. Експериментальне дослідження

Вільні носії електричного заряду в АМН утворюються після проходження ланцюгу окремих елементарних процесів, кожний з яких впливає на закономірності процесу фотогенерації. Вже відмічалось, що експериментально реєструється результат проходження всіх цих окремих елементарних процесів, кожний з яких визначається своїми параметрами (що обумовлюються характеристиками АМН) і тому по різному залежать від експериментальних умов.

При вивченні процесу фотогенерації носіїв електричного заряду в АМН особливий інтерес представляє залежність квантового виходу фотогенерації від довжини хвилі збуджуючого світла. Це пояснюється тим, що ця залежність в основному визначається лише термалізацією, а не всією сукупністю процесів, що визначають процес

фотогенерації.

Залежність квантового виходу фотогенерації η в антрацені і пентацені, а також в сполуках карбазолмістких сполуках досліджувалась в роботах [1,2,4,6,7]. В них було показано, що квантовий вихід фотогенерації носіїв заряду зростає при збільшенні частоти поглинаючого світла. Із одержаних експериментальних даних по вивченню фотопроектів в пентацені і при використанні моделі Онзагера для опису механізму дисоціації електронно – діркової пари було зроблено [2,6] висновок про зростання довжини термалізації носіїв заряду при збільшенні частоти збуджуючого світла. Такий висновок ілюструє рисунок, на якому представлено

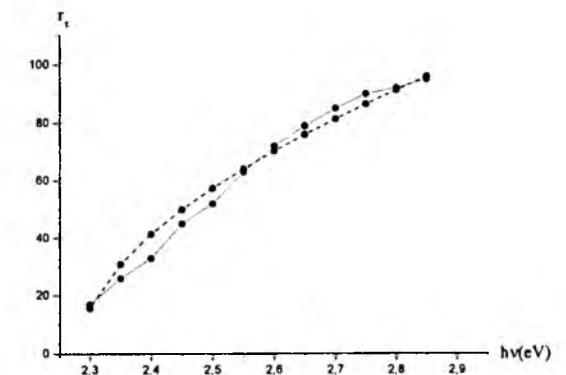


Рисунок. Експериментальна (суцільна) [6] та теоретична (розривна) криві залежності довжини термалізації в пентацені від енергії кванту збудження.

експериментальну криву одержану при використанні даних роботи [6]. В роботі [1] було показано, що в полімерних напівпровідниках в околі границі власного поглинання світла спектральна залежність квантового виходу фотогенерації носіїв заряду може бути описана наближеним співвідношенням

$$\eta(\hbar\omega) \approx C \cdot (\hbar\omega - E_G^{ad})^n, n \approx \frac{2}{5} \quad (1)$$

Тут величина C – деяка функція температури і напруженості електричного поля, E_G^{ad} – ширина адиабатичної енергетичної щілини. Відмітимо, що задовільної моделі яка б обґрунтовувала вираз (1) не існує.

В даній роботі були проведені додаткові дослідження залежності квантового виходу фотогенерації носіїв η(λ) для більш широкого числа АМН. В цих дослідженнях використовувалися зразки товщиною 1,4-1,5 мкм, одержані на скляній основі із електропровідним підшаром SnO₂ за допомогою поливу із толуольного розчину стандартним методом [9]. Поверхня зразка в коронному розряді була заряджена позитивними іонами. Поверхневий потенціал вимірювали динамічним зондовим методом. Спектральну чутливість S_λ визначали по 20% - ному спаду потенціалу вільної поверхні АМН під дією випромінювання інтенсивністю 0,1 мВт/см². Виміри проводили після зарядки вільної поверхні

Таблиця

Спектральна чутливість, коефіцієнт поглинання і квантовий вихід фотогенерації носіїв електричного заряду в різних АМН при двох довжинах хвиль випромінювання. Величина I_d – потенціал іонізації АМН, E_a – енергія спорідненості до електрона сенсibilізатора

ФП	Сенсibilізатор	К-сть сенсibilізатора	Sdv/v = 0.2 м ² /Дж		κ(λ), %		Зміна η при зменшенні λ від 700 до 550 нм	E _a
			ваг. %	λ = 700 нм	λ = 550 нм	λ = 700 нм		
ПВК Id=7,6 eV	ТНФ	3.0	0.16	3.0	20	60	> 6 разів	2.05
	ТЕНФ	5.0	1.2	8.0	40	75	> 3,4 рази	2.35
	ТНФДЦМ	3.0	3.0	6.0	60	85	> 1,5 рази	2.60
ПЕПК Id=7,6 eV	ТНФ	3.0	0.15	5.0	10	70	5.2 рази	2.05
	ТЕНФ	5.0	1.3	7.0	46	78	3.4 рази	2.35
	Ud-ДДФК	4.0	3.0	8.0	55	70	2.1 рази	2.45
	ТЕНФДЦМ	3.0	3.5	7.0	60	80	1.6 раз	2.6
ПАГЕ Id=7,4 eV	ТНФ	4.3	0.4	5.0	10	75	2 рази	2.05
	ТЕНФ	4	1.0	5.2	60	80	4 рази	2.35
	ТНФДЦМ	3.6	2.0	2.0	70	75	1 разів	2.60
	ТЦХДН	1.0	0.8	0.8	50	70	0.9 раз	2.70
ПГК Id=7,1 eV	ТНФ	4.0	1.1	2.3	27	31	2 рази	2.05

АМН до потенціалу 190 В. Спектри поглинання зразків визначали за допомогою спектрофотометра С – 26. Результати експериментів представлені в таблиці. В ній приведено результати дослідження спектральних залежностей S_λ (по рівню спаду 0,2 потенціалу ($Sdv/v = 0,2$)), коефіцієнт поглинання зразка $\kappa(\lambda)$, квантового виходу фотогенерації носіїв $\eta(\lambda)$ та енергії спорідненості до електрону E_a . Згідно з наведеними в таблиці результатами, залежність квантового виходу фотогенерації від λ (або енергії кванту світла W_ϕ) посилюється при зменшенні енергії спорідненості до електрону E_a сенсibilізатора. Такий характер залежності $\eta(\lambda)$ можна якісно зрозуміти, враховуючи, що початкову енергію гарячого електрону W_e (при нехтуванні вкладом поляризаційних ефектів) можна оцінити як $W_e = W_\phi - I_d + E_a + U$. (Тут I_d – енергія іонізації, U – потенціальна енергія гарячого електрону.) У цьому випадку відносна зміна $\Delta W_e/W_e$ при зміні W_ϕ визначається відношенням $\Delta W_\phi / (W_\phi - I_d + E_a + U)$, величина якого зростає при зменшенні E_a . Відмітимо, що якщо такий спрощений аналіз є справедливим то при використанні у якості акцептора фулерена C_{60} , для якого є характерне значення $E_a = 2,65$ eV, маємо одержати наноккомпозит квантовий вихід фотогенерації носіїв зарядів у якому в області поглинання майже не залежить від довжини хвилі світла.

II. Теоретична модель

Незважаючи на суттєві результати досягнуті при довготривалих дослідженнях процесу термалізації фотозбуджених носіїв електричних зарядів в АМН [1,2,6,7,10,11,12] (визначення порядку величин часу t_r та довжини термалізації r_r , співвідношень між загальними властивостями фононних спектрів та значеннями t_r , r_r , зв'язок між t_r та коефіцієнтом дифузії носіїв заряду тощо), закономірності процесу термалізації залишається нез'ясованими. Насамперед такий стан пояснюється тим, що процес термалізації є нерівноважним. Це приводить, наприклад, до того, що носій заряду під час термалізації не можливо характеризувати такими рівноважними параметрами як коефіцієнтом дифузії або рухливістю. Крім того при створенні моделей термалізації з використанням квантово-механічних характеристик виникають труднощі в дослідженнях відповідних гамільтоніанів внаслідок неповноти інформації про значення перерізів взаємодії.

В даній роботі запропонована феноменологічна модель процесу термалізації гарячих носіїв заряду, яка дозволяє описати залежність характеристик цього процесу від довжини хвилі збуджуючого світла та температури середовища. Модель заснована на припущенні, що надлишок енергії "гарячого" нерівноважного носія заряду зменшується завдяки її переходу до сусідніх молекул із швидкістю переходу, що залежить від різниці температур гарячих

електронів і оточення. Передбачається [6], що процес термалізації припиняється, коли енергія гарячих носіїв заряду зменшується до величини, коли стає неможливими процеси непружної взаємодії із оточенням. Це стає можливим, коли температура гарячих носіїв на малу величину ΔT перевищує температуру навколишнього середовища T_0 . Водночас припускається, що потенціальна енергія взаємодії гарячої частинки із оточенням в процесі термалізації не змінюється, а зовнішні поля відсутні або малі і тому не впливають на процес термалізації.

При такому розгляді надлишкова енергія нерівноважного носія заряду визначається його кінетичною енергією або температурою. Це положення дозволяє визначити швидкість переміщення нерівноважного електрона $v(t)$ наступним виразом:

$$v(t) = \sqrt{\frac{3k_b T(t)}{m}} \quad (2)$$

тут k_b – це стала Больцмана; m – маса (взагалі кажучи ефективна) нерівноважного носія заряду.

Використовуючи припущення, що рух носія заряду під час термалізації прямолінійний, довжина термалізації може бути визначена за допомогою співвідношення:

$$r_r = \int_0^{t_r} v(t) dt = \sqrt{\frac{3k_b}{m}} \cdot \int_0^{t_r} \sqrt{T(t)} dt \quad (3)$$

Процес втрати надлишкової енергії нерівноважним електроном визначається його взаємодією із фононами. Фононний спектр визначається структурою АМН і часто невідомий. В таких випадках може бути виправдано використання феноменологічних моделей [9,10], які дозволяють пояснити залежності, що спостерігаються на експерименті, а також отримати інформацію про мікропроцеси в АМН. Припустимо, що процес теплового переходу – ньютонівський, тобто коефіцієнт теплового переходу пропорційний різниці температур $(T(\bar{t}) - T_0)$. Тоді температурна кінетика нерівноважного носія заряду описується наступним рівнянням:

$$\frac{dT(t)}{dt} = -\frac{2\chi}{3k_b} (T(t) - T_0) \quad (4)$$

де χ – параметр, що визначає швидкість втрати надлишкової енергії нерівноважним гарячим електроном. Його величина, в загальному випадку, повинна залежати як від форми фононного спектру, так і від особливостей взаємодії нерівноважного електрона із молекулами зразка. Незважаючи на вказану залежність, при подальшому аналізі виберемо її константою.

(Звернемо увагу на те, що співвідношення (4) є частинним випадком більш загального виразу $\frac{dT(t)}{dt} = -\alpha \cdot (T(t) - T(0))$, де параметр α визначається структурою фононного спектру, а розмірний коефіцієнт α – визначає величину

теплогового потоку.

Початковою умовою розв'язку цього рівняння використаємо співвідношення, з якого витікає, що $T(0)$ визначається енергією $\hbar\omega$ поглинутого кванту світла і роботою A необхідною, щоб створити збуджений стан [2]. Параметр A має залежати від значень I_d , E_A та енергії поляризаційних перебудов.

$$T(0) = \frac{2}{3 \cdot k_b} \cdot (\hbar \cdot \omega - A). \quad (5)$$

Розв'язок рівняння (4) при початковій умові (5) має вигляд:

$$T(t) = T_0 \cdot (1 - \exp(-\frac{2\chi}{3k_b} t)) + \frac{2}{3k_b} \cdot (\hbar \cdot \omega - A) \cdot \exp(-\frac{2\chi}{3k_b} t) \quad (6)$$

Врахуємо, що:

$$T(t_r) = T_0 + \Delta T, \quad (7)$$

Використовуючи рівняння (6, 7) отримаємо вираз для часу термалізації t_r в наступному вигляді:

$$t_r = \frac{3k_b}{2\chi} \cdot \ln \left[\frac{1}{\Delta T} \left(\frac{2(\hbar \cdot \omega - A)}{3k_b} - T_0 \right) \right] \quad (8)$$

Із рівнянь (3) і (8) витікає, що радіус термалізації дорівнює:

$$r_r = \sqrt{\frac{2}{m} (\hbar \cdot \omega - A)} \cdot \frac{3 \cdot k_b}{\chi} \cdot \left[1 - \sqrt{\frac{\Delta T}{\frac{2}{3 \cdot k_b} (\hbar \cdot \omega - A) - T_0}} \right] \quad (9)$$

Відзначимо, що вирази (8) і (9) дозволяють знайти співвідношення між t_r і r_r незалежно від невідомого параметра χ :

$$r_r = \frac{2 \sqrt{\frac{2}{m} (\hbar \cdot \omega - A)}}{\ln \left(\frac{1}{\Delta T} \left(\frac{2(\hbar \cdot \omega - A)}{3 \cdot k_b} - T_0 \right) \right)} \cdot \left[1 - \sqrt{\frac{\Delta T}{\frac{2}{3 \cdot k_b} (\hbar \cdot \omega - A) - T_0}} \right] \cdot t_r \quad (10)$$

III. Обговорення результатів

При аналізі отриманих теоретичних результатів (вирази (8), (9) (10)) необхідно врахувати, що довжина термалізації не є величиною, яка безпосередньо вимірюється на експерименті. Значення r_r можна встановити, використовуючи інформацію про величину квантового виходу фотогенерації η при використанні моделі, яка описує процес дисоціації пари дірка – електрон. Так, при застосуванні традиційної моделі Онзагера інформацію про r_r можна отримати із даних, одержаних в роботах [6,11] за допомогою наступного співвідношення:

$$\eta(h\omega) = \frac{\Phi_0}{2\gamma \langle r_r \rangle} \exp \left[-\frac{r_c}{\langle r_r \rangle} \right] \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(r_c / \langle r_r \rangle)^m}{m!} \sum_{n=0}^{\infty} \left[1 - \exp(-2\gamma \langle r_r \rangle) \sum_{k=0}^{m+n} \frac{(2\gamma \langle r_r \rangle)^k}{k!} \right] \quad (11)$$

де Φ_0 – квантовий вихід первинного процесу автоіонізації, а r_c і γ відповідно рівні:

$$r_c = \frac{e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 k_b T}, \quad \gamma = \frac{eE}{2k_b T} \quad (12)$$

де ϵ – діелектрична проникність середовища, ϵ_0 – електрична стала, E – напруженість зовнішнього електричного поля.

Аналітичний аналіз залежності r_r як функції $\eta(h\omega)$, що впливає із співвідношення (11), складний, і описується в роботі [6]. Проведений в цій роботі чисельний аналіз показує, що за всіх інших рівних умов (температурі, напруженості електричного поля) більшому значенню квантового виходу відповідає більше значення початкової відстані між зарядами, що входять до складу близнюкової пари зарядів. Це означає, що експериментальне збільшення квантового виходу фотогенерації при зростанні частоти поглинаючого світла вказує на підвищення довжини термалізації носія електричного заряду r_r .

термалізації і квантового виходу фотогенерації носіїв електричного заряду і дає співвідношення між r_r і t_r , яке знаходиться в задовільній відповідності із експериментальними результатами.

Висновки

1. Проведені експериментальні дослідження квантового виходу фотогенерації носіїв електричного заряду η в ПБК, ПЕПК, ПАГЕ, ПГК, сенсібілізованих акцепторами електронів (ТНФ, ТЕНФ, Ud-ДДФК, ТЕНФДЦМ, ТЦХДН) показують істотну залежність квантового виходу фотогенерації від довжини хвилі збуджуючого світла, що вказує на значний внесок в процеси фотогенерації термалізації носіїв заряду.

2. Запропонована феноменологічна модель процесу термалізації носіїв заряду в органічних молекулярних напівпровідниках. Параметрами моделі є показник степені, який визначає залежність

швидкості "теплогового потоку гарячого носія заряду" від різниці температур гарячого носія заряду і оточення, а також коефіцієнт пропорційності, який від величини різниці температур вказує на значення теплового потоку. Запропонована модель має ряд припущень: а) процес термалізації є завершеним, коли надлишковий енергія нерівноважної пари носіїв заряду зменшується до такого значення, коли взаємодія із оточенням стає пружним; б) швидкість втрати надлишкової енергії гарячими носіями заряду пропорційна різниці температур нерівноважних носіїв заряду і навколишнього середовища.

3. Приведена модель термалізації при використанні моделі Онзагера (або її модифікацій) дозволяє якісно пояснити спектральну і температурну залежності квантового виходу фотогенерації носія заряду.

- [1] Е.Л. Александрова. Светочувствительные полимерные полупроводники // *Физика и техника полупроводников*, 38(10), сс.1153-1194 (2004).
- [2] М.В. Курик, Э.А. Силнньш. *Электронные состояния органических молекулярных кристаллов*. Зинатне, Рига. 329 с. (1988).
- [3] L.Valkunas, V.Gubinas, A.Undzenas. Charge separation and recombination in polymers and aggregates // *Proc. Int Conf. Electronic Processes in Organic Materials*, 22B, с. 54 (1998).
- [4] Yu. Barabash, V. Kharkyanen, M. Kulish, O. Dmitrenko, M. Zabolotny, E. Kobus, and N. Sokolov. Process of Thermalization of Charges Carriers in Organics Molecular Semiconductors. // *Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies*, 5(2), сс. 641-648 (2007).
- [5] М.А.Заболотный, А.Г.Загородный, Н.П.Боролина. Влияние тунелирования на образование носителей заряда в полимерных полупроводниках под воздействием электронного поля // *Физика твердого тела*, 33 (8), сс. 2345-2349(1991).
- [6] Э.А.Силиньш, В.А.Колесников, И.Я.Музиканте, Д.Р.Балодэ, А.К.Гайлис. О механизмах фотогенерации носителей заряда в органических молекулярных кристаллах // *Известия Академии Наук Латвийской ССР серия физических и технических наук*, (5), сс. 14-28 (1981).
- [7] E.L. Alexandrova. Spectral dependence quantum yield in complexes with carry a charge PVK–TNDZM // *Proc. conf. Silverlos and unusual photographic processes*, 1(1), сс. 95-96 (1984).
- [8] Yu.M. Barabash, M.A. Zabolotny, N.I. Sokolov. Photogeneration charge carriers in photosensitive organic semiconductors // *Semiconductors physics, quantum electronics and optoelectronics*, 2 (4), сс. 51-54 (1999).
- [9] Н.А. Давиденко, М.А. Заболотный, А.А. Ищенко. Влияние электрического поля на фотопроводимость и спектры электронного поглощения центров фотогенерации аморфных молекулярных полупроводников // *Химия высоких энергий*, 38(1), сс. 23(2004).
- [10] А.И. Назаров, В.В. Сергеев. Расчет квантового выхода неравновесных носителей в диэлектрике при действии ионизирующего излучения // *Журнал Технической Физики*, 67(6), сс.127-130 (1997).
- [11] М. Поуп, Ч. Свенберг. *Электронные процессы в органических кристаллах*. Т. 2. Мир, М. 462 с.(1985).
- [12] H. Sano, A. Mozumder. Model of thermalization of quasi – free electrons in high – mobility liquids and its relationship with electrons mobility // *J. Chem. Phys.*, 66 (2), p. 689-698 (1977).

Y.M. Barabash¹, M.A. Zabolotny², M.P. Kulish², V.M. Kharkyanen¹,
O.P. Dmitrenko², O.S. Kobus²**Spectral Dependence of Photogeneration Quantum Output in Amorphous Molecular Semiconductors (AMS)**¹*Inst. of Physics, N.A.S. of Ukraine, 03650, Kyiv-39, Prospekt Nauky 46, Ukraine;*²*T. Shevchenko Kyiv National University, Volodymyrska str. 64, 01033, Kyiv -33, Ukraine.*

Dependences of quantum output of photogeneration of current carrier in amorphous molecular semiconductors (AMS) are investigated in this work. Samples in the form of the thin layers of the carbazole-containing materials obtained by watering of toluene solutions are used in the experiments for measuring of spectral sensitivity. Decrease of magnitude of quantum output of photogeneration as increase of wavelength is founded. The phenomenological model of thermalization process, that explains this conformity, and which is based on supposition of newtonian character of dependence of power losses speed by a no equilibrium electron is proposed. In the framework of model the dependences of length and time of thermalization on the frequency of excitation light, temperature of amorphous molecular semiconductors (AMS) and parameter, that determines the speed of surplus energy loss by the no equilibrium carrier of electric charge, are founded.

Key words: quantum output of photogeneration, amorphous molecular semiconductors, model of thermalization process, length and time of thermalization.

УДК 538.915, 958; 537.874.72

ISSN 1729-4428

О.В. Деревянчук, Н.К. Крамар, В.М. Крамар

Прояви взаємодії з оптичними фононами у спектрах вищих екситонних станів іонних напівпровідників*Чернівецький національний університет ім. Юрія Федьковича, вул. Коцюбинського 12, м. Чернівці, 58000, Україна,
e-mail: kramar@itf.cv.ua*

Методами теорії функцій Гріна у наближенні діелектричного континууму для фононної системи та ефективних мас – для електронної досліджено вплив поздовжніх оптичних фононів на формування спектрів вищих екситонних станів іонних напівпровідників. Теоретичні розрахунки, виконані у моделі екситона Ваньє-Мотта для nS -станів ($n = 1, 2, 3$) ряду напівпровідникових сполук A_2B_6 і A_3B_5 дозволяють стверджувати, що взаємодія з оптичними поздовжніми поляризаційними фононами у області абсолютного нуля температур проявляється у довгохвильовому зміщенні смуг поглинання красних екситонів, що може бути причиною порушення їх серіальних закономірностей. На відміну від основної ($n = 1$), розширення вищих екситонних смуг внаслідок взаємодії з оптичними фононами виявилось неістотним.

Ключові слова: екситон, спектр поглинання, напівпровідник, екситон-фононна взаємодія.

Стаття поступила до редакції 12.01.2009; прийнята до друку 15.03.2009.

Вступ

Стрімкий розвиток мікро-, опто- і квантової електроніки, планарної та інтегральної оптики щільно пов'язаний з досягненнями напівпровідникового матеріалознавства, що дозволяють покращення характеристик існуючих і створення нових напівпровідникових приладів. Така можливість забезпечується поглибленим вивченням фізичних явищ і процесів у напівпровідникових кристалах. Одним із важливих інструментів досліджень такого типу є оптична і, зокрема, екситонна спектроскопія, оскільки у широкозонних напівпровідниках екситони виступають у якості високочутливого мікрозонда, за допомогою якого можливо одержати обширну інформацію про кристалічну і зонну структуру цих кристалів, стаціонарні стани теплових та електромагнітних збуджень, взаємодію, а також вплив на них різноманітних зовнішніх чинників [1].

Дослідженню екситонів та їх взаємодії з різноманітними фононними гілками у напівпровідникових кристалах A_2B_6 і A_3B_5 , які широко використовуються у напівпровідниковому приладобудуванні, присвячено велику кількість експериментальних і теоретичних робіт, неповний перелік яких наведений у [1-6]. Зокрема, побудовано теорії екситонних спектрів у іонних напівпровідниках, які досить детально і адекватно

описують формування і генезис екситонних спектрів при їх взаємодії з фононами [4, 5, 7, 8 – 12]. У цих дослідженнях обмежувалися, переважно, розглядом основного екситонного стану, тоді як у області довгохвильового края смуги фундаментального поглинання багатьох кристалів спостерігаються добре розділені спектральні лінії, походження яких приписується переходам у екситонні стани [2, 3, 13]. Енергії їх зазвичай визначаються значенням головного квантового числа n відповідно до формули.

$$E_n = E_g - \frac{R_{ex}}{n^2}, \quad (1)$$

де E_g – ширина забороненої зони; $R_{ex} = \frac{\mu^2 e^4}{2\hbar^2 \epsilon^2}$ –

енергія зв'язку екситона; $\mu = \frac{m_e m_h}{m_e + m_h}$ – приведені

маси електрона і дірки у напівпровіднику [7]. Проте, положення екситонних піків при часто виявляються зміщеними порівняно з визначеними за формулою (1), особливо у випадку $n = 1$. Причини таких зміщень пов'язуються з анізотропією зонного спектра, впливом поверхонь, деформаціями, відхиленнями від тривимірної моделі екситона у сильноанізотропних і шаруватих кристалах та ін.

Дослідженнями [14, 15] доведено можливість реалізації в області екситонних резонансів явища

оптичної бістабільності. Усі теоретичні викладки були виконані для випадку основної екситонної смуги поглинання, хоча передбачалася можливість реалізації цього явища також у області переходів у вищі екситонні стани. Матеріали, у яких реалізація оптичної бістабільності можлива, перспективні з точки зору створення на їх основі елементної бази різноманітних оптичних та оптоелектронних пристроїв – логічних елементів, перемикачів, обмежувачів, дискримінаторів, трансфазорів і т.п. [16]. Оскільки спектральні характеристики ліній переходів у вищі екситонні стани та їх перенормування екситон-фононою взаємодією теоретично не вивчалися, то дослідження форми смуги екситонного поглинання внаслідок переходів у такі стани виглядає актуальною задачею.

У цій роботі наводяться результати теоретичного дослідження спектральних характеристик форми смуги поглинання, пов'язаного з переходами у nS -екситонні стани ($n \geq 2$), виконаного на прикладі ряду напівпровідникових сполук A_2B_6 і A_3B_5 . Встановлено, що в області абсолютного нуля температур взаємодія з оптичними повздовжними поляризаційними фононами проявляється у довгохвильовому зміщенні смуг поглинання краєвих екситонів, що може бути причиною порушення їх серіальних закономірностей. На відміну від основної ($n=1$), розширення вищих екситонних смуг внаслідок взаємодії з оптичними фононами у досліджуваних кристалах виявилось неістотним.

I. Загальні положення теорії екситонних спектрів

Спектри оптичного поглинання на довгохвильовій межі фундаментальної смуги формуються взаємодією трьох систем квазічастинок – фотонів, екситонів та фононів. Стан кожної з них характеризується певними значеннями енергії – $\hbar\omega_{\bar{Q}}$, $\hbar\omega_{\bar{k}}$, $\hbar\Omega_{\bar{q}}$ та квазіімпульсу – \bar{Q} , \bar{k} , \bar{q} , відповідно. Гамільтоніан системи квазічастинок у представленні вторинного квантування може бути записаний у вигляді суми

$$\hat{H} = \hat{H}_{\text{rad}} + \hat{H}_{\text{ex}} + W, \quad (2)$$

до якої входять оператори енергії збуджуючої електромагнітної хвилі

$$\hat{H}_{\text{rad}} = \sum_{\bar{Q}} \hbar\omega_{\bar{Q}} c_{\bar{Q}}^+ c_{\bar{Q}},$$

кристалу, як системи взаємодіючих екситонів і фононів, в цілому

$$\hat{H}_{\text{ex}} = \hat{H}_{\text{ex}} + \hat{H}_{\text{ph}} + \hat{H}_{\text{int}} \equiv \hat{H}_0 + \hat{H}_{\text{int}}, \quad (3)$$

та вільних екситонів і фононів зокрема

$$\hat{H}_{\text{ex}} = \sum_{\bar{k}} \hbar\omega_{\bar{k}} a_{\bar{k}}^+ a_{\bar{k}}, \quad \hat{H}_{\text{ph}} = \sum_{\bar{q}} \hbar\Omega_{\bar{q}} (b_{\bar{q}}^+ b_{\bar{q}} + 1/2), \quad (4)$$

де $a_{\bar{k}}^+$, $b_{\bar{q}}^+$ і $c_{\bar{Q}}^+$ – оператори народження екситона, фонона та фотона у відповідному стані, а $a_{\bar{k}}$, $b_{\bar{q}}$ і

$c_{\bar{Q}}$ – оператори їх зникнення.

Останній доданок у (2) описує взаємодію екситона з полем поперечної електромагнітної хвилі [5], а останній у (3) – з фононами.

У напівпровідникових кристалах з великою діелектричною проникністю, до яких належить більшість напівпровідників, екситонні радіуси досить великі, що дозволяє розглядати екситон-фонону взаємодію в цих кристалах як незалежну взаємодію електронів і дірок з фононами. Тоді оператор екситон-фононової взаємодії набуває вигляду:

$$\hat{H}_{\text{int}} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{n,n',\bar{k},\bar{q},s} F_{nn's}(\bar{q}) a_{\bar{k}+\bar{q},n}^+ a_{\bar{k},n}^- (b_{\bar{q}s} + b_{-\bar{q}s}^+), \quad (5)$$

де

$$F_{nn's}(\bar{q}) = w_s^{(e)}(\bar{q}) I_{nn'}^{(e)}(\bar{q}) - w_s^{(h)}(\bar{q}) I_{nn'}^{(h)}(\bar{q}), \quad (6)$$

$$I_{nn'}^{(p)}(\bar{q}) = \iiint \varphi_n^*(\bar{r}) e^{i(\bar{q},\bar{r})} \varphi_{n'}(\bar{r}) d^3r, \quad (7)$$

$w_s^{(p)}(\bar{q})$ – функція, що характеризує зв'язок електрона ($p=e$) або дірки ($p=h$) з s -ою гілкою фононного спектра; $\bar{q}_e = m_h \bar{q} / m_{ex}$, $\bar{q}_h = m_e \bar{q} / m_{ex}$; m_e , m_h і $m_{ex} = m_e = m_h$ – маси, відповідно, електрона, дірки і екситона; n і s – індекси зони і гілки у, відповідно, електронному і фононному спектрах.

Вважаючи, що екситонні стани утворюються внаслідок прямих фотопереходів і використовуючи наближення слабого екситон-фононного зв'язку (ЕФЗ), частотну залежність коефіцієнта поглинання можна визначити з виразу

$$\alpha(\omega, \bar{k}) = \frac{2\pi |D_{\bar{k}}|^2 \Gamma(\omega, \bar{k})}{[\omega - \omega_{\bar{k}} - \Delta(\omega, \bar{k})]^2 + \Gamma^2(\omega, \bar{k})} = 2\pi |D_{\bar{k}}|^2 S(\omega, \bar{k}), \quad (8)$$

де $D_{\bar{k}}$ – матричний елемент дипольного моменту переходу, а $S(\omega, \bar{k})$ – функція форми екситонної смуги поглинання, яка визначається дійсною і уявною частинами масового оператора $M(\omega, \bar{k}) = \Delta(\omega, \bar{k}) - i\Gamma(\omega, \bar{k})$ функції Гріна екситонів [5].

Беручи до уваги слабкість ЕФЗ, можна обмежитись однофононним наближенням і розглядом лінійної за фононними операторами взаємодії. Тоді для досліджень низькотемпературних спектрів поглинання масовий оператор знаходиться у другому порядку теорії збурень як функція, залежна від частоти ω світла і квазіімпульсу екситона \bar{k} :

$$M(\omega, \bar{k}) = \frac{1}{N\hbar^2} \sum_{n,n',\bar{q},s} \frac{|F_{nn's}(\bar{k}, \bar{q})|^2}{\omega - \omega_{\bar{k}+\bar{q}} - \Omega_s(\bar{q}) + i\gamma}, \quad (9)$$

де γ – величина, що враховує повздовжню релаксацію екситонів [5].

II. Постановка задачі і досліджувана модель

Метою дослідження є встановлення ролі різних екситонних станів у формуванні оптичного спектра напівпровідника. Для цього розглянемо взаємодію повздовжніх оптичних фононів з першими трьома екситонними зонами, сформованими з nS -станів. Нехтуючи екситон-фононою взаємодією за участі станів з різних зон, оператор екситон-фононової взаємодії (5) подамо у вигляді:

$$\hat{H}_{\text{int}} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{n=1}^3 \sum_{\bar{k},\bar{q}} F_n(\bar{q}) a_{\bar{k}+\bar{q},n}^+ a_{\bar{k},n}^- (b_{\bar{q}} + b_{-\bar{q}}^+), \quad (10)$$

де

$$F_n(\bar{q}) = w^{(e)}(\bar{q}) I_n^{(e)}(\bar{q}) - w^{(h)}(\bar{q}) I_n^{(h)}(\bar{q}) \quad (11)$$

– функція зв'язку екситонів n -ої зони з оптичними фононами,

$$I_n^{(p)}(\bar{q}) = \iiint e^{i(\bar{q},\bar{r})} |\varphi_n(\bar{r})|^2 d^3r \quad (12)$$

– представлення Фур'є щільності розподілу електронів ($p=e$) та дірок ($p=h$) по стаціонарних станах. Використовуючи набір ортонормованих хвильових функцій водневоподібної системи у nS -станах ($n=1, 2, 3$) [17]

$$\varphi_1(\bar{r}) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_{ex}^3}} e^{-\frac{r}{a_{ex}}},$$

$$\varphi_2(\bar{r}) = \frac{1}{2\sqrt{2\pi a_{ex}^3}} \left(1 - \frac{r}{2a_{ex}}\right) e^{-\frac{r}{2a_{ex}}}, \quad (13)$$

$$\varphi_3(\bar{r}) = \frac{1}{3\sqrt{3\pi a_{ex}^3}} \left(1 - \frac{2r}{3a_{ex}} + \frac{2r^2}{27a_{ex}^2}\right) e^{-\frac{r}{3a_{ex}}}$$

отримуємо аналітичний вигляд функцій ЕФЗ (11).

Для цього використано розвинення Релея [92]

$$e^{i(\bar{q},\bar{r})} = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) i^l j_l(qr) P_l(\cos\theta_{qr}), \quad (14)$$

де $j_l(x)$ – сферичні функції Бесселя, $P(\cos\theta)$ – поліноми Лежандра l -го порядку, а θ_{qr} – кут між векторами \bar{q} і \bar{r} . Внаслідок сферичної симетрії хвильових функцій S -станів, ненульовий внесок у інтеграл (14) дадуть тільки доданки з $l=0$. Тоді, враховуючи, що

$$P_0(\cos\theta_{qr}) = 1, \quad j_0(qr) = \frac{\sin qr}{qr},$$

одержуємо

$$I_1^{(p)}(\bar{q}) = \frac{1}{\pi a_{ex}^3} \iiint e^{-\frac{2r}{a_{ex}}} \frac{\sin qr}{qr} r^2 \sin\theta dr d\theta d\varphi = \frac{4}{q a_{ex}^3} \int_0^{\infty} r \sin qr \cdot e^{-\frac{2r}{a_{ex}}} dr = \left[1 + \frac{1}{4} q^2 a_{ex}^2\right]^{-2}, \quad (15)$$

що збігається з виразом, наведеним у [5], та, аналогічно,

$$I_2^{(p)}(\bar{q}) = \frac{1 - 3q^2 a_{ex}^2 + 2q^4 a_{ex}^4}{(1 + q^2 a_{ex}^2)^4} \quad (16)$$

і

$$I_3^{(p)}(\bar{q}) = \frac{1 - \frac{28}{3} \left(\frac{3q_p a_{ex}}{2}\right)^2 + 24 \left(\frac{3q_p a_{ex}}{2}\right)^4}{\left[1 + \left(\frac{3q_p a_{ex}}{2}\right)^2\right]^6} + \frac{-16 \left(\frac{3q_p a_{ex}}{2}\right)^6 + 3 \left(\frac{3q_p a_{ex}}{2}\right)^8}{\left[1 + \left(\frac{3q_p a_{ex}}{2}\right)^2\right]^6}. \quad (17)$$

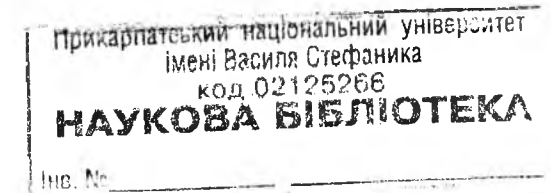
Розглядається взаємодія екситонного збудження кристалу з оптичною гілкою фононного спектру ($\Omega_{\bar{q}} = \Omega$), для якої

$$w^{(e)}(\bar{q}) = w^{(h)}(\bar{q}) = -\sqrt{\frac{2\pi \hbar e^2 \Omega}{V_0 \epsilon}} \cdot \frac{1}{q}, \quad (18)$$

де V_0 – об'єм елементарної комірки, а $\frac{1}{\epsilon} = \frac{1}{\epsilon_{\infty}} - \frac{1}{\epsilon_0}$ [5]. Тоді функції ЕФЗ набувають вигляду:

$$F_n(\bar{q}) = \sqrt{\frac{2\pi \hbar e^2 \Omega}{V_0 \epsilon}} \cdot \frac{1}{q} [I_n^{(h)}(\bar{q}) - I_n^{(e)}(\bar{q})]. \quad (19)$$

Аналіз дисперсійної залежності функцій ЕФЗ зручно виконати у безрозмірних змінних $y = qa/\pi$ (a – постійна ґратки) записавши:



$$F_n(y) = \sqrt{\frac{2\pi\hbar e^2 \Omega}{V_0 \epsilon}} \cdot \frac{a}{\pi y} [I_n^{(h)}(y) - I_n^{(e)}(y)] = \frac{\sqrt{f_0 \Omega}}{y} [I_n^{(h)}(y) - I_n^{(e)}(y)], \quad (20)$$

де $f_0 = \frac{4\hbar e^2 a^2}{V_0 \epsilon}$ – константа ЕФВ.

Надалі відлік енергії екситонного переходу до n -ої зони

$$\hbar\omega_{n\vec{k}} = E_g - \frac{R_{ex}}{n^2} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_{ex}}$$

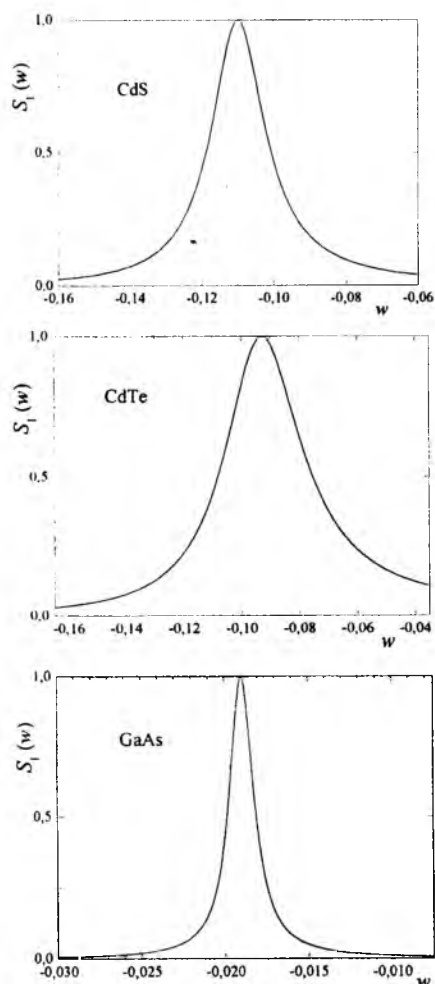


Рис. 1. Функція форми смуги поглинання основного екситонного переходу

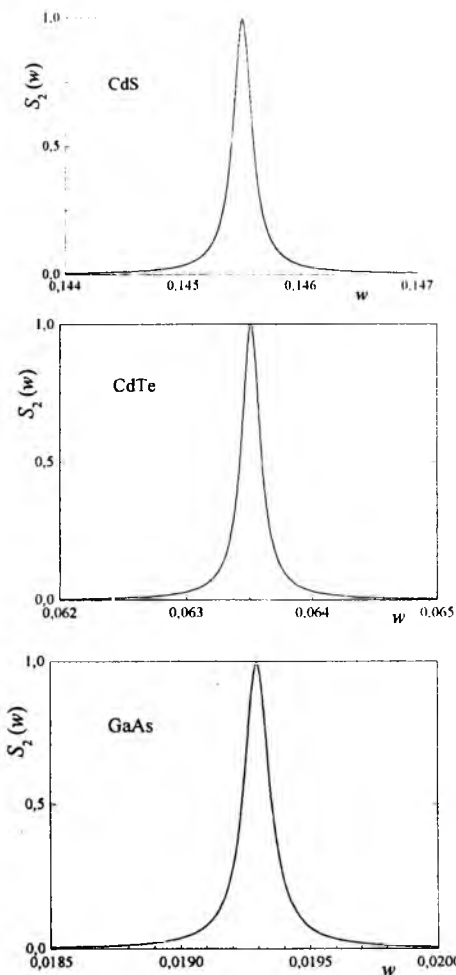


Рис. 2. Функція форми смуги поглинання екситонного переходу у 2S-стан

будемо проводити від найнижчого екситонного рівня $E_0 = E_g - R_{ex}$, так що

$$\hbar\omega_n(y) = E_0 + Ly^2 + R_{ex}(1 - 1/n^2), \quad (21)$$

де $L = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_{ex} a^2}$ – ширина екситонної зони. До того ж, усі енергетичні параметри зручно виразити у одиницях ширини екситонної зони L , ввести позначення $w = (\hbar\omega - E_0)/L$, перейти у масовому операторі (9) від суми за квазіімпульсом \vec{q} до інтегрування за змінною y . Тоді реальна і уявна частини масового оператора екситонів n -ої зони, що

взаємодіють з оптичним фононами, набувають вигляду

$$\Delta_n(w) = f_0 \Omega \int_0^1 \frac{i_n(y)}{y^2 - q_n^2(w)} dy,$$

$$\Gamma_n(w) = \pi f_0 \Omega \frac{i_n[q_n(w)]}{q_n(w)}, \quad (22)$$

де $i_n(y) = [I_n^{(h)}(y) - I_n^{(e)}(y)]^2$,

$q_n(w) = \Omega + w - R_{ex}(1 - 1/n^2)$, а інтеграл береться у розумінні головного значення.

За відомими значеннями дійсної і уявної частин масового оператора можна дослідити частотну залежність функції форми смуги поглинання, пов'язаного з екситонним переходом у n -й стан:

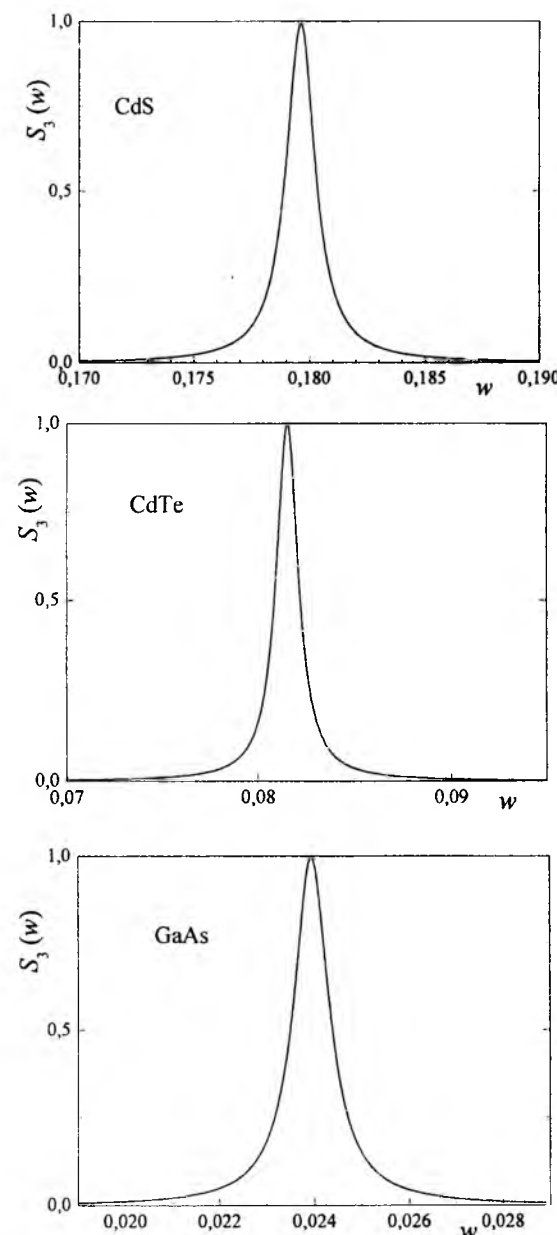


Рис. 3. Функція форми смуги поглинання екситонного переходу у 3S-стан

$$S_n(w) = \frac{\Gamma_n(w)}{[w - R_{ex}(1 - 1/n^2) - \Delta(w)]^2 + \Gamma^2(w)}. \quad (23)$$

III. Результати розрахунків

Конкретні розрахунки виконані на прикладі напівпровідникових сполук A_2B_6 та A_3B_5 з різною силою ЕФЗ (табл.1) свідчать про наявність довгохвильового зміщення смуг поглинання, пов'язаного з переходами як у основний, так і у вищі екситонні стани.

Смуги поглинання, що відповідають переходу в основний стан екситона у кристалах β -CdS, CdTe та GaAs, зміщені у довгохвильову область (рис. 1) приблизно на 14, 10 і 3 меВ, відповідно. Ці смуги дещо асиметричні – праве крило затягнуте у бік короткохвильового діапазону.

Переходи у стан 2S екситона у досліджуваних

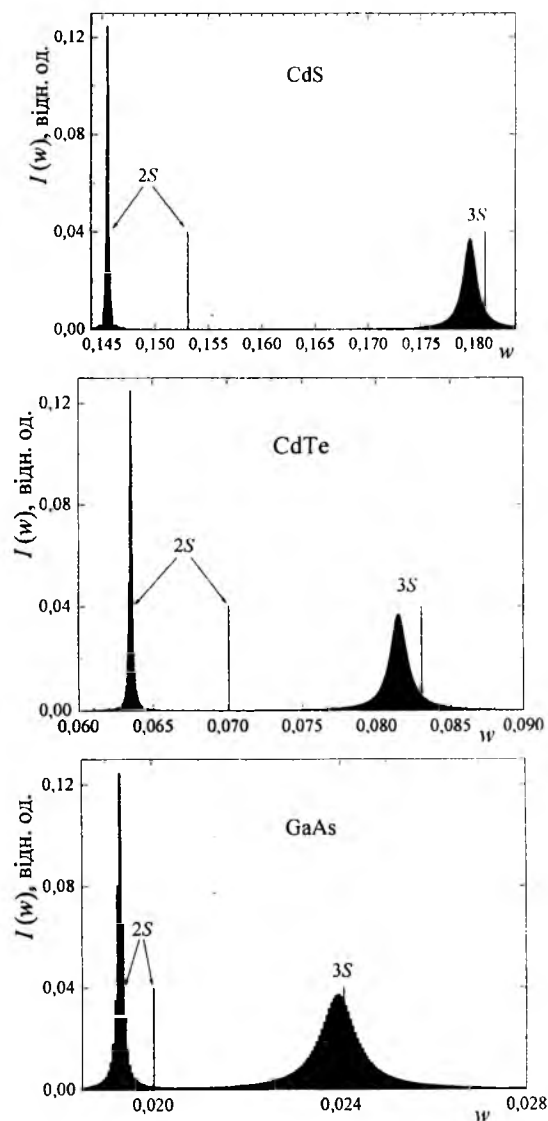


Рис. 4. Положення спектральних ліній переходів у вищі екситонні стани без (вертикальні відрізки) та з урахуванням екситон-фононної взаємодії

Таблиця 1

Фізичні параметри сполук: постійна ґратки a (Å), відносні діелектричні проникності ϵ_0 і ϵ_∞ , ефективні маси електрона і дірки $m_{e,h}$ (в одиницях маси вільного електрона m_0), енергії оптичних фононів Ω_L (меВ); ширина забороненої зони E_g (еВ), ширина зони L (еВ) та константа ЕФЗ f_0 .

Сполука	a_0	ϵ_0	ϵ_∞	m_e	m_h	Ω_L	E_g	L	f_0
β -CdS	5,818	9,10	5,50	0,20	0,70	57,20	2,5	0,125	0,903
CdTe	6,482	10,2	7,1	0,09	0,72	21	1,61	0,112	0,539
GaAs	5,653	13,18	10,89	0,067	0,62	36,25	1,424	0,174	0,148

кристалах характеризуються майже симетричними, змішеними у довгохвильову область приблизно на 0,9, 0,7 та 0,2 меВ, відповідно, смугами (рис. 2). Аналогічно і смуги, сформовані переходами у 3S-стан, симетричні, зміщені у той самий бік, тільки на значно меншу величину – 0,13, 0,08 та 0,03 меВ, відповідно (рис.3).

Вважаючи, що сила осцилятора екситонного переходу обернено пропорційна до n^3 [3], можна побудувати схематично спектр поглинання у області переходів у вищі екситонні стани (рис.4). Як видно з рис.4, для вказаного ряду кристалів, розміщених у порядку зменшення константи ЕФЗ f_0 (табл. 1), відповідно зменшуються величини зміщення і напівширини смуг. Проте в усіх сполуках спектральні смуги $n=2$ і $n=3$ вузькі, добре розділені у β -CdS і CdTe (на 4 і 2 меВ, відповідно). У GaAs відстань між цими смугами менша 1 меВ, а тому спостерігати їх окремо буде проблематично.

Різниця хвильових чисел $(k_2 - k_1)$ і $(k_3 - k_1)$ досліджуваних переходів, визначені на основі наведених розрахунків у вказаних кристалах, перевищують обчислені за формулою (1) у 1,67 і 1,60 (β -CdS); 2,23 і 2,10 (CdTe) та 1,88 і 1,78 (GaAs) раз, а їх відношення $(k_2 - k_1)/(k_3 - k_1)$ – у 1,04 (β -CdS) та 1,06 (CdTe, GaAs) рази. Цей факт свідчить про наявність незначного порушення серіальних закономірностей та відмінність ефективності екситон-фононної взаємодії у 1S-, 2S- і 3S-станах різних кристалів.

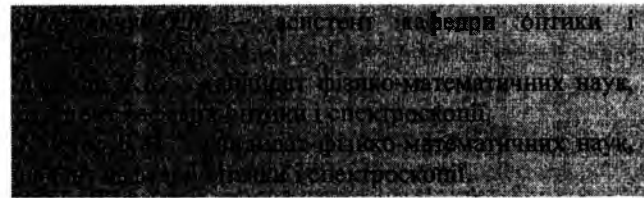
Висновки

На підставі результатів наведених розрахунків можна стверджувати наступне.

По-перше, причиною експериментально спостережуваного відхилення від серіальних закономірностей екситонних смуг поглинання може бути також екситон-фононна взаємодія, роль якої буде посилюватися при високих температурах.

По-друге, ефективність екситон-фононної взаємодії у 1S-, 2S- і 3S-станах різних кристалів різна, що пояснюється відмінностями залежності відповідних функцій ЕФЗ (19) від квазіімпульсу. Як наслідок, величина зміщення і розширення смуги визначаються не тільки значенням константи ЕФЗ f_0 , але й величинами енергії зв'язку екситона R_{ex} та ширини забороненої зони E_g .

По-третє, питання про можливість спостереження декількох екситонних смуг, а тому і створення умов для реалізації оптичної бістабільності на кожній з них, неоднозначне. За умови несуттєвості міжзонної екситон-фононної взаємодії при низьких температурах у кристалах з малими значеннями константи ЕФЗ екситонні смуги вищих станів вузькі, що ускладнює спостереження оптичної бістабільності [14].



- [1] *Экситоны*. Под ред. Э.И. Рашба, М.Д. Струджа, Наука, М. 616 с. (1985).
- [2] Е.Ф. Гросс. Экситон и его движение в кристаллической решетке // УФН, 76 (5), сс. 433-442 (1962).
- [3] Г. Фэн. Фотон-электронное взаимодействие в кристаллах в отсутствие внешних полей. Мир, М. 126 с. (1969).
- [4] С.А. Москаленко, М.И. Шмиглюк, Б.М. Чиник. О форме полос поглощения экситона Ванье-Мотта. Взаимодействие с оптическим фононом. В кн. *Экситонное поглощение света и кинетика экситонов в полупроводниках*, – РИО АН МССР, Кишинев. С. 3 – 27 (1968).
- [5] А.С. Давыдов. *Теория твердого тела*. Наука, М. 676 с. (1976).
- [6] М.С. Бродин, И.В. Блонский. *Экситонные процессы в слоистых кристаллах*. Наук. думка, Киев. 256 с. (1986).
- [7] R.J. Elliott. Intensity of Optical Absorption by Excitons // Phys. Rev., 108 (6), pp. 1384-1389 (1957).
- [8] А.Ф. Лубченко, В.М. Ницович, Н.В. Ткач. Дисперсия тензора диэлектрической проницаемости ионных кристаллов в экситонной области // ТМФ, 21 (3), сс. 415-423 (1974).
- [9] А.Ф. Лубченко, В.М. Ницович, Н.В. Ткач. Исследование спектральных характеристик новых кристаллов в экситонной области поглощения света // УФЖ, 20 (10), сс. 1695-1706 (1975).
- [10] Н.В. Ткач. О роли линейного и квадратичного взаимодействия экситонов с акустическими фононами в формировании экситонной полосы поглощения света // УФЖ, 24 (12), сс. 1785-1789 (1979).
- [11] Н.В. Ткач, В.М. Ницович, Я.М. Вороняк. Температурная зависимость положения экситонного пика в рамках расширенной модели экситон-фононной системы // УФЖ, 24 (1), сс. 58-73 (1979).
- [12] Б.М. Ницович. Электрон-фононное взаимодействие в слоистых полупроводниках // ФТТ, 28 (8), сс. 2424-2427 (1986).
- [13] М.В. Курик, А.И. Савчук, И.М. Раренко. О природе тонкой структуры поглощения GaSe // Оптика и спектроскопия, 24 (6), сс. 999-1001 (1968).
- [14] О.В. Крехивский, Б.М. Ницович, В.Д. Фаленчук. Теория оптической бистабильности в области экситонных резонансов. Препринт № 27, Институт физики АН УССР, Киев. 18 с. (1987).

- [15] В.М. Nitsovich, О.В. Krehivskii, G.M. Pestryakov. Exciton-phonon mechanism of optical bistability // Phys. stat. sol. (b), 150 (2), pp. 561-565 (1988).
- [16] Х. Гиббс. *Оптическая бистабильность*. Мир, М. 520 с. (1988).
- [17] Вакарчук І.О. *Квантова механіка*. – Львів: ЛДУ ім. І.Франка, 1998. – 616 с.

A.V. Derevyanchuk, N.K. Kramar, V.M. Kramar

Manifestations of the Optical Phonon Interaction in the Higher Excitonic States of Polar Semiconductors

Chernivtsi National University, 2 Kotsybinsky Str., Chernivtsi, 58012, Ukraine, e-mail: kramar@itf.cv.ua

In the approximation of dielectric continuum for phonons, and of the effective mass for electrons, the longitudinal optical phonons influence on the higher excitonic states spectra formation in polar semiconduction was carried out by Green's function method. The calculations were carried out in the framework of Vannier-Mott exciton model for the nS -states ($n = 1, 2, 3$) of the several of A_2B_6 and A_3B_5 semiconductors as the example. It was shown that interaction with the longitudinal optical phonons in the low temperature region manifests themselves in the longwave shift of the exciton absorption bands. This can be a reason of the breach of the serial regularities of exciton spectrum. Unlike the main ($n = 1$), the expansion high-state excitation bands in consequence of interaction with the optical phonons turned out to be unessential.

Key words: exciton, absorption spectrum, semiconductor, exciton-phonon interaction.

Д.М. Заячук¹, В.І. Микитюк², Є.О. Полигач³, В.Є. Слинько⁴, О.Г. Хандожко²,
В.В. Шлемкевич²

Домішки рідкісноземельних елементів Gd та Eu в кристалах телуриду свинцю: поведінка і вплив на властивості

¹Національний університет "Львівська політехніка", Львів, Україна

²Чернівецький національний університет ім. Ю. Федьковича, Чернівці, Україна

³Федеральний технологічний інститут ETH Zürich, Швейцарія

⁴Чернівецьке відділення ІППМ НАН України, Чернівці, Україна, zayachuk@polynet.lviv.ua

В температурному інтервалі 77-300 К досліджено температурні залежності коефіцієнта Холла, рухливості вільних носіїв заряду, магнітної сприйнятливості, а також кутові залежності спектрів ЕПР за кімнатної температури кристалів PbTe:Gd і PbTe:Eu. Показано, що легування Європієм не змінює типу провідності кристалів PbTe, тоді як легування гадолінієм може приводити до інверсії типу провідності з діркового на електронний. Показано, що спектри ЕПР іонів домішок Gd³⁺ і Eu²⁺ в легованих кристалах PbTe суттєво відрізняються. Визначено параметри спінового гамільтоніана іонів Gd³⁺ в PbTe:Gd. Встановлено, що в процесі вирощування легованих Gd і Eu кристалів телуриду свинцю в них можуть виникати комплекси на основі оксидів рідкісноземельних елементів.

Ключові слова: PbTe, Європій, гадоліній, рідкісноземельні елементи, домішки, ЕПР, магнітна сприйнятливість, ефект Холла, рухливість.

Стаття поступила до редакції 07.07.2008; прийнята до друку 15.03.2009.

Вступ

Домішки рідкісноземельних елементів (РЗЕ) давно і успішно використовуються для управління властивостями напівпровідників, зокрема напівпровідників A^{IV}B^{VI}. На сьогодні накопичено чималий фактичний матеріал про поведінку в напівпровідниках A^{IV}B^{VI} і вплив на їхні властивості домішок таких РЗЕ як Gd [1-3], Eu [4,5], Ce, Nd [6] Yb [6,7], Pr [8], Sm [9]. Однак до остаточного вирішення питання щодо особливостей цієї поведінки, її причин і наслідків ще далеко. У даному дослідженні ми продовжуємо системні вивчення поведінки домішок РЗЕ в кристалах телуриду свинцю й акцентуємо увагу на двох із них – гадолінії і Європії.

Gd і Eu як легуючі домішки в кристалах PbTe вибрані для дослідження з таких міркувань. Гадоліній у більшості своїх хімічних сполук знаходиться у зарядовому стані Gd³⁺, віддаючи на хімічні зв'язки 5d¹ і 6s² валентні електрони. В Європії на зовнішній електронній оболонці знаходяться 6s² валентні електрони, тому він переважно створює хімічні сполуки, в яких іони Європії знаходяться у зарядовому стані Eu²⁺ [10]. Основним станом іонів свинцю в PbTe є стан Pb²⁺ [11]. Тому домішки Gd і Eu повинні по різному

впливати на властивості кристалів PbTe в процесі їхнього легування і знання особливостей цього впливу є важливими як в науковому, так і в прикладному аспектах. Крім того, тривалентний іон Gd³⁺ і двовалентний Eu²⁺ знаходяться у S-стані, який є дуже зручним для детектування магнітоактивних центрів методом ЕПР за будь-яких температур.

Відповідно до завдань дослідження в роботі розглядаються й аналізуються такі питання: вплив домішок Gd і Eu на гальваномагнітні параметри і характеристики легованих кристалів, електронний парамагнітний резонанс (ЕПР) Gd і Eu і їх магнітна сприйнятливості (МС) в легованих кристалічних зразках телуриду свинцю.

I. Зразки і методика експериментальних досліджень

Монокристали PbTe вирощували з розплаву методом Бріджмена з шихти високочистих свинцю і телуру і легували домішками РЗЕ Gd і Eu в процесі росту. Концентрацію легуючої домішки Gd в шихті для росту кристалів змінювали в межах від 3·10¹⁸ до 2·10²⁰ см⁻³, Європії – від 1·10¹⁹ до 1·10²⁰ см⁻³.

Ефект Холла і рухливість носіїв заряду досліджували в інтервалі температур 77-360 К на

зразках у формі прямокутних паралелепіпедів типових розмірів 1×1×8 мм³, виготовлених із різних ділянок легованих зливків.

Спектри ЕПР досліджували у Х діапазоні в режимі неперервного опромінення зразка. З метою підвищення чутливості використовували типову техніку модуляції магнітного поля для запису першої похідної сигналу резонансного поглинання.

МС зразків досліджували стандартним методом Фарадея.

II. Експериментальні результати

Нелеговані кристали PbTe, вирощені з розплаву методом Бріджмена, завжди володіють дірковою провідністю. Виняток може становити невелика ділянка кінцевої частини зливку, провідність якої може бути електронною [12]. Тип провідності легованих домішками РЗЕ кристалів PbTe залежав від типу домішки і її концентрації N в шихті. У випадку гадолінію за низьких значень N_{Gd}, менших за 5·10¹⁹ см⁻³, можна було отримати леговані зразки як діркової, так електронної провідності. За вищих концентрацій домішки в шихті леговані зразки PbTe:Gd завжди мали електронну провідність. На відміну від кристалів PbTe:Gd, леговані кристали PbTe:Eu у всьому інтервалі використаних концентрацій домішки Eu мали діркову провідність і типову для нелегованих кристалів PbTe концентрацію дірок порядку (2÷3)·10¹⁸ см⁻³. Кінцеві частини всіх зливків довжиною щонайменше декілька міліметрів мали електронну провідність і концентрацію електронів порядку 1·10¹⁸ см⁻³ і менше. Декілька типових температурних залежностей коефіцієнта Холла зразків, виготовлених із легованих зливків, а також, для порівняння, одного

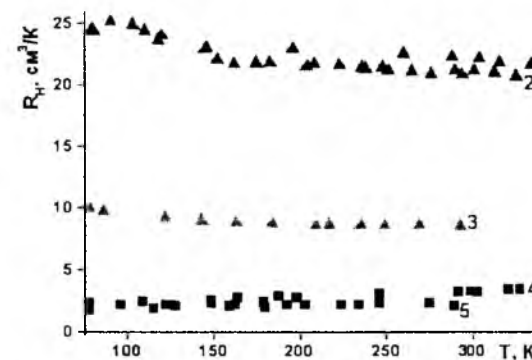


Рис. 1. Температурна залежність модуля коефіцієнта Холла для зразків електронної (1-3) і діркової (4, 5) провідності. Зразки (1-3) виготовлені з кінцевої частини зливків PbTe (1), PbTe:Eu (2) і PbTe:Gd (3). Зразки (4, 5) виготовлені зі зливків PbTe:Eu, вирощених з шихти з вихідною концентрацією домішки Eu 1·10¹⁹ (4) і 1·10²⁰ см⁻³ (5).

нелегованого зразка PbTe, подані на рис. 1.

На рис. 2 показана температурна залежність рухливості вільних носіїв заряду для тих же зразків.

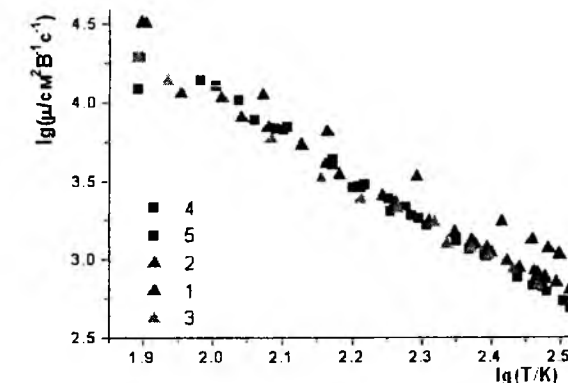


Рис. 2. Температурна залежність рухливості електронів і дірок у зразках, виготовлених із різних кристалів PbTe. Позначення ті самі, що на рис. 1

Як видно, в усьому температурному інтервалі як для легованих, так і для нелегованих кристалів вона добре описується степеневу залежністю $\mu \sim T^\beta$, де $\beta = 2,5 \pm 0,1$. Це свідчить про те, що легування домішками РЗЕ не веде до появи додаткових центрів розсіювання, ефективних у досліджуваній області температур.

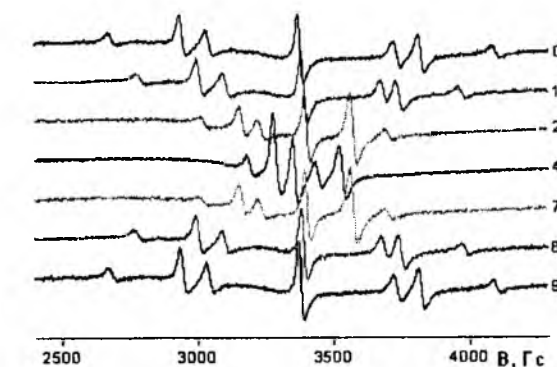


Рис. 3. Спектр ЕПР кристалу PbTe:Gd за кімнатної температури. Частота високочастотного електромагнітного поля 9,4 ГГц. Справа від кривих – значення кута між напрямком магнітного поля і кристалографічною віссю [100].

Типові спектри ЕПР іонів гадолінію і Європії у вирощених кристалах PbTe:Gd і PbTe:Eu за кімнатної температури показані на рис. 3 і 4. Як видно, ці спектри принципово різні. Для PbTe:Gd спектр ЕПР має яскраво виражену тонку структуру з семи ліній, характерну для іонів Gd³⁺ в кубічному оточенні, положення яких на шкалі магнітного поля залежить від кута між напрямком цього поля і кристалографічними осями кристала. Для зразка PbTe:Eu ми спостерігали спектри ЕПР у вигляді слабо виражених широких ліній, які зовсім не нагадують спектр іонів Eu²⁺ у кубічному оточенні.

Температурні залежності МС в інтервалі температур 78-300 К для кількох із досліджених зразків PbTe:Gd і PbTe:Eu з різною реальною концентрацією домішок показані на рис. 5. Як можна

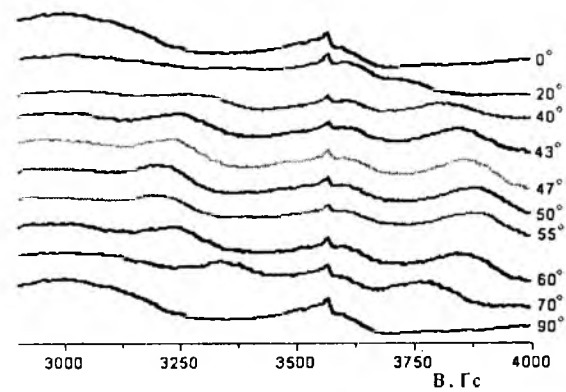


Рис. 4. Спектр ЕПР кристалу PbTe:Eu за кімнатної температури. Частота електромагнітного поля 10 ГГц. Пік на кривих – мітка ДФПГ. Справа від кривих – значення кута між напрямком магнітного поля і кристалографічною віссю [100].

бачити, не залежно від концентрації легуючої домішки гадолінію чи європію, вони є типовими для випадку, коли магнітоактивні елементи в досліджуваній області температур перебувають у парамагнітному стані.

III. Обговорення результатів

Розглянемо спочатку кінетичні властивості досліджуваних зразків. Діркова провідність кристалів PbTe:Eu є цілком природною, оскільки домінуючі зарядові стани іонів європію і свинцю у вузлах кристалічної ґратки PbTe, якого європій заміщає, співпадають – Eu^{2+} і Pb^{2+} відповідно. Очевидно, що електронна провідність кристалів PbTe:Gd зумовлена тим, що Gd на своїй зовнішній оболонці має три слабо зв'язаних електрони $5d^1$ і $6s^2$. Але абсолютна подібність температурної поведінки коефіцієнта Холла легованих гадолінієм і нелегованих кристалів p-PbTe змушує робити висновок, що електронна провідність кристалів PbTe:Gd спричинена не домішкою Gd як донора, а власними дефектами кристалічної ґратки PbTe, якими можуть бути вакансії халькогену або міжвузлові атоми металу [11,13]. Це узгоджується з результатами наших попередніх досліджень [14,15]. Значна кількість власних точкових дефектів донорного типу в кристалах PbTe:Gd може бути зумовлена тим, що для переведення іона гадолінію зі стану Gd^{2+} , притаманного для іонів металу в PbTe, в стан Gd^{3+} , який притаманний гадолінію, відповідно до моделі, запропонованої в [15], необхідна участь донорного центру типу вакансії телуру, яка могла би прийняти на себе зайвий електрон гадолінію.

Звернемося тепер до спектрів ЕПР. З характеру цих спектрів для кристалів PbTe:Gd, наведених на рис. 3, випливає наявність у них центрів Gd^{3+} , оскільки спектри виявляють тонку структуру з семи ліній, типовою для іонів Gd^{3+} ($S = 7/2$) в кристалічному полі кубічної симетрії. Кутова залежність положення ліній тонкої структури іонів Gd^{3+} в кристалах

PbTe:Gd при обертанні магнітного поля в кристалографічній площині (001) показана на рис. 6.

Положення ліній тонкої структури спектра ЕПР в магнітному полі \mathbf{B} задається спіновим гамільтоніаном (СГ) [16]:

$$H = g\mu_B BS + f_4 (b_4^0 O_4^0 + b_4^4 O_4^4) + f_6 (b_6^0 O_6^0 + b_6^4 O_6^4), \quad (1)$$

де S – спін, g – фактор Ланде, μ_B – магнетон Бора, b – параметри розщеплення в нульовому полі, O та f – спінові оператори у представленні Стівенса та

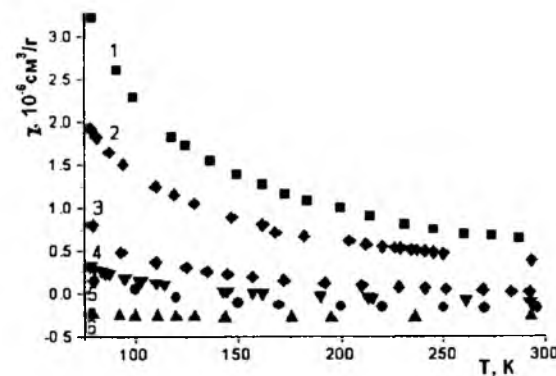


Рис. 5. Температурна залежність МС монокристалічних зразків PbTe:Eu (1, 3, 5) і PbTe:Gd (2, 4, 6) з різною концентрацією домішок.

відповідні нормуючі множники. Підганяючи положення ліній тонкої структури розрахунковими кутовими залежностями, можна визначити параметри СГ. Для обробки кутових залежностей ліній тонкої структури іонів Gd^{3+} використовували програму SIM [17]. Значення параметрів СГ, які уточнюють наші попередні дані [18] і за яких розрахунок найкраще відтворює експеримент (рис. 6), наведено в табл.

Отримані значення параметрів спінового гамільтоніана не тільки прекрасно описують положення ліній тонкої структури, а й дозволяють дуже добре відтворити їхню форму й інтенсивність. Це підтверджує порівняння експериментальних і розрахункових спектрів, отриманих з допомогою

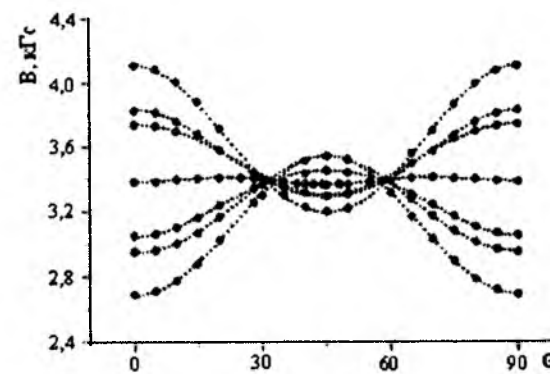


Рис. 6. Кутова залежність ліній тонкої структури спектрів ЕПР іонів Gd^{3+} в кристалах PbTe:Gd при обертанні магнітного поля в кристалографічній площині (001): точки – експеримент, штрихові лінії – розрахункові криві.

програми SIM, наведені на рис. 7 для двох орієнтацій магнітного поля вздовж осі і вздовж діагоналі основи елементарної комірки PbTe.

Щодо спектрів ЕПР кристалів PbTe:Eu, на даний момент важко дати їхнє однозначне пояснення. Ми явно не спостерігали тонкої структури з семи ліній, яка відповідає іонам Eu^{2+} ($S = 7/2$) в кристалічному полі кубічної симетрії і яка спостерігалася, наприклад, у кристалах $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Se}$ [4]. Можна припустити, що в даному разі ми маємо справу не з одиночними центрами європію, а з їхніми

$$U = \frac{C_{11}}{2}(e_x^2 + e_y^2 + e_z^2) + \frac{C_{22}}{2}(e_x^2 + e_y^2 + e_z^2) + C_{12}(e_x e_y + e_y e_x + e_x e_z), \quad (2)$$

де C_{ij} – модулі пружності, e_{kl} – компоненти тензора деформації. При зближенні іонів Eu і утворенні ними пар в ґратці PbTe:Eu поля пружних деформацій, що створюються домішками, починають перекриватися. Це, природно, призведе до зростання локальних

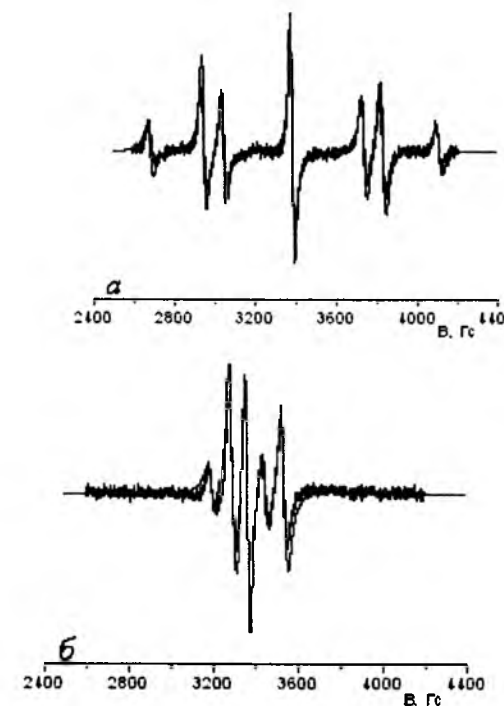


Рис. 7. Спектри ЕПР кристалу PbTe:Gd за температури 293 К. Чорні лінії – експеримент, червоні – розрахунок з використанням параметрів СГ, наведених в табл. а) $\mathbf{B} \parallel [100]$; б) $\mathbf{B} \parallel [110]$.

деформацій і у відповідності до (2) – до зростання густини енергії пружної деформації. Однак при цьому буде зменшуватися сумарний об'єм області кристалу V , що зазнає деформації. Внаслідок цього питома енергія пружної деформації ґратки, що приходиться на один атом пари $U_1 = UV/2$, може

об'єднаннями, наприклад, парами. Виникнення пар Eu^{2+} у PbTe:Eu виглядає досить імовірним з точки зору деформаційних ефектів.

Іони Eu, заміщаючи Pb, спричиняють локальні стискання ґратки PbTe, оскільки іонний радіус Eu^{2+} (0,92 Å) значно менший за такий для Pb^{2+} (1,26 Å). Такі стискання ведуть до зростання енергії пружної деформації ґратки. Формування пар іонів Eu могло би зменшити цю енергію. Дійсно. Густина пружної енергії U кубічного кристала можна записати у вигляді [17]:

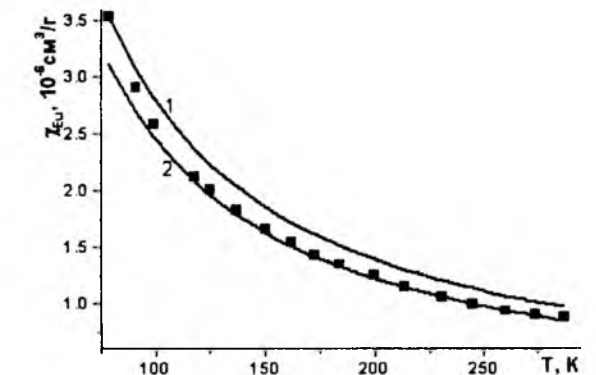


Рис. 8. Температурна залежність МС європію в зразку PbTe:Eu, виготовленому з початкової частини зливку, вирощеного з шихти з концентрацією домішки $1 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$: символи – експериментальні результати; суцільні лінії – криві, розраховані відповідно до закону Кюрі (3) і підігнані підбором параметра C до експериментальних даних за найнижчої (1) і найвищої (2) з досліджених температур.

виявитися меншою за таку, що приходиться на один атом невагомодіючих домішок у кристалі.

Іони Gd^{3+} також мають значно менший іонний радіус, ніж іони Pb^{2+} і, відповідно, всі застереження щодо деформаційних ефектів залишаються в силі і для них. Але у випадку гадолінію формування пар іонів Gd^{3+} у кристалічній ґратці PbTe:Gd неможливе, оскільки ці іони електрично заряджені відносно підґратки свинцю, в яку вони входять, а отже між ними існує електростатичне відштовхування, що утримує їх на віддалі один від одного.

Розглянемо нарешті МС кристалів. Експериментальна МС легованих зразків, наведена на рис. 5, є сумою різних складових – МС легуючих домішок, кристалічної ґратки, дефектів структури і вільних носіїв заряду. Виділена з неї МС домішок РЗЕ для найбільш цікавих зразків показана на рис. 8 і 9. Цікавими у даному разі були зразки, виготовлені з початкової і кінцевої частин зливків PbTe:Eu і PbTe:Gd, оскільки вони допускали аргументований

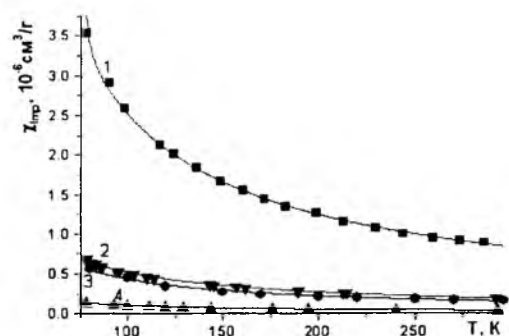


Рис. 9. Температурна залежність МС магнітоактивних домішок у *PbTe:Eu* (1, 3) і *PbTe:Gd* (2, 4). Зразки 1 і 2 виготовлені з початкової, 3 і 4 – кінцевої частин легованих зливків, вирощених з шихти з номінальним вмістом легуючої домішки $1 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ (*PbTe:Eu*) і $5,3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ (*PbTe:Gd*): символи – експериментальні результати; суцільні лінії – розрахункові залежності. Пояснення в тексті.

порівняльний аналіз.

На рис. 8 показана експериментальна залежність $\chi_{Eu}(T)$ у порівнянні з теоретичними, розрахованими згідно з законом Кюрі для парамагнетиків:

$$\chi_m = \frac{C}{T} \quad (3)$$

Як можна бачити, розрахункові криві суттєво розходяться з експериментальною залежністю $\chi_{Eu}(T)$, особливо в області низьких температур. Це наводить на думку, що в досліджуваних зразках, окрім парамагнітних центрів Eu, існують додатково магнітоактивні скупчення на основі Eu, які в дослідженій області температур перебувають у парамагнітному стані, але за температур порядку температури кипіння рідкого азоту чи нижче зазнають феромагнітного впорядкування. У такому разі їхня МС за температур, вищих від температури феромагнітного впорядкування, описуватиметься законом Кюрі – Вейса [10, 18]:

$$\chi_m = \frac{C'}{T - T_p} \quad (4)$$

де T_p – парамагнітна температура Кюрі, і в інтервалі найнижчих з досліджених нами температур буде зі зміною температури змінюватися набагато швидше, ніж парамагнітна сприйнятливості (3).

Скупченнями, які могли би зазнавати при охолодженні феромагнітного впорядкування, можуть бути комплекси на основі EuO. Оксид європію є

феромагнетиком з $T_p = 76 \text{ K}$ [10]. Якщо вважати, що в кристалах *PbTe:Eu* існують одночасно два різних типи іонів Eu – іони, впроваджені в кристалічну матрицю *PbTe*, а також іони як складові скупчень на основі EuO, то їхня сумарна парамагнітна сприйнятливості в області високих температур матиме вигляд:

$$\chi_m = \frac{C}{T} + \frac{C'}{T - T_p} \quad (5)$$

Порівняння експериментальних даних з результатами розрахунку за формулою (5) показано на рис. 9. Як можна бачити, експериментальна залежність $\chi_{Eu}(T)$ зразка, що аналізується (крива 1), дуже добре відтворюється розрахунковою згідно з формулою (5) зі значенням $T_p = 76 \text{ K}$, якщо $C = 2,45 \cdot 10^{-4}$, а $C' = 1,3 \cdot 10^{-6} \text{ K} \cdot \text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$. Якщо вважати, що і в матрицю *PbTe*, і у включення на основі EuO європій входить в зарядовому стані Eu^{2+} , то це відповідає концентрації домішки в зразку $1,55 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$. Водночас для зразка, виготовленого з кінцевої частини зливка *PbTe:Eu*, залежність $\chi_{Eu}(T)$, розрахована за формулою (5), добре відтворює експеримент за умови, що $C = 4,3 \cdot 10^{-5} \text{ K} \cdot \text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$, а $C' = 0$. Це відповідає концентрації парамагнітних центрів Eu $2,7 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ і відсутності будь-яких його комплексів.

Так само як залежність $\chi_{Eu}(T)$, аналогічна залежність для іонів гадолінію в зразках *PbTe:Gd* $\chi_{Gd}(T)$ добре описується формулою (5) у припущенні, що в загальному випадку в таких зразках поряд з ізольованими центрами гадолінію в кристалічній матриці *PbTe* існують скупчення на основі оксиду Gd_2O_3 , який є антиферомагнетиком з парамагнітною температурою Кюрі $T_p = -17 \text{ K}$ [10]. Це підтверджує співставлення експериментальних і розрахункових результатів для двох зразків, виготовлених з початкової і кінцевої частини зливку *PbTe:Gd*, показане на рис. 9. Для першого зразка розрахунок дуже добре відтворює експеримент за $T_p = -17 \text{ K}$, якщо $C = 2,8 \cdot 10^{-5}$, а $C' = 2,72 \cdot 10^{-5} \text{ K} \cdot \text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$, для другого – за умови, що $C = 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ K} \cdot \text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$, а $C' = 0$. В припущенні, що і в матрицю *PbTe*, і у включення на основі Gd_2O_3 гадоліній входить в зарядовому стані Gd^{3+} це відповідає сумарній концентрації домішки в першому зразку $3,5 \cdot 10^{19}$, в другому – $6,3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, причому жодних комплексів за участі гадолінію в ньому не фіксується, як для аналогічного зразка *PbTe:Eu*.

Отримані результати можна пояснити наступним чином. Відомо, що домішки РЗЕ при вирощуванні кристалів $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ з розплаву методом Бріджмена

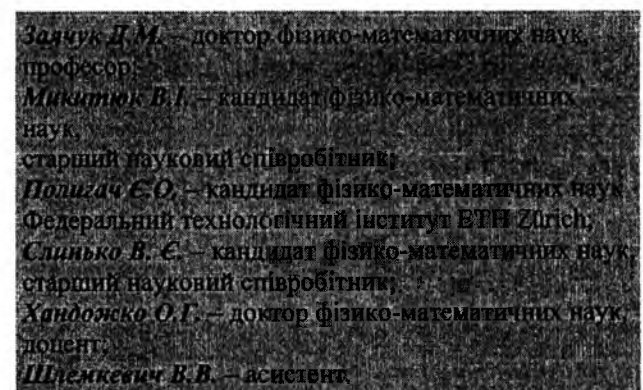
концентруються головним чином у початковій частині легованого зливку [1]. З іншого боку, РЗЕ є добрими гетерами різних домішок, зокрема і кисню [19]. Тому імовірність виникнення включень на основі оксидів гадолінію і європію в початкових областях легованих зливків *PbTe:Eu* і *PbTe:Gd* є досить високою і зменшується у напрямку до кінця зливку, що і пояснює отримані дані.

На завершення зазначимо, що якщо детальний аналіз спектрів ЕПР підтвердить припущення про те, що іони європію в *PbTe:Eu* утворюють пари, виникне потреба відповідного уточнення для розрахунку χ_{Eu} . Але таке уточнення не змінить принципового висновку, що в кристалах *PbTe*, легованих домішками РЗЕ, останні можуть утворювати щонайменше два різні види магнітоактивних центрів: домішок, що розподіляються в кристалічній матриці *PbTe*, і складових комплексів, що містять оксиди РЗЕ.

Висновки

Введення домішки гадолінію в *PbTe* дозволяє отримувати леговані кристали як n-, так р-типу провідності, в той час як аналогічне легування телуриду свинцю європієм веде до формування кристалів *PbTe:Eu* тільки р-типу провідності. За невисокої концентрації домішки гадолінію спектри ЕПР кристалів *PbTe:Gd* виявляють тонку структуру з

семи ліній, типову для іонів Gd^{3+} ($S = 7/2$) в кристалічному полі кубічної симетрії. Це означає, що іони Gd^{3+} в *PbTe:Gd* формують одиночні центри. Аналогічна тонка структури спектрів ЕПР іонів Eu^{2+} в легованих кристалах *PbTe:Eu* не спостерігається. Це може означати, що при легуванні телуриду свинцю європієм іони Eu^{2+} мають схильність входити в його кристалічну матрицю не одиночними центрами, а щонайменше парами. Температурні залежності магнітної сприйнятливості кристалів *PbTe:Eu* і *PbTe:Gd* показують, що домішки Eu і Gd, крім магнітоактивних центрів, розподілених у вузлах кристалічної матриці *PbTe*, утворюють також магнітоактивні центри, що є складовими комплексів, які містять оксиди РЗЕ.



Таблиця

Параметри спінового гамільтоніана іонів Gd^{3+} в кристалах *PbTe:Gd*

T, K	b_4^0 , MHz	b_4^4 , MHz	b_6^0 , MHz	b_6^4 , MHz	g	Примітка
293	-99.88	-493.13	2.27	-40.04	1.987	
293	-95.5	-477.5	2.00	-42.0	1.991	[18]

- [1] D.M. Zayachuk, E.L. Matulenis, V.I. Mikityuk // *J. Cryst. Growth*, **121**, pp. 235-239 (1992).
- [2] M. Gorska, J.R. Anderson, C. Wolters, A. Lusakowski, T. Story, and Z. Golacki // *Phys. Rev.*, **B 64**, 115210 (2001)
- [3] D. Zayachuk, Ye. Polyhach, E. Slynko, O. Khandozhko, C. Rudowicz // *Spectrochimica Acta, Part A* **60**, pp. 1247-1256 (2004).
- [4] S. Isber, S. Charar, C. Fau, V. Mathet, M. Averous, and Z. Golacki // *Phys. Rev.*, **B 52**, pp. 1678-1682 (1995).
- [5] M. Gorska, A. Lusakowski, A. Jedrzejczak, Z. Golacki, and R.R. Galazka // *Phys. Rev.*, **B 73**, p. 125201 (2006).
- [6] V. Jovovic, S.J. Thiagarajan, J. West, J.P. Heremans, T. Story, Z. Golacki, W. Paszkowicz, and V. Osinniy // *J. Appl. Phys.*, **102**, 043707 (2007).
- [7] B. Brodowska, I. Kuryliszyn-Kudelska, M. Arciszewska, K. Dybko, V. Domukhovski, W. Dobrowolski, V.E. Slynko, E.I. Slynko, V.K. Dugaev // *Materials Science – Poland*, **26**, pp. 927-932 (2008).
- [8] K. Nouneh, I.V. Kityk, R. Viennois, S. Benet, K.J. Plucinski, S. Charar, Z. Golacki, and S. Paschen // *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **38**, pp. 965-973 (2005).
- [9] M.M. Ibrahim, S.A. Saleh, E.M.M. Ibrahim, A.M. Abdel Hakeem // *J. Alloys and Compounds*, **452**, pp. 200-204.(2008).
- [10] К. Тейлор, М. Дарби. *Физика редкоземельных соединений*, Мир, М. (1974).
- [11] G. Nimtz and B. Schlicht. *Narrow-gap semiconductors*. p.1. Springer-Verlag, Berlin, (1985).
- [12] Д.М. Заячук, В.И. Микитюк, В.А. Шендеровский // Доклады АН УССР, Сер. А. Физ.-мат. и техн. науки, (8), pp. 59-62 (1990).
- [13] Д.М. Заячук, В.А. Шендеровський // УФЖ, 36, сс. 1692-1713 (1991).
- [14] Д.М. Заячук, О.А. Добрянский // ФТП, 32, сс. 1331-1333 (1998).
- [15] D.M. Zayachuk, V.I. Kempnyk, W. Bednarski, S. Waplak // *JMMM*, **191**, pp. 207-210 (1991).
- [16] C. Rudowicz, Q. Jian // *Computers and Chemistry*, **26**, pp. 149-157 (2002).
- [17] C.J.H. Jacobsen, E. Pedersen, J. Villadsen, and H. Weihe // *Inorg. Chem.*, **32**, pp. 1216-1221 (1993).
- [18] D. Zayachuk, Ye. Polyhach, E. Slynko, O. Khandozhko, C. Rudowicz // *Physica B*, **322**, 270-275 (2002).
- [19] Ч. Киттель. *Введение в физику твердого тела*. Наука, М. (1978).
- [20] С.В. Вонсовский. *Магнетизм*, Наука, М. (1971).
- [21] В.Ф. Мастеров // ФТП, 27, сс.1435-1452.(1993).

D.M. Zayachuk¹, V.I. Mikityuk², Ye.O. Polyhach³, V.E. Slynko⁴,
O.G. Khandozhko², V.V. Shlemkevych²**The Impurities of Gd and Eu Rare Earth Elements in Telluride Lead Crystals: Behavior and the Effect on Properties**¹Lviv Polytechnic National University, Lviv, Ukraine
²Yuriy Fedkovych Chernivtsy National University, Chernivtsy, Ukraine
³Federal Institute of Technology ETH Zürich, Switzerland
⁴Chernivtsy Department of IMSP NAS Ukraine, Chernivtsy, Ukraine

The temperature dependences of Hall coefficient, free carrier mobility, magnetic susceptibility in the temperature region 77-300 K as well as the angle dependences of EPR spectra under room temperature in PbTe:Gd and PbTe:Eu crystals are investigated. It is shown that doping with europium do not change conductivity type of PbTe crystals whereas doping with gadolinium can lead to inversion of conductivity type from hole to electron. It is shown that EPR spectra of Gd³⁺ and Eu²⁺ impurity ions in PbTe doped crystals to differ. Spin Hamiltonian parameters of Gd³⁺ ions in PbTe:Gd are determined.

It is established that the complexes on a base of REE oxides can arise during growth of PbTe crystals doped with Gd and Eu.

PACS: 77.22

ISSN 1729-4428

С.С. Новосад, Б.М. Калівошка

Термо- і фотостимульовані процеси поляризації та деполяризації в кристалах CdI₂:AuЛьвівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Драгоманова, 50, Львів, 79005, Україна, e-mail: novosadss@rambler.ru

Конденсаторним методом з ізольованими контактами досліджено електретні властивості кристала CdI₂:Au, вирощеного методом Бріджмена–Стокбаргера. Виявлено, що при охолодженні зразків в темноті від 295 до 90 К в полі температурного градієнта в CdI₂:Au утворюється термоградієнтний електретний стан (ТГЕС). Поляризований при охолодженні кристал характеризується fotocутливістю в прикрайовій, домішковій та інфрачервоній (ІЧ) областях спектра. Фоточутливість зразків у ІЧ - області при температурі 90 К пов'язується з фототермічною іонізацією центрів F- та F'-типу. Зроблено припущення, що донорно-акцепторні (ДА) пари {(Au⁺_{Cd})⁻-Cd_i⁺} зумовлюють максимум струму термостимульованої деполяризації (ТСД) термоелектретного стану (ТЕС) в області 268 К. У процесі оптичного опромінення в CdI₂:Au виникає фотолізний електретний стан (ФТЕС), пов'язаний із фотодисоціацією світлочутливих дипольних центрів {(Au⁺_{Cd})⁻-Cd_i⁺} і просторовим рознесенням та локалізацією фотогенерованих носіїв заряду. Після іонізації іонів Г фотодірки локалізуються на іонах галоїда біля центрів (Au⁺_{Cd})⁻, утворюючи дипольні центри {(Au⁺_{Cd})⁻-Г⁰}, відповідальні за максимум струму ТСД ТЕС при 250 К, а електрони захоплюються центрами Cd_i⁺ з утворенням Cd_i⁰ і колоїдних металічних частинок. Максимум при 290 К на кривій струму ТСД, зумовлений сумісною дією електричних полів ФТЕС і ТГЕС, пов'язується з центрами Cd_i⁰. Запропоновано механізми поляризації і деполяризації та типи основних фото- і термостимульованих хімічних реакцій в CdI₂:Au.

Ключові слова: кристал, CdI₂, поляризація, фотоліз, електретний стан, дипольні центри.

Стаття поступила до редакції 15.07.2008; прийнята до друку 15.03.2009.

Вступ

У попередніх роботах [1-4] повідомлялось, що у процесі одностороннього охолодження в темноті від 295 до 90 К при наявності градієнта температури, напрямленого вздовж кристалографічної осі C₆, як чисті, так і активовані домішками Cu і Ag кристали йодистого кадмію поляризуються, і в них формується термоградієнтний електретний стан (ТГЕС). При 90 К такий електретний стан руйнується шляхом опромінення зразків світлом з області максимумів fotocутливості. У процесі опромінення інтегральним світлом ксенонової лампи при кімнатній температурі в CdI₂, CdI₂:Ag і CdI₂:Cu формується фотолізний (або фотохромний) електретний стан (ФТЕС). В [5] вперше повідомлялось про спектральні характеристики електретних станів, виявлених в CdI₂:Au. У даній роботі продовжено дослідження впливу домішки золота на термо- і фотостимульовані перетворення асоціатів власних та домішкових дефектів, на формування і руйнування електретних станів у кристалах CdI₂.

I. Експериментальна частина

Кристал CdI₂:Au був вирощений методом Бріджмена–Стокбаргера із солі CdI₂ кваліфікації „чда”, додатково очищеної комплексним методом [6]. Концентрація легуючої домішки металічного Au в шихті становила 0,5 мас. %. Зразки виготовлялись методом сколювання по площинах спайності у вигляді пластин розміром ~ 10x10x1 мм³. Спектри поглинання досліджувались при кімнатній температурі (295 К) на спектрофотометрі «Specord M-40». При дослідженні електретних властивостей зразки CdI₂:Au розміщувались між ізольованими контактами вимірювального конденсатора. Використання блокуючих електродів виключало можливість інжекції носіїв заряду з електродів. Методика формування та вимірювання ТГЕС в CdI₂:Au була аналогічною до описаної у роботах [1,2]. Виміри проводились у металічному кріостаті в умовах вакууму ~10⁻⁴ Торр. Охолодження CdI₂:Au від 295 до 90 К з градієнтом температури по товщині зразка, напрямленим вздовж кристалографічної осі C₆, здійснювалось нерівномірно зі швидкістю 0,3-0,5 К/с. Враховуючи результати роботи [7], можна

вважати, що при такому охолодженні між плоскими поверхнями зразка виникає різниця температур 10-25 К. Нагрівання кристалів відбувалось зі швидкістю $\approx 0,1$ К/с. Світло скеровувалося паралельно до кристалографічної осі С6. Вектор напруженості зовнішнього електричного поля ($\sim 2 \cdot 10^3$ В/см) під час утворення термоелектретного стану (ТЕС) був паралельним до напрямку поширення світла. Як джерело оптичного збудження використовували ксенонову лампу ДКсЕл-1000. Спектри фотодеполяризації (ФД) вимірювали при постійному числі квантів збуджуючого світла для різних довжин хвиль в діапазоні 300-550 нм. У більш довгохвильовій області (до 1800 нм) виміри проводились при постійній ширині щілин монохроматора 0,02-0,03 мм. Для виявлення впливу неконтрольованих підсвіток в області максимальної fotocутливості на результати дослідження спектри фотодеполяризації ТгЕС знімали як зі сторони довгих хвиль ($\lambda \downarrow$), так і в напрямку зростання довжини хвилі ($\lambda \uparrow$). Опромінення кристалів з метою створення ФтЕС відбувалось при температурі 295 К інтегральним світлом від ксенонової лампи ДКсЕл-1000 в атмосфері повітря протягом 15 хв. Струми поляризації і деполізації в діапазоні 10-11-10-13 А реєструвались за допомогою електронного вольтметра ВК2-16 з еталонним опором $R_e = 1012$ Ом і записувались потенціометром КСП-4. Температура зразків контролювалась диференціальною мідь-константановою термопарою. Термо-е.р.с. термопарі вимірювалася за допомогою вольтметра В7-21.

II. Результати та їх обговорення

Активация домішкою металічного Au призводить до появи в CdI_2 додаткового слабкого поглинання у вигляді „плеча” в прикраєвій області до 450 нм. Після оптичного опромінення зразка спостерігається зменшення його оптичної густини (до 30 %) в області прозорості. У випадку збудження N_2 -лазером ($\lambda = 337,1$ нм) кристал при температурі 85 К характеризується ефективною фотолюмінесценцією з максимумами при 525 і 575 нм. У процесі лазерного збудження при 85 К $CdI_2:Au$ запасє малу світлосуму. На кривій ТСЛ, виміряній в температурному інтервалі 85-295 К, виявлено неелементарний пік в області 112 К. ФЛ $CdI_2:Au$ при 295 К сильно погашена.

При охолодженні зразка в темноті від 295 до 90 К в полі температурного градієнта в $CdI_2:Au$ також формується ТгЕС. Поляризований в процесі охолодження кристал при 90 К володіє fotocутливістю в прикраєвій та ІЧ областях спектра (рис. 1, крива 1). Зокрема, на спектрі ФД ТгЕС, отриманого у випадку $\lambda \downarrow$, спостерігаються слабка неелементарна смуга на краю власного поглинання при 365 нм, інтенсивний максимум при 1050 і максимум меншої інтенсивності в області 1600 нм. При повторному аналогічному записі спектру ФД

ТгЕС виявлено значне послаблення fotocутливості кристала в області піка 1050 нм та відносно зростання інтенсивності максимуму в області 1600 нм (рис. 1, крива 2). Запис спектру ФД ТгЕС при $\lambda \uparrow$ після попереднього прогрівання зразка $CdI_2:Au$ в темноті до температури 480 К і охолодження до 90 К призводить до появи більш інтенсивної широкої асиметричної смуги 368 нм в прикраєвій області до 450 нм та відносно інтенсивного максимуму в області 1100 нм і слабкого максимуму близько 1600 нм (рис. 1, крива 3). Раніше [1] аналогічні смуги були виявлені у спектрах ФД ФЕС і ТгЕС неактивованого йодистого кадмію.

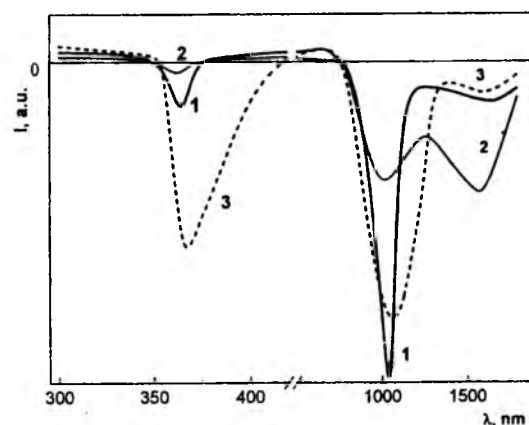


Рис. 1. Спектри фотодеполяризації ТгЕС кристала $CdI_2:Au$ при температурі 90 К (1, 2 – при $\lambda \downarrow$, 3 – при $\lambda \uparrow$).

Під дією світла з області 1100 нм кінетика ФД ТгЕС $CdI_2:Au$ при 90 К характеризується швидкою і повільною стадіями. З даних на рис. 2 випливає, що крива кінетики добре описується залежністю $I = I_0 \exp(-t/\tau)$ і представлена сумою двох експонент з характеристичними часами $\tau_1 \approx 8$ с та $\tau_2 \approx 30$ с, пов'язаними із звільненням заряду з рівнів прилипання з різною глибиною залягання [8].

Крива струму ТСД $CdI_2:Au$, опроміненого при

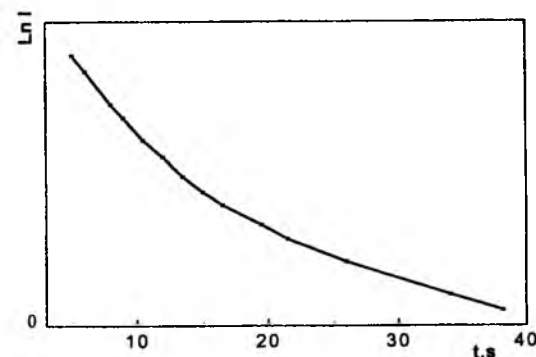


Рис. 2. Кінетика фотодеполяризації ТгЕС кристала $CdI_2:Au$ світлом 1100 нм при 90 К.

295 К та поляризованого в темноті зовнішнім електричним полем і полем е.р.с. [9], що виникає в процесі охолодження зразка від 295 до 90 К, на фоні струму ТСД ТгЕС містить інтенсивний пік при 250 К, слабкі максимуми в областях 290 К 450 К (рис. 3, крива 1). Відпал кристала шляхом імпульсного прогріву до 480 К призводить до значного послаблення максимумів струму ТСД в областях 250 і 450 К та зростання максимуму при 268 К (рис. 3, крива 2). Інтенсивність максимумів струмів ТСД при 250 і 268 К практично лінійно зростає із збільшенням напруги поляризації, а їх положення майже не залежать від температури поляризації, що властиво для квазидіпольної релаксації [10]. Встановлено, що на кривих струмів ТСД аналогічно поляризованих електричним полем нелегованого і легovanого ізвалентною домішкою Pb^{2+} кристалів CdI_2 до і після опромінення при кімнатній температурі інтегральним світлом лампи ДКсЕл-1000 максимуми в області 250-270 К не спостерігаються.

Крива струму ТСД попередньо прогрітого до 480 К $CdI_2:Au$, після оптичного опромінення зразка при 295 К, при нагріванні від 90 до 455 К містить

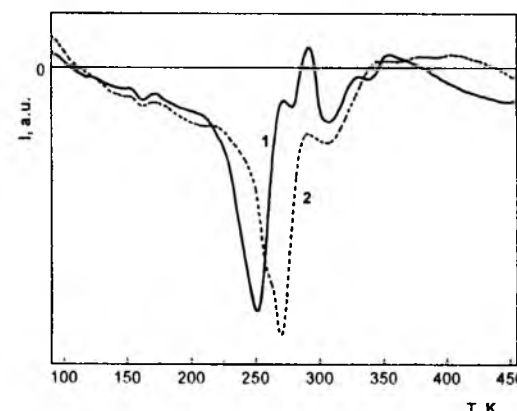


Рис. 3. Криві ТСД ТЕС опроміненого при 295 К (1) і термічно відпаленого (2) кристала $CdI_2:Au$.

неелементарний максимум при 260 К та максимуми 290 і 450 К (рис. 4, крива 1). У випадку повторного нагрівання охолодженого в темноті від 480 до 90 К кристалу на кривій струму ТСД проявляється неелементарний пік при 265 К та ослаблений приблизно в 5 разів максимум при 290 К. У більш високотемпературній області піки не спостерігаються, а реєструється струм протилежної полярності незначної величини (рис. 4, крива 2). Інтенсивності максимуму струму ТСД в області 260 К, зумовленого сумісною дією внутрішніх електричних полів ФтЕС і ТгЕС (рис. 4, крива 1), і максимуму при 265 К, зумовленого тільки дією внутрішнього електричного поля ТгЕС (рис. 4, крива 2), є приблизно в 5 разів слабшими, порівняно з інтенсивностями піків струмів ТСД, зумовлених сумісною дією зовнішнього електричного поля та внутрішнього поля ТгЕС (рис. 3).

Відомо [11-13], що введення у кристалічні

системи ZnO і CdS домішок Cu , Au і Ag приводить до змін їх електричних та люмінесцентних характеристик. Спостерігаються, як правило, кілька зарядових станів домішки [14,15] і здатність їх захоплювати вільні носії та компенсувати мілкі донори і акцептори. Характерно, що мідь утворює переважно акцепторні центри, а золото більшою мірою проявляє донорні властивості [15]. Якщо домішки Cu , Ag чи Au опиняються у міжвузлі, то вони поведуться як однозарядні донори.

Отримані результати добре узгоджуються з результатами дослідження термо- і фотостимульованих процесів поляризації та деполізації в кристалах CdI_2 [1,16], $CdI_2:Cu$ [2,3] і $CdI_2:Ag$ [4]. Беручи до уваги те, що при вирощуванні кристала $CdI_2:Au$ домішка вводилася в шихту у вигляді металічного золота, зменшення оптичної густини кристалу після опромінення його інтегральним світлом від ксенонової лампи при температурі 295 К можна пов'язати зі зменшенням концентрації центрів розсіювання світла, зумовлених міжвузловинними атомами і металічними частинками Au , що знаходяться на різних стоках структурних недосконалоостей, або утворюють дефектні комплекси. В процесі оптичного опромінення зразка домішкові атоми фотоіонізуються та вбудовуються в катіонні вузли матриці утворюючи акцепторні центри (Au_{Cd}^+) . Компенсація заряду таких центрів може здійснюватись аніонними вакансіями V_I^- та міжвузловинними іонами Cd^+ , або Au^+ [5].

Відсутність домішкових смуг в спектрах поглинання $CdI_2:Au$, пов'язаних з електронними переходами $5d^{10}-5d^95s^1$ в іонах Au^+ , імовірно, пов'язана з тим, що збуджені стани домішкових центрів знаходяться в зоні провідності матриці кристалу. Слабке додаткове поглинання активованого кристалу у вигляді „плеча” в прикраєвій спектральній області до 450 нм можна пов'язати з фотозбудженням та іонізацією центрів Cd_i^0 , що виникають в кристалі внаслідок відхилення від стехіометрії і при активації йодистого кадмію [17-19].

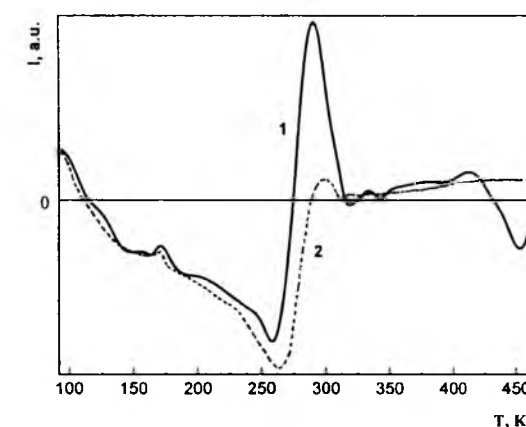


Рис. 4. Криві ТСД ФтЕС опроміненого при 295 К (1) і термічно відпаленого (2) кристала $CdI_2:Au$.

За виявленими особливостями спектри випромінювання $CdI_2:Au$ при низькій температурі нагадують спектри люмінесценції $CdI_2:Cu$ [17,20]. Це дає підставу вважати, що домішка золота в йодистому кадмії не утворює активаторних центрів свічення, а проявляється непряма активація [21]. Враховуючи результати робіт [21,22] можна припустити, що спектр випромінювання $CdI_2:Au$ є суперпозицією, в основному, чотирьох елементарних смуг з максимумами близько 700, 600, 540 і 490 нм. Випромінювання з максимумом при 540 нм інтерпретується як власне свічення автолокалізованих екситонів, що виникає у процесі рекомбінації електронів з I_2^- -центрами [23]. Решта смуг випромінювання пов'язуються з асоціатами власних та домішкових дефектів.

Базуючись на результатах досліджень особливостей ЕС, викликаного термоградієнтною поляризацією, в кристалах CdI_2 [1], $CdI_2:Cu$ [2,3] і $CdI_2:Ag$ [4], формування ТГЕС в $CdI_2:Au$ можна також пояснити нерівномірною локалізацією термогенерованих нерівноважних носіїв заряду [24] по товщині зразка у полі температурного градієнта в напрямку, рівнобіжному до кристалографічної осі C_6 [6]. Теоретичну модель явища термостимульованого напрямленого руху носіїв заряду в полі температурного градієнта в лужногалогідних кристалах подано в роботі [25]. Механізми термоградієнтної поляризації зразків неактивованого CdI_2 описані в [1].

Максимум 365 нм, що спостерігається в спектрі ФД ТГЕС кристала $CdI_2:Au$ в області краю поглинання, зумовлений переходом від об'ємної до поверхневої рекомбінації генерованих збудженням нерівноважних носіїв заряду в процесі фотодеполіаризації [6]. Слабка фоточутливість в цій області спричинена тим, що при охолодженні зразків в полі температурного градієнта, в основному, відбувається об'ємна поляризація, а при опроміненні світлом із прикраєвої області деполіаризація відбувається фотоносіями, що генеруються переважно в приповерхневій області кристалу.

Фоточутливість активованого кристала в більш довгохвильовій спектральній області до 450 нм може бути зумовлена фототермічною іонізацією ртутеподібних центрів Cd_i^0 [17]. Два піки фоточутливості $CdI_2:Au$ в ІЧ-області спектру були виявлені раніше в [1] при дослідженні зразків CdI_2 . Вони приписуються фототермічній іонізації центрів F- та F'-типу [17,26-28]. Деполіаризація електрета при опроміненні зразків світлом з ІЧ-області має, в основному, об'ємний характер. У цьому випадку звільнені з пасток електрони рекомбінують з дірками, локалізованими поблизу $(Au^+_{Cd})^-$ -центрів.

У випадку опромінення світлом із краю власного поглинання при 90 К кристала $CdI_2:Au$, попередньо прогрітого до 480 К, генеровані збудженням нерівноважні носії заряду частково руйнують внутрішнє поле ЕС, утвореного в процесі охолодження зразка в полі температурного градієнта. При цьому також можливі фотохімічні перетворення світлочутливих центрів і генерація нових дефектів.

Зокрема, суттєве зростання інтенсивності максимуму в спектрі ФД в області 350-450 нм, імовірно, пов'язане з перетворенням Cd_i^+ на Cd_i^0 . Різну чутливість електронних центрів, відповідальних за максимуми на спектрі ФД ТГЕС $CdI_2:Au$ при 1050 і 1600 нм, до оптичного опромінення в області 365 нм можна пояснити різним зарядовим станом цих дефектів і неоднаковим розподілом їх по товщині зразка. Перерозподіл чутливості на користь смуги 1600 нм в процесі попереднього опромінення кристалу при реєстрації спектру фотодеполіаризації у напрямку $\lambda \downarrow$ зумовлений делокалізацією носіїв з F-центрів з утворенням нових F'-центрів [26]. У процесі опромінення та охолодження $CdI_2:Au$ частина атомів золота можуть іонізуватись, віддаючи електрони аніонним вакансіям, які завжди є в надлишку у кристалічній ґратці матриці [1,17]. Тому в спектрах ФД ТГЕС $CdI_2:Au$ ефективно спостерігаються максимуми в областях 1050 і 1600 нм, пов'язані з центрами F-типу.

У дослідженому матеріалі можливі фотохімічні перетворення, пов'язані як з фотолізом матриці [6], так і з фотостимульованим розпадом домішкових комплексів та створенням асоціатів донорних центрів [2,3]. У роботі [29] для пояснення процесів фотолізу неактивованих і легованих домішкою міді кристалів бромистого кадмію було зроблено припущення, що за фоточутливість цих систем відповідальні донорно-акцепторні пари типу $\{(V_{Cd}^{2-}-V_I^+)-Cd_i^+\}$. Можна припустити, що при 295 К в електронній стадії фотолізу [6] у неактивованому та слабо легованому матеріалі CdI_2 фотохімічні перетворення також спричинені, в основному, фотостимульованим розпадом асоціатів $\{(V_{Cd}^{2-}-V_I^+)-Cd_i^+\}$ в результаті захоплення нерівноважних електронів центрами Cd_i^+ при фотоіонізації іонів Г. При цьому компенсація заряду утворених комплексних центрів $(V_{Cd}^{2-}-V_I^+)^-$ здійснюється дірковими центрами I^0 (або I_2^-), що локалізуються біля катіонних вакансій V_{Cd}^{2-} , і які разом з аніонними вакансіями V_I^+ формують нові комплексні центри $\{(V_{Cd}^{2-}-I^0)-V_I^+\}$. У процесі асоціації атоми Cd_i^0 утворюють металічні частинки nCd^0 [30]. Внаслідок протікання цих процесів в матриці виникає ФТЕС, пов'язаний із просторовим рознесенням та локалізацією фотогенерованих носіїв на центрах захоплення заряду [1]. Термо- і фотостимульоване руйнування комплексів типу $(V_{Cd}^{2-}-V_I^+)-Cd_i^+$ та створення домішкових центрів $(Au^+_{Cd})^-$ призводить до появи в $CdI_2:Au$ світлочутливих асоціатів $\{(Au^+_{Cd})^- - Cd_i^+\}^0$. При цьому також можливе утворення ДА пар типу $\{(Au^+_{Cd})^- - Au_i^+\}^0$ і $\{(Au^+_{Cd})^- - V_I^+\}^0$ [5, 19, 30]. Фотохімічні процеси, пов'язані з фотостимульованим руйнуванням аналогічних центрів $\{(Cu^+_{Cd})^- - Cu_i^+\}^0$ і $\{(Ag^+_{Cd})^- - V_I^+\}^0$ в кристалах $CdI_2:Cu$ і $CdI_2:Ag$ розглядалися в роботах [2-4].

З оригінальних даних випливає, що незначна іонна дипольна та об'ємозарядова поляризація [10] кристалла $CdI_2:Au$ можливі внутрішніми електричними полями ФТЕС і ТГЕС. У процесі оптичного опромінення кристалів $CdI_2:Au$ при 295 К при генерації збудженням нерівноважних носіїв

заряду після іонізації іонів Г фотодірки локалізуються на іонах галоїда біля центрів $(Au^+_{Cd})^-$, а електрони захоплюються центрами Cd_i^+ з утворенням колоїдних металічних частинок [5]. Внаслідок цих перетворень в $CdI_2:Au$ відбувається фотостимульований розпад частини світлочутливих асоційованих ДА пар $\{(Au^+_{Cd})^- - Cd_i^+\}$, відповідальних за дипольну релаксацію в області максимуму ТСД при 268 К. При цьому відбувається утворення дипольних центрів $\{(Au^+_{Cd})^- - I^0\}$, з якими пов'язується пік струмів ТСД при 250 К, та на кривій ТСД ТЕС з'являється слабкий пік в області 290 К, можливо, зумовлений макроскопічним зміщенням I_1^+ - чи $(Cd_i^0 I_1^+)^-$ центрів. Пік ТСД ФТЕС близько 450 К очевидно викликаний рекомбінацією дірок, термоделокалізованих із центрів $\{(Au^+_{Cd})^- - I^0\}$, з металічними частинками термодисоційованих колоїдних кластерів (преципітатів) nCd^0 , локалізованих, в основному, у приповерхневій частині зразків. Утворені в процесі рекомбінації донорні центри Cd_i^+ під дією ефективного заряду відновлених акцепторів $(Au^+_{Cd})^-$ покидають коагуляти. Дифузія і локалізація Cd_i^+ біля акцепторних центрів домішки призводить до утворення вихідних світлочутливих диполів $\{(Au^+_{Cd})^- - Cd_i^+\}^0$. У результаті протікання цих процесів відновлюються вихідні спектральні характеристики матеріалу.

Висновки

На основі аналізу розглянутих результатів

досліджень з врахуванням висновків з попередніх робіт встановлено, що при активації CdI_2 з розплавом домішкою Au у процесі заміщення Cd^{2+} однозарядним домішковим іоном спостерігається витіснення іонів кадмію у міжвузля, які об'єднуються з $(Au^+_{Cd})^-$ в асоціативні ДА пари $\{(Au^+_{Cd})^- - Cd_i^+\}$ дипольного характеру. Ці асоціати зумовлюють максимумом ТСД ТЕС в області 268 К на кривій струму ТСД ТЕС і ТГЕС. Оптичне опромінення кристалів $CdI_2:Au$ при 295 К супроводжується фотодисоціацією домішкових світлочутливих центрів $\{(Au^+_{Cd})^- - Cd_i^+\}$ при цьому після іонізації іонів Г фотодірки локалізуються на іонах галоїда біля центрів $(Au^+_{Cd})^-$, а електрони захоплюються центрами Cd_i^+ з утворенням колоїдних металічних частинок. Реорієнтація комплексів $\{(Au^+_{Cd})^- - I^0\}$, імовірно, зумовлює виникнення максимуму струму ТСД при 250 К. В опроміненому $CdI_2:Au$, подібно до CdI_2 , $CdI_2:Ag$ і $CdI_2:Cu$, виникає ФТЕС, пов'язаний з просторовим рознесенням і локалізацією фотогенерованих носіїв заряду. Максимум ТСД близько 450 К пов'язується з рекомбінацією дірок, термоделокалізованих з центрів $\{(Au^+_{Cd})^- - I^0\}$, з металічними частинками термодисоційованих колоїдних кластерів nCd^0 .

Новосад С.С. – к. ф.-м. н., старший наук. співроб., провідний наук. співроб. каф. загальної фізики;
Калівошка Б.М. – майстер виробн. навч. каф. фізичної і біомедицинської електроніки.

- [1] Б.М. Калівошка, С.С. Новосад. Електретний стан у кристалах йодистого кадмію, зумовлений термоградієнтною поляризацією // *Фізика і хімія твердого тіла*, 6(4), сс. 555-560 (2005).
- [2] С.С. Новосад, Б.М. Калівошка. Електретні властивості фотохромних кристалів $CdI_2:CuI$ // *Фізика і хімія твердого тіла*, 8(4), сс. 753-758 (2007).
- [3] Б.М. Калівошка, С.С. Новосад. Вплив фотохімічних перетворень на електретні стани кристалів $CdI_2:CuI$, зумовлені охолодженням. У зб. тез міжнародної конференції молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики "ЕВРИКА-2005", Львів, сс. 84-85 (2005).
- [4] S.S. Novosad, B.M. Kalivoshka. *Thermo- and photostimulated processes in $CdI_2:Ag$ crystals*. In book of abstracts "International conference "Crystal materials' 2007" (ICCM'2007)", Kharkov, p. 152 (2007).
- [5] S.S. Novosad, B.M. Kalivoshka. *Thermo- and photostimulated polarization and depolarization processes in $CdI_2:Au$* In book of abstracts "XIVth International seminar on physics and chemistry of solids", Lviv, p. 52 (2008).
- [6] *Широкозонные слоистые кристаллы и их физические свойства* / Под ред. А.Б. Лысковича, Вища школа, Изд-во при Львов. ун-те, Львов. 148 с. (1982).
- [7] О.В. Гальчинський, Я.М. Захарко, І.Б. Катерник. Вплив градієнта температури на криві струмів термостимульованої деполіаризації // *УФЖ*, 37(8), сс. 1249-1252 (1992).
- [8] П.Н. Ковальський, А.Д. Шнейдер. *Фотоэлектретный эффект в полупроводниках*. «Вища школа», Из-во при Львов. ун-те, Львов. 150 с. (1977).
- [9] К.В. Шалимова. *Физика полупроводников*. Энергоатомиздат, М. 392 с. (1985).
- [10] C. Bucci, R. Fieschi, G. Guidi. Ionic thermocurrents in dielectrics // *Phys. Rev.*, 148(2), pp. 816-823 (1966).
- [11] А.Н. Грузинцев, В.Т. Волков, И.И. Ходос, Т.В. Никифорова, М.Н. Ковальчук. Люминесцентные свойства плёнок ZnO, легированных акцепторами первой группы: Cu, Ag и Au // *Микроэлектроника*, 31(3), сс. 234-240 (2002).
- [12] А.И. Марченко, Е.А. Сальков, Г.А. Федорус, В.Д. Фурсенко. Некоторые свойства монокристаллов CdS с примесью золота // *ФТТ*, 3(8), сс. 2285-2291 (1961).

- [13] В.П. Сиркели. *Исследование электронных и излучательных процессов в монокристаллах селенида цинка, легированных золотом*. Автореф. дис. на соиск. уч. степ. доктора физ.-мат. наук, Кишинёв (2005).
- [14] К.А. Кикоин. *Электронные свойства примесей переходных металлов в полупроводниках*. Москва (1991).
- [15] В.В. Емцев, Т.В. Мамович. *Примеси и точечные дефекты в полупроводниках*/ Под ред. С.М. Рывкина, Москва, «Радио и связь», 248 с. (1981).
- [16] В.М. Kostyuk, А.В. Lyskovich, I.M. Matviishyn, S.S. Novosad. Thermo- and X-ray-stimulated electrical processes in CdI₂ scintillators // *Functional materials*, 7(2), pp. 220-223 (2000).
- [17] С.С. Новосад. Вплив фотохімічних перетворень на оптико-спектральні характеристики кристалів йодистого кадмію з домішкою міді // *УФЖ*, 45(11), сс. 1311-1317 (2000).
- [18] И.М. Болеста, А.В. Гальчинский, И.В. Китык. Фоточувствительность кристаллов CdI₂-Cd // *ФТТ*, 37(5), сс. 1536-1540 (1995).
- [19] S. Bellucci, I. Bolesta, Cestelli Guidi M. et al. Cadmium clusters in CdI₂ layered crystals: the influence on the optical properties // *J. Phys. Condens. Matter*, 19, pp. 1-9 (2007).
- [20] О.М. Юрченко, І.Д. Олексюк, С.С. Новосад. Люмінесцентні властивості монокристалів CdI₂, легованих CuI₂ // *Фізика і хімія твердого тіла*, 4(4), сс. 689-692 (2003).
- [21] А.М. Гурвич. *Введение в физическую химию кристаллофосфоров*. Высшая школа, М. 376 с. (1982).
- [22] С.С. Новосад, І.С. Новосад, І.М. Матвіїшин і ін. Спектральні характеристики люмінесцентних матеріалів на основі йодистого кадмію. У збірнику тез допов. 3-ї Міжнародної науково-технічної конференції „Сенсорна електроніка та мікросистемні технології” Одеса, с. 323 (2008).
- [23] С.С. Новосад, Р.М. Турчак, О.Б. Кушнир, Я.А. Пастырский. Спектрально-кинетические характеристики активированных кристаллов иодистого кадмия // *Неорганические материалы*, 37(8), сс. 1005-1009 (2001).
- [24] Н.Е. Корсунская, И.В. Маркевич, Е.П. Шульга. Эффект генерации электронов и дырок в кристаллах CdS, стимулированных охлаждением // *УФЖ*, 33(11), сс. 1673-1675 (1988).
- [25] А.В. Андрущенко, С.Е. Ковалев, А.Н. Панова. *Термостимулированный диффузионный ток в диэлектриках*. В сб. Науч. тр. ВНИИ монокристаллов, сцинтилляционных материалов и особо чистых хим. веществ, Харьков, 6, сс. 73-84 (1980).
- [26] И.А. Парфианович, Э.Э. Пензина. *Электронные центры окраски в ионных кристаллах*. Восточно-Сибирское книжное изд-во, Иркутск. 208 с., (1977).
- [27] Н.И. Каширина, В.Д. Лахно, В.В. Сычев, М.К. Шейнкман. Диффузия одноэлектронных вакансионных центров в полярных кристаллах // *ФТТ*, 49(5), сс. 779-784 (2007).
- [28] W. Toun, R. Bhawe, R. Cooper, D. Eduvondson. Luminescence from P⁺-type centres in electron irradiated cadmium sulphide // *Radiat. Phys. and Chem.*, 45(2), pp. 187-190 (1995).
- [29] С.С. Новосад, І.С. Новосад. Фото- і термостимульовані процеси в фотохромних кристалах CdBr₂:Cu // *Фізика і хімія твердого тіла*, 8(4), сс. 759-766 (2007).
- [30] *Физика соединений A^{II}B^{VI}*/ Под ред. А.Н. Георгобиане, М.К. Шейнкмана. Наука, гл. ред. физ.-мат. лит, М. 320 с.(1986).

S.S. Novosad, B.M. Kalivoshka

Thermo- and Photostimulated Polarization and Depolarization Processes in CdI₂:Au Crystals

*'Ivan Franko' Lviv National University, 50, Dragomanov Str., Lviv, 79005, Ukraine
e-mail: novosadss@rambler.ru*

The electret properties of CdI₂:Au crystals, grown by Bridgman-Stockbarger method, has been investigated by capacitor method with insulating contacts. It was found out the thermogradient electret state (TgES) formation in temperature gradient field, caused by onside samples cooling in the dark from 295 to 90 K. Crystal polarized at cooling is characterized with a photosensitivity in the bandgap absorption, impurity and infrared (IR) spectrum regions. Samples photosensitivity in the IR-region at 90 K is connected with photothermic ionisation of F⁻ and F⁺-centers. It was supposed that the donor-acceptor (DA) pairs {(Au⁺_{Cd})-Cd⁺_i} are cause the current maximum near 268 K of thermoelectret state (TES) thermostimulated depolarization (TSD). During the optical irradiation in CdI₂:Au the photolysis electret state (PtES) is appeared. It connects with photodissociation of photosensitive dipoles {(Au⁺_{Cd})-Cd⁺_i} centers and spacing diversity and localization of photogenerated charge carriers. After ionization I⁻ ions the photoholes are localizing on the haloid ions near (Au⁺_{Cd})⁺ centers with creation of {(Au⁺_{Cd})-I⁰} dipoles centers which are responsible for TSD TES peak at 250 K. Electrons are capturing by Cd⁺_i centers with Cd⁰_i and colloidal metal particles creation. Maximum at 290 K on TSD current curve is caused by combined action of PtES and TgES electrical fields and connected with Cd⁰_i centres. The polarization and depolarization mechanisms and types of main photo- and thermostimulated chemical reactions are offered.

І.М. Будзуляк, Р.П. Лісовський, Р.І. Мерена, Б.І. Рачій, Я.Т. Соловко Електрохімічні властивості активованого вуглецю легованого Cr, Mn і Er

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76025, Україна*

З'ясовано вплив хімічної модифікації активованого вуглецю (АВ) на його питому ємність з використанням методу вторинної іонної мас-спектроскопії (ВІМС). Показано, що легування АВ хромом, марганцем та ербієм призводить до покращення його питомих характеристик.

Ключові слова: активований вуглець, електрохімічний конденсатор, подвійний електричний шар, легування, питома ємність.

Стаття поступила до редакції 22.03.2008; прийнята до друку 15.03.2009.

Вступ

Використання різноманітних способів післяактиваційної модифікації активованого вуглецю (АВ) пов'язано з необхідністю покращити його параметри як електродного матеріалу електрохімічних конденсаторів (ЕК), так як в процесі активації не завжди вдається досягти необхідних значень даних параметрів, зокрема, питомого опору та питомої ємності подвійного електричного шару (ПЕШ), утвореного даним матеріалом і електролітом [1]. До таких способів належать термічна, хімічна, лазерна обробка, введення електропровідних добавок та ін.

Принципове вирішення вказаної проблеми, виходячи з загальних принципів фізики і топології розвинутої поверхні, можливе як за рахунок збільшення густини електронних станів в матриці АВ, так і за рахунок залучення якомога більшої частини розвинутої поверхні до утворення ПЕШ, бо, як відомо [2], до 50% робочих пор є гідрофобними із-за графітизації їхньої поверхні і, відповідно, вони не вносять вклад в ємність ЕК. Однією з можливостей реалізації вказаних ідей є модифікація АВ шляхом його легування металами з високою густиною електронних станів [3], що дало б змогу істотно збільшити ємність ПЕШ, а, відповідно, і конденсаторів, сформованих на основі модифікованого вказаним чином АВ.

І. Експеримент

Для дослідження розподілу легуючих домішок Cr, Mn і Er та їх вплив на властивості АВ використовувався активований вуглець, отриманий гідротермальним способом з фруктових кісточок (вишні, сливи, абрикоси). Легування АВ хромом здійснювалося хімічним способом шляхом його відновлення з водного розчину солі Cr₂(SO₄)₃·6H₂O. Для цього наважку солі, розчинену в дистильованій воді, змішували з активованим вуглецевим матеріалом до однорідної маси, додавали соляну кислоту для створення кислого середовища, в якому проводили відновлення і додавали цинковий порошок. Отриманий осад розчиняли у воді у відповідних пропорціях, перемішуючи з АВ, і осушували при різних температурах до постійної маси. Легування Mn проводили із KMnO₄, де Mn має найвищу ступінь окислення 7+ в порівнянні з Mn²⁺ в MnSO₄·5H₂O і Mn⁴⁺ в MnO(OH)₂.

В 5% розчин KMnO₄ об'ємом 100 см³ додавали 6,5 см³ етилового спирту. Після закінчення реакції додали ще 5 см³ HNO₃ і нагрівали до температури 353 К. Отриманий осад промили декалетациєю води до відсутності іонів NO⁻³ і сушили при температурі 293 К. Після цього осад розчиняли у воді у відповідних пропорціях, перемішуючи з АВ і сушили до постійної маси при різних температурах.

Аналогічним чином, використовуючи азотнокислий ербій, здійснювалося легування АВ ербієм. В табл. 1 представлені дані про ступінь легування і температуру сушіння зразків.

Таблиця 1

Зведені дані про ступінь та умови легування зразків АВ

№ зразка	Домішка, якою легується АВ	Температура сушіння, К
1.1	Cr (0,1%)	323
1.2	Cr (0,1%)	373
1.3	Cr (0,1%)	423
1.4	Cr (0,1%)	573
1.5	Cr (0,5%)	373
1.6	Cr (0,5%)	423
2.1	Mn (0,1%)	323
2.2	Mn (0,1%)	573
3.1	Er (0,1%)	323
3.2	Er (0,1%)	573

Дослідження розподілу легуючих домішок в АВ проводилося методом вторинної іонної мас-спектрометрії на мас-спектрометрі MS-7201, який характеризується наступними технічними характеристиками: іонне джерело типу Пеннінга, що забезпечує первинний іонний струм іонів Ar^+ з енергією 3-5 кеВ і густиною ~ 5 мкА/мм². Діаметр плями травлення складає 1-3 мм. Кут бомбардування первинними іонами відносно нормалі до поверхні зразків становить 45°. Тиск залишкових газів у вимірній камері $(7\div 8)\cdot 10^{-6}$ Па, парціальний тиск робочого газу при працюючому джерелі іонів $(4\div 12)\cdot 10^{-5}$ Па. Аналізатор вибраний на базі монополюсного мас-фільтру. ВМС профілювання зводилося до реєстрації мас-спектрального сигналу від вибраних вторинних іонів як функції часу розпилення.

II. Результати та обговорення

Мас-спектр від нелегованого вуглецевого матеріалу, побудований за максимумами інтенсивності піків відповідних елементів і їх комплексів, представлений на рис. 1. В табл. 2 приведені дані мас-спектрометричного аналізу золи, отриманої спалюванням АВ. Як видно з рис. 1, для малих значень A проявляється пік, який можна ідентифікувати як іон Li^+ чи як іон O^{++} . Пік при $A=12$ а.о.м. належить вуглецю.

В різних сортах АВ спостерігаються також комплекси типу CH , CH_2 , що свідчить про різний валентний стан вуглецю на розвинутій поверхні в залежності від стану пористої структури приповерхневого шару [4].

Слід також відмітити, що в спектрах присутні піки, які можна ідентифікувати як такі, що належать O, Na, Mg, Al, Si і Fe. При цьому, поверхневий шар, збагачений киснем, в порівнянні з іншими елементами і в процесі травлення приповерхневих шарів концентрація кисню в якому залишається практично незмінною. Концентрація інших, означених вище компонент, зазнає незначного росту із виходом на насичення.

Ідентифікація піків мас-спектру в області значень

$A=40$ а.о.м. не проводилась із-за того, що іони аргону, які проявляються саме в цій області, використовуються для іонного травлення поверхні зразків.

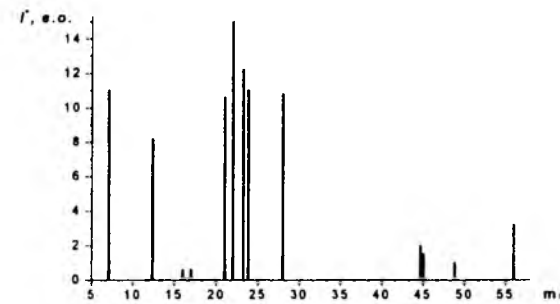


Рис. 1. Мас-спектр АВМ побудований по максимальній інтенсивності експериментальних піків

Відомо, що в складі органічних речовин практично завжди присутня сірка, проте в наших експериментах її не виявлено. Найбільш ймовірно, вона виводиться в процесі отримання АВ. Із табл. 2 слідує, що співвідношення Ca/P у АВ із вишневих кісточок відповідає такому співвідношенню у природному апатиті $Ca_5(PO_4)_3(OH)$. Помітною, як видно з табл. 2, в даному АВ є домішка оксиду кременію.

Для зразків легованих Cr (0,1%) мас-спектри великою мірою ідентичні (мається на увазі положення мас-спектральних ліній та їхня інтенсивність). Відмінність спостерігається у стані приповерхневих областей. Із ростом температури інтенсивність мас-ліній зростає майже на порядок, що може бути викликано сторонніми домішками, які присутні на поверхні зразка в достатній кількості та окисленням приповерхневого шару. Крім того, на поверхні присутній хром, наявність якого може впливати на інтенсивність розпилення інших компонент.

Пошаровий аналіз дає практично однорідний розподіл хрому (за виключенням початкових моментів зйомки). Оскільки зразки є порошками, то реєструється інтегральна величина вмісту хрому по товщині.

Таблиця 2

	Вміст домішок у золі АВ					
	Елементи					
	Si	Al	P	Ca	K	Fe
% маси, в золі	16,5	0,6	11,0	24,7	4,5	2,6

Розподіл Cr в АВ у випадку, коли рівень легування становив 0,5% в залежності від температури сушки, характеризується наступними особливостями:

а) інтенсивність мас-спектральних ліній хрому для зразка № 1.2, (табл. 1) монотонно спадає при травленні поверхні Ar^+ на протязі досить значного часу зйомки. Це можна пояснити тим, що із ростом

температури його входження є більш рівномірним, тобто концентраційний градієнт зменшується при входженні хрому по товщині АВ. Як показують дослідження, на прикладі інших зразків, ріст температури сушіння не завжди призводить до рівномірного розподілу впровадженої домішки в активованому вуглеці, тому пошук оптимальної температури вимагає дослідження та інших характеристик АВ.

Нормування обох спектрів по фонових мас-лініях, інтенсивність яких в першому наближенні може служити опорним сигналом, показує, що інтенсивність хрому у випадку сушіння при $T=423$ К в 2-2,5 рази є вищою в порівнянні із зразком, температура сушіння якого складала $T=373$ К.

При порівнянні зразків із однаковою температурою сушіння, але різною концентрацією впровадженого хрому, можна стверджувати, що при загальній якісно однаковій картині, одну принципову відмінність: при 0,5% ваг. хрому, на відміну від 0,1% ваг. хрому, інтенсивність мас-ліній, які можна ідентифікувати як CrC є значно вищою при майже однакою рівні сигналу від Cr. Найімовірніше, це обумовлено більш тісним хімічним зв'язком між даними іонами в самій матриці. Можна також вказати ряд факторів, які можуть спричинити до аналогічного ефекту: рівень окислення поверхні, наявність сторонніх неконтрольованих домішок чи накладання мас-ліній різних елементів.

Оскільки ємнісні характеристики електродного матеріалу із впровадженням хромом були найкращі при температурі сушіння 573 К, то при впровадженні Mn і Er, сушіння також проводили при $T=323$ К і 573 К. Температура сушіння $T=323$ К відіграла роль контрольної.

Загальне порівняння зразків з Mn № 2.1 і № 2.2 дозволяє сказати, що після температурної активації значно покращилися властивості приповерхневих шарів вуглецю як по рівню окислення, так і по концентрації сторонніх домішок особливо.

Точно про входження Mn важко сказати по тій причині, що його мас-лінія перекривається із лінією Fe, який присутній на рівні фону. Fe із різною інтенсивністю присутній в обох випадках.

Якщо розглядати інші компоненти, які присутні в зразках, то якісно вони ідентичні.

В зразках із впровадженням Er, останній навіть на максимальній чутливості приладу не проявляється. Принципова відмінність між двома зразками така:

зразок № 3.2 містить всі компоненти зразка № 3.1, включаючи додаткові піки, які можна ідентифікувати як Li або двократно іонізований кисень ($A=7$ а.о.м.), який швидко спадає в ході травлення. Пік $A=24$ а.о.м. (найімовірніше відповідає Mg) теж має тенденцію до зменшення інтенсивності.

Для основних компонент, якими є C, O, для зразка № 3.2, характерною є поява мономолекулярного іону OH. Якщо судити по загальному рівню інтенсивності мас-ліній всіх компонент, поверхня є майже неокисленою.

Висновки

В чистому АВ поверхневий шар є достатньо оксидним, містить вуглець в різних валентних станах і забруднений домішками (Na, Mg, Al, Si, P, Fe і ін.). Співвідношення Ca/P у вугіллі відповідає природному апатиту. Елемент S жодними методами не виявлено.

Для зразків із Cr існує оптимальна температура сушіння, при якій розподіл домішки є найбільш рівномірним, що також приводить до стабілізації всіх інших характеристик матеріалу. Ріст температури приводить також до збільшення концентрації допованого елемента в середині вуглецевої матриці.

При 0,5% ваг. хрому, в порівнянні із 0,1%, спостерігається більш тісний зв'язок між C і Cr в самій матриці.

Після температурної активації Mn і Er, в порівнянні із Cr, значно покращилися властивості приповерхневих шарів по рівню окислення так і по концентрації сторонніх домішок. Для зразка, що містить ербій при $t=300^\circ C$ характерною є поява молекулярних іонів.

Робота виконана за фінансової підтримки фонду CRDF (USAID) в рамках проекту UKX2-9200-IF-08.

Будзуляк І.М. – доктор фізико-математичних наук, старший науковий співробітник;
Лісовський Р.П. – кандидат фізико-математичних наук, молодший науковий співробітник;
Мерена Р.І. – кандидат фізико-математичних наук, молодший науковий співробітник;
Рачій Б.І. – старший лаборант;
Соловко Я.Т. – кандидат фізико-математичних наук, директор СНДЦ “Мікроелектроніка”

[1] I.M. Budzulyak, Z.D. Kovalyuk, F.V. Motsnyi, V.B. Orletskyi. Study of supercapacitors with a double electrical layer, based on activated carbon materials // *Semiconductor Physics: Quantum Electronics & Optoelectronics*, 5(1), pp. 76-77 (2002).
 [2] А.Ю. Рыгачов, Н.А. Уриссон, Ю.М. Вольфович. Электрохимические характеристики и свойства поверхности активированных углеродных электродов двойного конденсатора // *Электрохимия*, 37 (11), сс. 1348-1356 (2001).
 [3] В.В. Немощкаленко. *Рентгеновская эмиссионная спектроскопия металлов и сплавов*. Изд – во “Наукова думка”, К. 318 с. (1972).

- [4] И.М. Будзуляк, Р.П. Лисовский, Р.И. Мерена, И.Ф. Миронюк, Б.К. Остафийчук, Я.Т. Соловко
Модификация свойств активированного углерода, используемого в конденсаторостроении // *Электрохимическая энергетика*, 6 (2), сс. 97-101 (2005).

I.M. Budzulyak, R.P. Lisovsky, R.I. Merena, B.I. Rachiy, Y.T. Solovko

Electrochemical Properties of Activated Carbon Alloyed by Cr, Mn and Er

*Precarpathian national University named after V.Stefanyk,
57 Shevchenko St., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine*

Influence of chemical modification of activated carbon (AV) is found out on his specific capacitance with the use of method of the second ionic mass-spectroscopy (SIMS). It is rotined that brings alloying over of AV a chrome, manganese and erbium to the improvement of him specific descriptions.

Key words: activated carbon, electrochemical capacitor, double electric layer, alloying, specific-capacitance.

УДК 537.311; 322; 621; 539.2; 539.27

ISSN 1729-4428

В.Н. Шевчук¹, Д.І. Попович², Ю.М. Усатенко¹, Р.Я. Серкіз¹, О.В. Цветкова¹

Парамагнітні центри в оксидних нанорозмірних порошках

¹Львівський національний університет імені Івана Франка, вул. Драгоманова, 50, м. Львів, 79005, Україна
e-mail: shvchuk@electronics.wups.lviv.ua

²Інститут прикладних проблем механіки і математики імені Ярослава Підстригача НАН України,
вул. Наукова, 36, м. Львів, 79060, Україна

Нанопорошки ZnO та SiO₂-10%V₂O₅ досліджено методом електронного парамагнітного резонансу (ЕПР) при температурі рідкого азоту. За допомогою растрового електронного мікроскопа-мікροаналізатора вивчалася морфологія поверхні зразків та їхній хімічний поелементний склад.

Зареєстровано складні спектри ЕПР. Найінтенсивніший сигнал ЕПР в обох наноматеріалах спостерігається в районі g-фактора вільного електрона. Припускається, що ці парамагнітні центри пов'язані з односторонніми вакансіями у кисневій підсистемі. Тонка структура лінії ЕПР у випадку наноконкомпозиту SiO₂-V₂O₅ приписується результату взаємодії неспареного електрона з ядром ізотопу V⁵¹. Два слабоінтенсивні сигнали ЕПР в ZnO у вищих полях відносно положення основного пов'язуються з мілким донорним рівнем та неконтрольованою домішкою відповідно.

Ключові слова: нанопорошок, окис цинку, діоксид кремнію, парамагнітний центр, растрова електронна мікроскопія.

Стаття постуила до редакції 30.12.2007; прийнята до друку 15.03.2009.

Вступ

У сучасних нанотехнологіях оксидні матеріали займають провідне місце. Діоксид кремнію SiO₂ традиційно застосовується у медичній хімії [1], наноелектроніці [2]. Його широко використовують для модифікації [3] різних властивостей інших наноматеріалів. Так, наноконкомпозит ZnO-високодисперсний SiO₂ володіє у 10-50 разів інтенсивнішою фотолюмінесценцією у порівнянні з нано-ZnO [4], на базі якого зокрема пропонується [5] створення люмінесцентних газових сенсорів. Введення нанорозмірного SiO₂ в полімерні композити зумовлює значні зміни їхньої надмолекулярної структури [6]. Аналогічне легування протонних провідників забезпечує високі провідні властивості [7]. Покриття поверхні магнетиту шаром SiO₂ підвищує його термічну стабільність [8].

Водночас покращення технічних характеристик SiO₂ проводиться введенням нанокластерів ванадію [9]. У цьому випадку при певних атомних співвідношеннях V/Si суттєву роль відіграє утворення мікрокристалів пентаоксиду ванадію під час синтезу.

Практична придатність наноматеріалів, як термодинамічно нерівноважних систем [10], у значній мірі залежить від дефектів у тому числі точкових. Останні визначають властивості матеріалу,

стабільність та відтворюваність його характеристик, впливають на розмірні ефекти. Інформативним методом дослідження наноматеріалів є метод електронного парамагнітного резонансу (ЕПР) [11]. Цим методом при кімнатній температурі досліджувалися нанопорошки ZnO [12] під впливом високих тисків та чистий а також з домішками перехідних іонів ZrO₂ [13, 14]. У досліджуваних неактивованих нанопорошках запропоновано переважно вакансійний тип утворення дефектів структури, з якими пов'язуються сигнали ЕПР. Аналізуються [13, 14] також можливості методу ЕПР як способу контролю технологій синтезу нелегованих та з різними парамагнітними домішками наноструктурованих оксидів.

Елементарні дефекти SiO₂ вивчалися багатьма дослідниками, у тому числі і методом ЕПР (див., напр., [15-17]). Зокрема показано, що киснева вакансія в SiO₂ може захоплювати дірку [15-18] і тоді такий центр (E'-центр) стає парамагнітним. Однак, встановлення закономірностей утворення, структури та природи точкових дефектів у наноматеріалах, як і в їх об'ємних аналогах, далеко до завершення (див., напр., [11-13, 17, 18]).

У даній роботі методом ЕПР досліджувалися нанопорошки ZnO та композиту SiO₂-V₂O₅. Хімічний мікроаналіз та вивчення морфології поверхні ущільнених тиском зразків проводилися з допомогою електронного мікроскопа.

I. Методика досліджень

Нанопорошки ZnO та нанокомпозиту SiO₂-10%V₂O₅ були отримані золь-гель методом, який забезпечував середні розміри первинних наночастинок у межах 30-40 нм. Для дослідження рельєфу поверхні ущільнених тиском 15 МПа зразків-таблеток (діаметр 6,0 мм, товщина 1,5 мм, перед пресуванням вихідні порошки перетирали) і проведення рентгенівського енергодисперсного мікроаналізу поелементного складу використовувалася растровий електронний мікроскоп-мікроаналізатор PEMMA-102-02 (виробництво підприємства ОАО SELMI, Україна [19]). Зображення отримані в режимі пружно відбитих (COMPO) електронів. Спектри ЕПР досліджувалися на радіоспектрометрах Radiopan (Польща) та PE-1306 (Росія) X-діапазону робочих довжин хвиль. Сигнал ЕПР реєструвався при температурі рідкого азоту з використанням спеціального кріостата, виготовленого з очищеного плавленого кварцу.

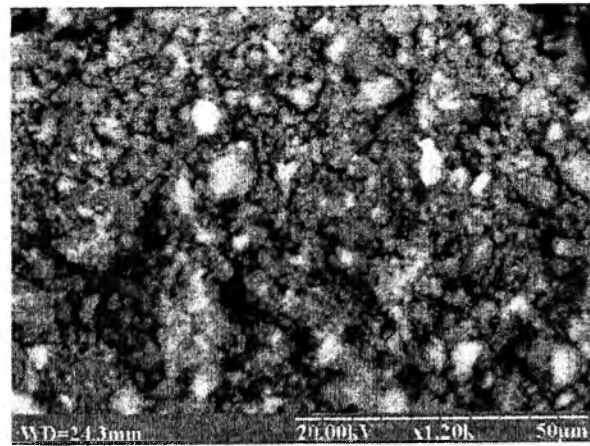


Рис. 1. Мікроструктура пресованого нанокомпозиту SiO₂-10% V₂O₅, отриманого з допомогою растрового електронного мікроскопа.

растрової електронної мікроскопії у таких випадках [19,21], нами оцінено розміри структурних елементів. Спостерігаємо полідисперсну систему переважно майже сферичної форми мікрооб'єктів, очевидно утворених "злипанням" окремих вихідних наночастинок. Більші вторинні угруповання розділені порами з середнім поперечником у межах близько 400-2000 нм. За умов спостереження реєструються найменші окремі зерна-агрегати, які мають у діаметрі близько 360-400 нм. Домінують відносно щільні надагрегати з діаметром у межах 600-800 нм. Останні формують угруповання з широким набором лінійних розмірів. Враховуючи експериментальні дані, особливості організації твердого тіла на нанорівні та теоретичні розрахунки в рамках концепції дискретності нанокластерів [11,22], можемо зауважити, що лінійні розміри агрегатів мікрочастинок є кратними мінімальним розмірам первинних наночастинок (30-40 нм).

Вимірювання спектрів ЕПР проведені при температурі рідкого азоту на частоті 9,156 ГГц як на порошках, так і на таблетках. В обох випадках сигнали ЕПР практично не відрізнялися. На рис. 3 показано типові лінії ЕПР досліджених

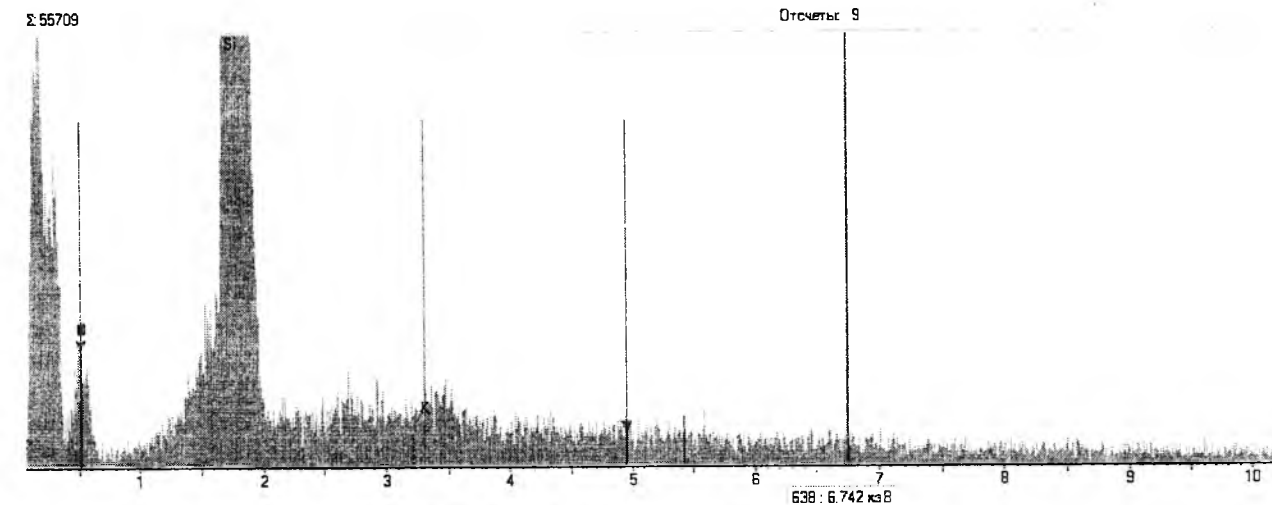


Рис. 2. Результат енергодисперсного аналізу елементного складу нанокомпозиту SiO₂-10%V₂O₅.

нанопорошків. Деякі параметри основних експериментально спостережуваних ліній ЕПР подано у таблиці. Інформацію про величину ефективного магнітного моменту дає фактор спектроскопічного розщеплення (g-фактор), залежний від напрямку. У нашому випадку за припущенням маємо ізотропний фактор спектроскопічного розщеплення (g*-фактор). Його значення в рамках загального формалізму методу ЕПР [23] для одного неспареного електрона у сильному магнітному полі з індукцією В в наближенні одиночної лінії оцінено за умови резонансного переходу між двома зееманівськими рівнями на частоті:

$$f_0 = g^* \beta B_0 / h.$$

Тут β – магнетон Бора, B_0 – зовнішнє резонансне магнітне поле, h – стала Планка. Значення констант β та h брали за новим переліком [24] фундаментальних фізичних величин.

Сигнали ЕПР спостерігаються в районі g-фактора вільного електрона ($g \approx 2,0023$), тобто електрона, що не володіє кутовим орбітальним моментом. Такий випадок реалізується для електрона, що перебуває на сильно делокалізованій молекулярній орбіталі. Порівняно невеликі значення ширини лінії ΔB (таблиця) можуть характеризувати ЕПР-сигнал у випадку слабкої спин-фононної взаємодії та швидкої релаксації електрона з відповідно малою заселеністю енергетично вищого рівня.

У зразках SiO₂-V₂O₅ (рис. 3,а-б) зафіксовано лінію ЕПР, яка має частково розділену структуру. Компоненти спектру (рис. 3,б) у межах точності вимірювання у першому наближенні є практично еквідистантними. Їх очевидно можна приписати результату розщеплення внаслідок взаємодії неспареного електрона з ядром ізотопа V⁵¹ (природний вміст 99,75 %, спин ядра I = 7/2 [15]). За відстанню між компонентами надтонкої структури

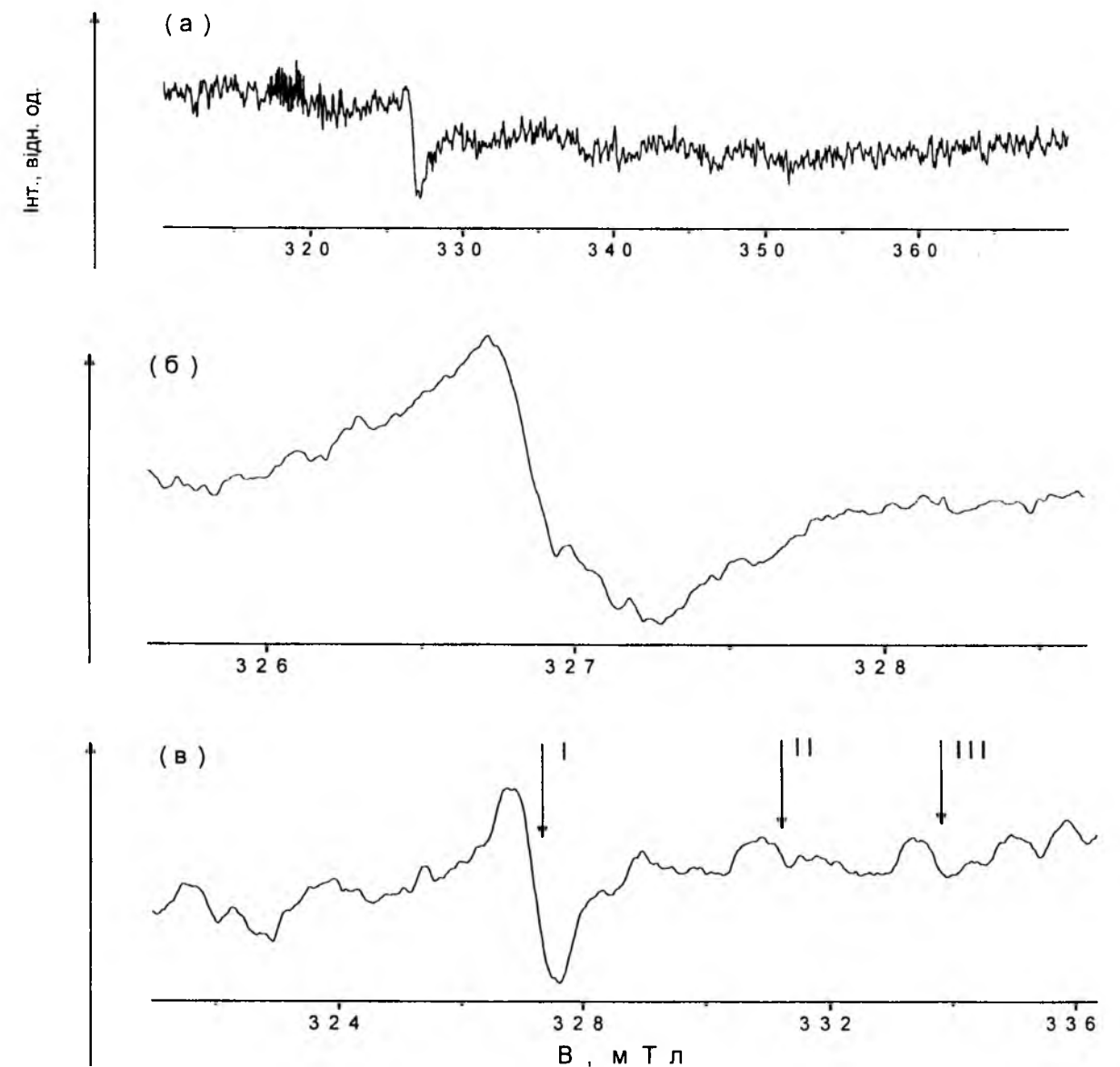


Рис. 3. Сигнали ЕПР наносистем SiO₂-10%V₂O₅ (а, б) та ZnO (в) при температурі рідкого азоту. Крива (а) – оглядовий спектр, (б) – основний спостережуваний сигнал, (I-III) на кривій (в) – виділені зареєстровані сигнали.

встановлено, що константа надтонкого розщеплення становить $\alpha_0 = 0,093$ мТл. При взаємодії з одним ядром V^{5+} за розрахунком слід очікувати $2I + 1 = 8$ компонент надтонкої структури.

Таблиця

Параметри (g^* -фактор та відстань між крайніми піками лінії ΔB) основних спостережуваних сигналів ЕПР в оксидних нанопорошках. (I-III) – номери сигналів згідно рис. 3в.

N п/п	матеріал	g^* -фактор	ΔB , мТл
1	SiO ₂ -10%V ₂ O ₅	2,0011 ± 0,0005	0,60 ± 0,09
2	ZnO	(I) 1,9976±0,0005 (II) 1,9752±0,0005 (III) 1,9603±0,0005	0,90 ± 0,09

В умовах експерименту внаслідок неповного розділення спектру з боку вищих полів можна виділити 5 компонент надтонкої структури. Інші компоненти зафіксувати важко у зв'язку з можливим неоднорідним уширенням ліній надтонкої структури та з особливостями їх розподілу за інтенсивністю [25]. При малій анізотропії g -фактора у системі хаотично орієнтованих центрів інтенсивності ліній якраз повинні характеризуватися [15] неоднорідним розподілом (інтенсивність крайніх ліній відносно центральної обернено пропорційна відстані між ними у степені 1/2). Подібні закономірності надтонкої структури недавно вивчали автори [26] на прикладі каталітичної системи TiCl₄ + Al(i-C₄H₉)₃.

Таким чином парамагнітний центр в SiO₂-V₂O₅ формується у близькій координаційній сфері іона V. Ванадій, перебуваючи у п'ятивалентному стані, ЕПР-сигналу не дає. Зареєстрований парамагнітний центр ймовірно пов'язаний з кисневою вакансією, в полі дії якої знаходиться один електрон. При побудові кінцевої моделі парамагнітного центра в SiO₂-V₂O₅ слід врахувати також схильність іонів V до зміни свого зарядового стану.

На рис.3в показано отриманий спектр ЕПР нанопорошку ZnO. Спостерігається складний спектр, у якому можна виділити декілька ліній (I-III). Інтенсивність центральної лінії ЕПР-сигналу у дві три рази більша від інтенсивностей інших, слабких, які фіксуються як зі сторони нижчих, так і вищих полів. Близькі за виглядом та значеннями g -фактора ЕПР-сигнали спостерігали при кімнатній температурі у нанопорошку ZnO з вільною поверхнею 3,6 м²/г (р.а. Kemika, Zagreb) у залежності від зовнішнього тиску до 8 ГПа [12]. Разом з тим у таких вихідних порошках ZnO до пресування ЕПР-сигнали при кімнатній температурі не спостерігались. У дисперсному ZnO за інших умов, як повідомляють ті ж автори [12], парамагнітні центри мають місце.

У пресованих зразках ZnO згідно з аналізом ЕПР-даних та з їх зіставленням з кристалічними аналогами зауважили [12], що g -фактор у межах значень близько 2,02-1,96 зменшується для парамагнітних центрів у ряду: асоціат "вакансія

Zn+міжвузельний Zn" → "вакансія Zn" → "бівакансія Zn" → "вакансія O" → "мілкий донорний центр" → "неконтрольована домішка". Очевидно, що тут йдеться про центри з неспареним електроном. Інтенсивності ліній, відповідних до шести названих центрів, нелінійно залежать від тиску та температури відпалу. Домінує лінія ЕПР-сигналу, пов'язаного з комплексами – бівакансіями Zn, загальна кількість яких зростає при зростанні тиску (інтенсивність відповідної лінії ЕПР збільшується, а віднесеної до поодиноких вакансій Zn – зменшується).

Наші вимірювання дають основний (I) ЕПР-сигнал, який найімовірніше може бути пов'язаний з однозарядною кисневою вакансією ($g^* = 1,9976$, див. табл.; близькі значення g -фактора $g_{\perp} = 1,9965 \pm 0,0008$ та $g_{\parallel} = 1,9950 \pm 0,0008$ отримано авторами [12] у випадку такої ж вакансії). Інтенсивності решти спостережуваних ліній (рис. 3,в) є малі.

Необхідно зауважити, що центр ЕПР з вказаними значеннями g -фактора, як це обговорюється в [27], може бути приписаний як вакансії кисню, так і міжвузельному кисню. Ми надаємо перевагу першому припущенню, оскільки міжвузельний кисень може мати місце у спеціально обробленому ZnO [27]. Автори [28] методом ЕПР також спостерігали кисневу вакансію з неспареним електроном, що взаємодіяв з ізотопом Zn⁶⁷ (вміст у природній суміші ізотопів 4,11 %, $I = 5/2$, зафіксовано відповідну кількість компонент надтонкої структури). У праці [29] методом ЕПР встановлено, що донорно-акцепторні центри в порошку ZnO виникають внаслідок присутності одновалентних домішок лужних металів, або ж власних дефектів, пов'язаних з нестехіометрією.

Отже, основний зареєстрований сигнал ЕПР у дослідженному ZnO можемо розглядати як такий, що пов'язаний з вакансією кисню. ЕПР-сигнали зі сторони вищих полів по відношенню до основного швидше за все пов'язані, як і в статтях [12,29], з мілким донорним рівнем (II) та неконтрольованою домішкою (III) відповідно. Внаслідок низької інтенсивності (співвідношення сигнал/шум мало відрізняється від 1) ЕПР-сигналів зі сторони нижчих полів їх однозначно ідентифікувати важко.

Як бачимо з проведених експериментів та з аналізу літературних даних [12-14,27-30], встановлення природи парамагнітних центрів, зважаючи на складний характер дефектної структури нанодисперсних систем, взаємодію окремих сортів дефектів, схильності до комплексоутворення, як у нанопорошку ZnO так і у наноккомпозиті SiO₂-V₂O₅, вимагає додаткових досліджень.

Шевчук В.Н. – кандидат фіз.-мат. наук, старший науковий співробітник;

Попович Д.І. – кандидат фіз.-мат. наук, старший науковий співробітник;

Усатенко Ю.М. – науковий співробітник;

Серкіз Р.Я. – науковий співробітник;

Цветков О.В. – науковий співробітник.

- [1] *Медицинская химия и клиническое применение диоксида кремния*: Под ред. А.А. Чуйко. Наукова думка, К. 416 с. (2003).
- [2] А.Л.Асеев. Наноматериалы и нанотехнологии для современной полупроводниковой электроники // *Российские нанотехнологии*, 1(1-2), сс. 97-110 (2006).
- [3] В.М. Гунько, І.Ф. Миронюк, В.Л. Челядин, Р.В. Ільницький, В.О. Коцюбинський, Т.В. Гергель, Р. Лобода, Я. Скубішвська-Земба. Структурні і адсорбційні властивості пірогенних оксидів TiO₂, TiO₂/SiO₂ та TiO₂/Al₂O₃ // *Фізика і хімія твердого тіла*, 8(2), сс. 321-326 (2007).
- [4] С.М. Мо, Y.H. Li, Y. Zhang, I.D. Zhang. Enhancement effect of photoluminescence in assemblies of nano-ZnO particles/silica aerogels // *Journal of Applied Physics*, 83(8), pp. 4389-4391 (1998).
- [5] Б.К. Котлярчук, І.Ф. Миронюк, Д.І. Попович, А.С. Середницький. Одержання нанопорошкових окисних матеріалів та дослідження їх люмінесцентних властивостей // *Фізика і хімія твердого тіла*, 7(3), сс. 490-494 (2006).
- [6] P.P. Gorbyk, V.V. Levandovs'kyi, R.V. Mazurenko, S.M. Makhno, O.V. Kondratenko, O.O. Chujko. Effect of highly disperse silicon dioxide on properties of polymeric composites polychlorotrifluoroethylene – silver iodide // *Physics and Chemistry of Solid State*, 7(3), pp. 551-554 (2006).
- [7] V.G. Ponomareva, G.V. Lavrova, L.G. Simonova. Effect of SiO₂ morphology and pores size on the proton nanocomposite electrolytes properties // *Solid State Ionics*, 119(1-4), pp. 295-299 (1999).
- [8] Л.С. Семко, П.П. Горбик, Л.П. Сторожук, І.В. Дубровін, О.О. Чуйко, О.І. Оранська, О.І. Скрипка. Синтез та властивості нанокомпозитів на основі магнетиту, модифікованого оксидом кремнію // *Доповіді НАН України*, (3), сс. 153-1160 (2007).
- [9] В.А. Зажигалов, С.Б. Гриненко, Ю.П. Зайцев, Е. Стох, Е. Подобински, А. Коваль // *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*, 2(4), сс. 1215-1222 (2004).
- [10] Р.А. Андриевский. Современные проблемы наноструктурного материаловедения // *Наноструктурное материаловедение*, (1), сс. 5-13 (2005).
- [11] И.П. Суздаев. *Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. Серия: «Синергетика: от прошлого к будущему»*. КомКнига, М. 592 с. (2006).
- [12] M.G. Kakazey, G.N. Kakazey, J.G. Gonzales-Rodriguez. Mechanochemical effects on the defects structure in ZnO powders subjected to hydrostatic pressure // *Crystal research and technology*, 36(4-5), pp. 429-439 (2001).
- [13] А.Б. Брик, М.Д. Глинчук, И.П. Быков, В.В. Бевз, Т.Е. Константинова. Влияние отжига на характеристики объемных и поверхностных парамагнитных центров в наноразмерных частицах ZrO₂ // *Наноструктурное материаловедение*, (1), сс. 91-99 (2005).
- [14] А.Б. Брик, М.Д. Глинчук, И.П. Быков, В.В. Бевз, Т.Е. Константинова, И.А. Даниленко, А.М. Калиниченко. Влияние иттрия на радиоспектроскопические характеристики наноразмерных порошков ZrO₂ с примесью хрома // *Наноструктурное материаловедение*, (1), сс. 67-76 (2006).
- [15] Я.Г. Клява. *ЭПР-спектроскопия неупорядоченных твердых тел*. Зинатне, Рига. 320 с. (1988).
- [16] А.Е. Патраков, В.А. Гриценко, Г.М. Жидомиров. Взаимодействие с носителями заряда и спектр оптического поглощения ассоциата элементарных дефектов в SiO₂: вакансия кислорода/силиленовый центр // *Фізика твердого тела*, 46(11), сс. 1955-1959 (2004).
- [17] В.А. Гриценко, Ю.Н. Новиков, А.В. Шапошников, Ю.Н. Мороков. Численное моделирование собственных дефектов в SiO₂ и Si₃N₂ // *Фізика твердого тела*, 35(9), сс. 1041-1049 (2001).
- [18] А.В. Шапошников, В.А. Гриценко, Г.М. Жидомиров, М. Роджер. Захват дырок на двухкоординированный атом кремния в SiO₂ // *Фізика твердого тела*, 44(6), сс. 985-987 (2002).
- [19] А.В. Асадуллаева, С.В. Базылев, В.М. Горяной, А.Ф. Дербенев, В.К. Иванюк, И.С. Лялько, Л.М. Морозова, А.В. Падусенко, В.Н. Рыбак, О.А. Сидора, А.А. Сорока, Н.И. Стародуб, С.Г. Хмиловец, Л.А. Шевченко, Ю.В. Шестаков, В.С. Купко. Новые средства измерения в области электронной микроскопии и масс-спектрологии // *Український метрологічний журнал*, (1), сс. 53-56 (2007).
- [20] *Количественный электронно-зондовый микроанализ*. Под ред. В.Скотта, Г. Лава. Мир, М. 352 с. (1986).
- [21] Ю.Д. Ягодкин, С.В. Добаткин. Применение электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа для определения размеров структурных элементов в нанокристаллических материалах (Обзор) // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*, 73(1), сс. 38-49 (2007).
- [22] Н.П. Юшкин, В.И. Павлишин, А.М. Асхабов. Ультрадисперсное состояние минерального вещества и проблемы наноминералогии // *Мінералогічний журнал*, 25(4), сс. 7-31 (2003).
- [23] Дж. Вертц, Дж. Болтон. *Теория и практические применения метода ЭПР*. Мир, М. 546 с. (1974).
- [24] *Фундаментальные физические постоянные (1998)*. Перевод с англ. А.А. Радциг. *Успехи физических наук*, 173(3), сс. 339-344 (2003).
- [25] С.А. Альтшулер, Б.М. Козырев. *Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп*. Наука, М. 672 с. (1972).
- [26] Н. Махиянов, В.В. Биктагиров. Сверхтонкая структура спектров ЭПР каталитической системы TiCl₄+Al(i-C₄H₉)₃ // *Журнал прикладной спектроскопии*. 74(2), сс. 174-177 (2007).

- [27] В.А. Никитенко. Люминесценция и ЭПР оксида цинка (обзор) // *Журнал прикладной спектроскопии*, **57**(5-6), сс. 367-385 (1992).
- [28] J.M. Smith, W.E. Vehse. ESR of electron irradiated ZnO confirmation of the F^+ center // *Physics Letters*, **31A**(3), pp. 147-147 (1970).
- [29] P.H. Kasai. Electron spin resonance studies of donors and acceptors in ZnO // *Physical Review*, **130**(3), pp. 989-995 (1963).
- [30] A.B. Brik. Anomalous signal registered by EPR spectrometer in nano-scale particles of organic and mineral components of biominerals // *Mineralogical Journal*, **24**(5/6), сс. 29-39 (2002).

PACS: 61.43.DQ, 68.60.DV, 71.20.RV

ISSN 1729-4428

V.N.Shevchuk¹, D.I.Popovych², Yu.N.Usatenko¹, R.Ya.Serkiz¹, O.V.Tsvetkova¹**Paramagnetic Centers in Nanoscale Oxide Powders**¹Lviv Ivan Franko National University, 50 Dragomanov Str., Lviv, 79005, Ukraine
e-mail: shvchuk@electronics.wups.lviv.ua²Yaroslav Pidstryhach Institute of Applied Problems of Mechanics and Mathematics NASU, 3b Naukova Str., Lviv 79060, Ukraine

Nanopowders ZnO and SiO₂-10%V₂O₅ were investigated by electron paramagnetic resonance (EPR) method at temperature of liquid nitrogen. Using raster electron microscope-microanalyzer were studied surface morphology and chemical elementwise composition of samples.

The complex EPR spectra were registered. In both nanomaterials most intense signal about g-factor of free electron is detected. These paramagnetic centers are hypothetically associated with singly-charge vacancies in oxygen sublattice. In case of nanocomposite SiO₂-V₂O₅ fine structure of EPR line is described to the result of unpaired electron and isotope nucleus V⁵¹ interaction. Two lowintense EPR signals in case ZnO in higher magnetic fields are described as shallow donor state and uncontrolled impurity respectively.

Р.І. Бігун., З.В. Стасюк

Електронна структура ультратонких плівок міді та золотаЛьвівський національний університет імені Івана Франка
вул. Драгоманова, 50, Львів, 79005.

Електронну структуру тонких плівок міді та золота розраховано в рамках теорії функціоналу густини. Отримано розмірні залежності енергії Фермі E_F та відносного відхилення сталої ґратки δa досліджуваних плівок металів. Показано, що параметри електронної структури електрично суцільних плівок благородних металів товщиною більшою за 2-3 нм достатньо близькі до відповідних параметрів масивного металу.

Ключові слова: тонкі металеві плівки благородних металів, електронна структура, теорія функціоналу густини, енергія Фермі, постійна ґратки.

Стаття поступила до редакції 16.04.2008; прийнята до друку 15.03.2009.

Вступ

Електричні властивості тонких плівок металів, товщини яких сумірні середній довжині вільного пробігу електронів достатньо добре описують теорії класичного розмірного ефекту [1,2]. В тонкій плівці металу поверхня виступає в ролі додаткового центра розсіювання і дає відповідний внесок у сумарний опір плівки (правило Матіссена). Коли товщина плівки стає співмірною або близькою до довжини хвилі Фермі λ_F вільного електрона, на явища переносу починають впливати додаткові квантово-інтерференційні ефекти. Фішер [3] при дослідженні розмірних залежностей опору плівок платини виявив осциляції провідності із зміною товщини плівки металу. Їх виникнення яких пов'язують з квантуванням електронних станів в напрямку зміни товщини плівки d . Аналогічні осциляційні зміни, провідності при зростанні товщини в плівках золота, осаджених на поверхню кремнію, спостерігали Ялуховський М. та Бауер Е. [4]. В роботах Тесановіча З. [5,6] на основі квантово-механічного підходу до аналізу впливу поверхневих шорсткостей на транспортні явища в металевих плівках, було виявлено залежність умов квантового переносу від амплітуди поверхневих шорсткостей. Результати теорії успішно використано для пояснення розмірних залежностей питомого опору тонких плівок CoSi₂. Було показано, що питома провідність σ має набагато сильнішу залежність від товщини ($\sigma \sim d^2$) тонких плівок, на відміну від поведінки товстих плівок ($\sigma \sim d$). Отримані результати були узагальнені в роботах Фішмана Д. та Цалецкого Д. [7-9], в яких показано, що в режимі квантового переносу заряду залишкова провідність проявляє степеневу

залежність від товщини плівки d : $\sigma \sim d^\alpha$ (де $2,1 < \alpha < 6$). Показник $\alpha = 2,1$ відповідає числу каналів провідності $N \gg 1$, що характеризує металевий перенос заряду у плівці, а $\alpha = 6$ відповідає $N = 1$ та характеризує напівпровідникові та діелектричні плівки. Вище проаналізовані експериментальні роботи та теорії пояснення явищ переносу заряду базуються на припущенні, що електронна структура досліджуваного зразка ідентична електронній структурі масивного зразка металу, в той час як поверхня зразка та її стан є основним чинником зміни електронного енергетичного спектру досліджуваних плівок. Тому цікавим є розрахунок зонної енергетичної структури дуже тонких плівок металів з метою виявлення умов при яких електронний спектр плівкового зразка може вважатись ідентичним електронній структурі масивного металу.

Дослідженню зонної структури вільних плівок металів присвячено деякі роботи. Результати дослідження електронної структури вільних плівок літію товщиною 1-5 моношарів представлено в роботі [10], в якій показано існування лінійної залежності між числом каналів провідності та кількістю моношарів у плівці літію. Відзначено, що електронна структура вільних плівок літію товщиною більшою за 5 атомних шарів близька до електронної структури масивного зразка металу. Подібні висновки було зроблено для плівок Al(111) товщиною більшою 6 атомних шарів [11]. При експериментальному дослідженні провідності плівок міді та заліза товщиною від 1 до 32 атомних [12-14] показано, що відхилення параметрів електронної структури плівки міді в області товщин $d > 5$ атомних

шарів є незначним в порівнянні з відповідними параметрами масивних зразків металів.

В даній роботі в рамках теорії функціоналу густини досліджено поведінку електронної структури вільних плівок міді та золота із зростанням їх товщини та встановлено критичну товщину, вище якої енергетичний спектр плівки стає близьким до зонного енергетичного спектру масивного зразка.

I. Методика розрахунку

Розрахунок зонної структури плівок досліджуваних металів на основі наближення повнопотенціальних лінеаризованих присднаних плоских хвиль (FLAPW) в рамках теорії функціоналу густини [15,16]. Блюгелем С. та Бігмаером Д. [15] проведено детальний аналіз даної теорії, зокрема особливості її використання при дослідженні тонких плівок та поверхні твердого тіла. В [15] розроблено програмний пакет FLEUR на базі теорії функціоналу густини, який дозволяє проводити розрахунки зонної структури низькорозмірних систем та тонких плівок. Ab initio розрахунок зонної структури плівок проведено в рамках теорії функціоналу густини з використанням узагальненого градієнтного наближення запропонованого у роботі [17]. При розрахунку хвильових функцій, покладено наступні значення параметрів: $k_{MAX} = 4.0 \text{ a.o.}^{-1}$ ($1 \text{ a.o.} = 0,5291772108 \text{ \AA}$) та $G_{MAX} = 13,5 \text{ a.o.}^{-1}$. MT радіус для плівок міді та золота вибрано відповідно $R_{MT} = 2,18 \text{ a.o.}^{-1}$ та $R_{MT} = 3,12 \text{ a.o.}^{-1}$. Момент імпульсу для розрахунку густини станів в середині MT сфери обмежували на $l_{max} = 8$. При інтегруванні в k -просторі по двомірній зоні Брілюєна для елементарної комірки обмеженої двома поверхнями було вибрано 15 спеціальних k -точок, кількість яких була достатньою для досягнення збіжності за 17 ітераційних циклів. Структура плівки вважалась зреласованою, такою що досягнула свого мінімального значення енергії, якщо сумарна величина сил, що діють на атом є меншою за 1 mhart/a.o ($1 \text{ hart} = 27,2113845(23) \text{ eV}$). Для досягнення плівкою металу даної товщини найменшого значення енергії, системі дозволялось здійснювати релаксуючі зміщення у всіх напрямках координатних осей OX, OY, OZ..

II. Обговорення результатів

Розрахунок електронної енергетичної структури вільних металевих плівок, виконаний при трактуванні плівки в якості одномірного потенціальної ями шириною рівною товщині плівки, дає осциляційні залежності основних параметрів від товщини шару [7-9]. Для ілюстрації сказаного на Рис. 1 наведено відносні зміни енергії Фермі плівки міді при зміні товщини шару. З рисунка видно, що в діапазоні товщин в межах 1-10 атомних шарів наявні осциляції E_F і лише при більшій товщині плівок енергія Фермі прямує до величин близьких енергії

Фермі масивного металу. Розрахунок електронної будови плівок одновалетних металів, виконаний з

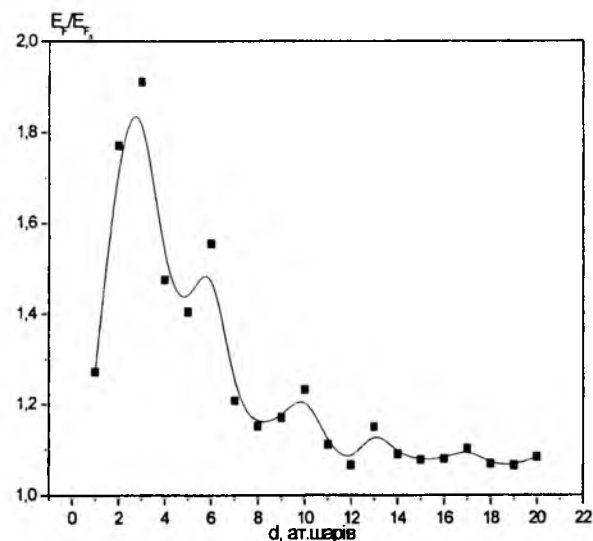


Рис. 1. Відносні зміни енергії Фермі у плівці металу при зміні товщини плівки. E_{F_0} – енергія Фермі масивного металу.

використанням моделі [15-17] дає більш реальні результати. На рис. 2 наведено результати розрахунку з використанням підходів [15-17] зміни величини енергії Фермі E_F та зміни періоду ґратки $\delta a = a - a_0$ плівок міді та золота. З рисунка видно, що найбільші відхилення періоду ґратки та значень енергії Фермі спостерігаються в області малих товщин плівки металу (1-3 атомних шарів), а при товщинах 5-6 атомних шарів амплітуда осциляцій зменшується.

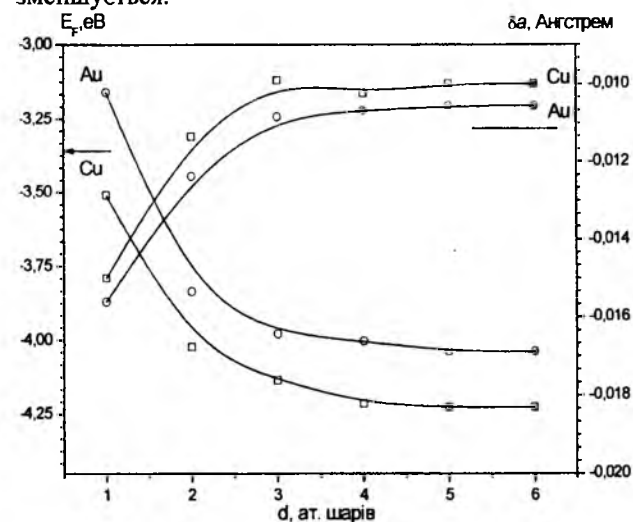


Рис. 2. Залежність енергії Фермі E_F та відносного відхилення сталої ґратки δa плівок міді та золота від товщини плівки.

Розрахована величина енергії Фермі досягає величин близьких енергії Фермі масивного металу, а розрахований період кристалічної ґратки в межах точності розрахунку співпадає з періодом ґратки масивного металу. Отриманий результат дозволяє

стверджувати, що параметри електронної структури суцільних металевих плівок товщиною біля 6 атомних шарів (товщина шару 2-3 нм) близькі до аналогічних параметрів масивного металу. Тому при трактуванні результатів експериментального дослідження електричних властивостей плівок ультратонких суцільних плівок металів можна користуватись виразами теорії [5-9]. Зауважимо, що таке трактування було здійснене в експериментальних роботах [18-19].

Висновки

1. При розрахунку параметрів електронної

структури ультратонких вільних суцільних плівок міді і золота отримано розмірні залежності цих параметрів.

Показано, що параметри електронної структури суцільних плівок благородних металів при товщині плівки 2-3 нм достатньо близькі до відповідних параметрів масивного металу.

Стасюк З.В. – доктор фізико-математичних наук, професор, завідувач кафедри фізичної і біомедичної електроніки.
Бігун Р.І. – кандидат фізико-математичних наук, асистент кафедри фізичної і біомедичної електроніки, факультету електроніки.

- [1] M.A. Angadi. Review. Some transport properties of transition metal films // Journ. Matter. Sci.- 1985.- Vol.2, №3.- P.761-796.
- [2] Z. V. Stasyuk. Quasiclassical models of electron transport phenomena in thin metal films // Journ. Phys. Studies.- 1999.- Vol.3, №1.- P.102-106.
- [3] G. Fisher., H. Hoffman. Oscillation of the electrical conductivity with film thickness in very thin platinum films // Sol. Sta. Com.- 1980.- Vol.35.- P. 793-796.
- [4] M. Jalochowski., E. Bauer. Resistance oscillations crossover in ultrathin gold films // Phys. Rev. B.- 1988.- Vol.37, № 15.- P.8622-8623.
- [5] Tesanovic Z., Jaric M., Maekawa S. Quantum transport and surface scattering // Phys. Rev. B.- 1986.- Vol.57, № 21.- P.2760-2763.
- [6] Tesanovic Z. Surface scattering effects in quantum transport // J. Phys. C: Solid State Phys.- 1987.- Vol.20, № 6.- P.L829-L834.
- [7] Fishman G., Calecki D. Surface-induced resistivity of ultrathin metallic films: a limit law // Phys. Rev. Letters.- 1989.- Vol.62, №11.- P.1302-1305.
- [8] Fishman G., Calecki D. Influence of surface roughness on the conductivity of metallic and semiconducting quasi-two-dimensional structures // Phys. Rev. B.- 1990.- Vol.43, № 14.- P.11581-11586.
- [9] Calecki D. Galvanomagnetic phenomena and surface roughness in thin metallic films // Phys. Rev. B.- 1990.- Vol.42, № 11.- P.6906-6915.
- [10] Boettger J. C., Trickey S. B. Quantum size effects in equilibrium lithium ultrathin layers // Phys. Rev. B.- 1992.- V.45, №3.- P. 1363-1372.
- [11] Boettger J.C. Persistent quantum size effect in aluminium films up to twelve atom thick // Phys. Rev. B.- 1996.- Vol.53, №19.- P. 13133-13137.
- [12] F. Di. Tolla., A. Dal Corso., J. A Torres., E. Tosatti. Electron properties of ultra-thin aluminum nanowires // Surf. Sci.- 2000.- V.454-456.- P.947-951.
- [13] Fedorov D., Zahn P., Mertig I. Size effects and conductivity of ultrathin Cu films // Thin Solid Films.- 2005.- Vol.473.- P.346-350.
- [14] Fedorov D V., Zahn P., Mertig I. Manifestation of quantum confinement in transport properties of ultrathin metallic films // Thin Solid Films.- 2007.- V.515, №17.- P.6921-6926.
- [15] Blügel S., Bihlmayer G. Full-Potential linearized augmented planewave method // Computational Nanoscience.- 2006.- V.31.- P. 85-129.
- [16] Jones R.O., Gunnarson O. Density functional formalism, its applications and prospects // Rev. Mod. Phys.- 1989.- V.61.- P.689-695.
- [17] Jones R.O. Introduction to density functional theory and exchange-correlation energy functional // Computational Nanoscience.- 2006.- V.31.- P. 45-70.
- [18] Р.І. Бігун, З.В. Стасюк. Перехід від квантового до класичного переносу заряду в тонких плівках міді // Фізика і хімія твердого тіла. - 2005. - Т.6, №3. - С. 414-417.
- [19] З.В. Стасюк, Р.І. Бігун. Балістичний перенос заряду в ультратонких плівках міді // Металлофізика і новітні технології.- 2007.- Т.29, №6.- С.781-785.

R.I. Bihun, Z.V. Stasyuk

Electron structure of Ultrathin Copper and Gold Films*'Ivan Franko' Lviv National University
50, Dragomanova Str., Lviv, 79005, Ukraine*

Electron structure of ultra thin copper and gold films in the framework of density functional theory (DFT) was calculated. Fermi energy and relative change of crystal lattice constant size dependences were obtained. It was shown, that electron structure parameters of copper and gold films with thickness more 2-3 nm are close to bulk metals.

Key words: thin metal films, electron structure, density functional theory, Fermi energy, constant of crystal lattice.

УДК 621.315.592

ISSN 1729-4428

Д.М. Фреїк¹, Г.Є. Малашкевич², Р.І. Никируй¹,
А.М. Горбачева², В.В. Бачук¹**Структура і оптичні властивості
наноструктурованого пюмбум телуриду**¹Фізико-хімічний інститут Прикарпатського університету імені Василя Стефаника, вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76025, Україна, E-mail: freik@pu.if.ua²Інститут фізики Національної академії наук Білорусі, Мінськ, Білорусь

У роботі приведені результати дослідження структури і оптичних властивостей наноструктурованих тонких плівок РbТе, вирощених із парової фази у методі гарячої стінки на сколах (0001) слюди-мусковіт. Встановлено залежність крутизни високочастотного краю фундаментального поглинання і області оптичного пропускання від топології наноструктур.

Ключові слова: пюмбум телурид, наноструктура, оптичні властивості, край поглинання.

Стаття поступила до редакції 20.01.2009; прийнята до друку 15.03.2009.

Вступ

Наноструктури напівпровідникових матеріалів привертають увагу перш за все у зв'язку із можливостями широкого використання у наноелектроніці – одноелектронні ключі, тунельні діоди, транзисторні структури і квантові лазери [1].

Сучасний технологічний стан дає можливість отримати структури, у яких реалізується квантовий розмірний ефект, тому на перший план стають питання, пов'язані із дослідженням їх структури і властивостей [2].

Наноструктури халькогенідів свинцю і, особливо, РbТе є предметом детального вивчення в ряді робіт [3-5], серед яких слід відзначити і наш огляд [6]. Зокрема у роботах [7-8] проведені дослідження процесів росту і топології епітаксійних наноструктур РbТе на сколах слюди-мусковіт. Однак залишаються невивченими їх фізичні властивості.

У цій роботі представлені перші результати із дослідження оптичних властивостей наноструктур РbТе.

I. Методика експерименту

Нанокристалічні епітаксійні структури РbТе отримували осадженням газодинамічного потоку пари на свіжі сколи (0001) слюди-мусковіт марки СТА. Технологічні умови і деякі характеристики плівок наведено у таблиці. Зауважимо, що проведено експерименти для різних температур росту

конденсату $T_n=(353-633)$ К та його товщин (4,3-8,5) мкм. Температура стінок камери складала $T_c=660$ К, а випаровування наважки $T_n=820$ К.

Морфологія поверхні наноструктур досліджувалася на скануючому електронному мікроскопі LEO-1420REM, а також на атомно-силовому мікроскопі (АСМ) Nanoscope 3a Dimension 3000 (Digital Instruments, США) в режимі періодичного контакту. Вимірювання проведені в центральній зоні зразка з використанням серійних кремнієвих зондів NSG-11 із номінальним радіусом закруглення вістря до 10нм (NT-MDT, Росія).

Оптичні властивості плівок РbТе досліджувалися на ІК-Фур'є спектрометрі FT-IR NEXUS.

Таблиця
Технологічні фактори осадження із парової фази методом гарячої стінки наноструктур РbТе

Номер зразка	Час осадження, хв	T_n , °К	Товщина конденсату, мкм	Швидкість росту, мкм/хв
30-31	10	429	8,3	0,83
32-33	7	429	6,5	0,93
35-36	5	433	5,4	1,08
37-38	3	426	4,3	1,43
39-40	10	383	8,3	0,83
41-42	10	353	8,4	0,84
43-44	10	633	8,1	0,81
2-3	10	408	8,5	0,85

II. Структура плівок

Деякі результати дослідження морфології поверхонь наноструктур методом АСМ та її розрахунки представлено на рис. 1. Аналіз цих результатів дає можливість встановити певні закономірності у формуванні епітаксійних наноструктур у залежності від температури росту та їх товщини. Так, зокрема, низькі температури осадження $T_p=353$ К (рис. 1, а) сприяють формуванню нанокристалів із переважанням швидкості росту у тангенціальному напрямку до поверхні підкладки. На це вказує те, що їх лінійні розміри у площині підкладки по азимуту (0,2-1,4) мкм значно переважають розміри у нормальному напрямку – висота нанокристалів ~ 100 нм (рис. 3,а). Підвищення температури росту до $T_p=(380-408)$ К призводить до формування більш однорідних нанокристалів як по формі, так і за лінійними розмірами в азимутальному та нормальному напрямках до поверхні підкладки (рис. 1, б). Хоча лінійні розміри кристалів у площині підкладки (0,1-0,7) мкм для цих умов осадження значно перевищують їх висоту (100-350) нм (рис. 3, б,в).

Подальше підвищення температури осадження до призводить до росту на фоні нанокристалів добре сформованих ступенів росту (рис. 1, в).

Зауважимо, що із підвищенням температури росту T_p шорсткість поверхні нанокристалічних структур зростає і складає ~ 33 нм (353 К), ~ 49 нм (383 К) і ~ 86 нм (633 К) відповідно.

Цікавою є залежність топології епітаксійних структур від їх товщини. Для тонких плівок характерним є формування наноструктур із округленими гранями і без чіткої огранки. Із збільшення часу осадження і товщини конденсату до (5,4-6,5) мкм має місце ріст добре сформованих нанокристалів різної висоти (50-400) нм (рис. 6, б,в) з лінійними розмірами в основі до 1 мкм.

III. Оптичні властивості

На рис. 2 зображені спектри поглинання плівок в області височастотного краю фундаментального поглинання. Розривши при $\nu \approx 3650$ cm^{-1} на спектральних кривих пов'язаний з неможливістю коректного вимірювання оптичної густини із-за інтенсивної смуги поглинання іонів гідроксилу в слюді. Видно (рис. 2), що крутизна смуги оптичного поглинання плівки із сформованими нанокристалітами (рис. 1,в) набагато більша, ніж плівок, для яких частина цих мікрокристалів розташована паралельно поверхні і топологія не є

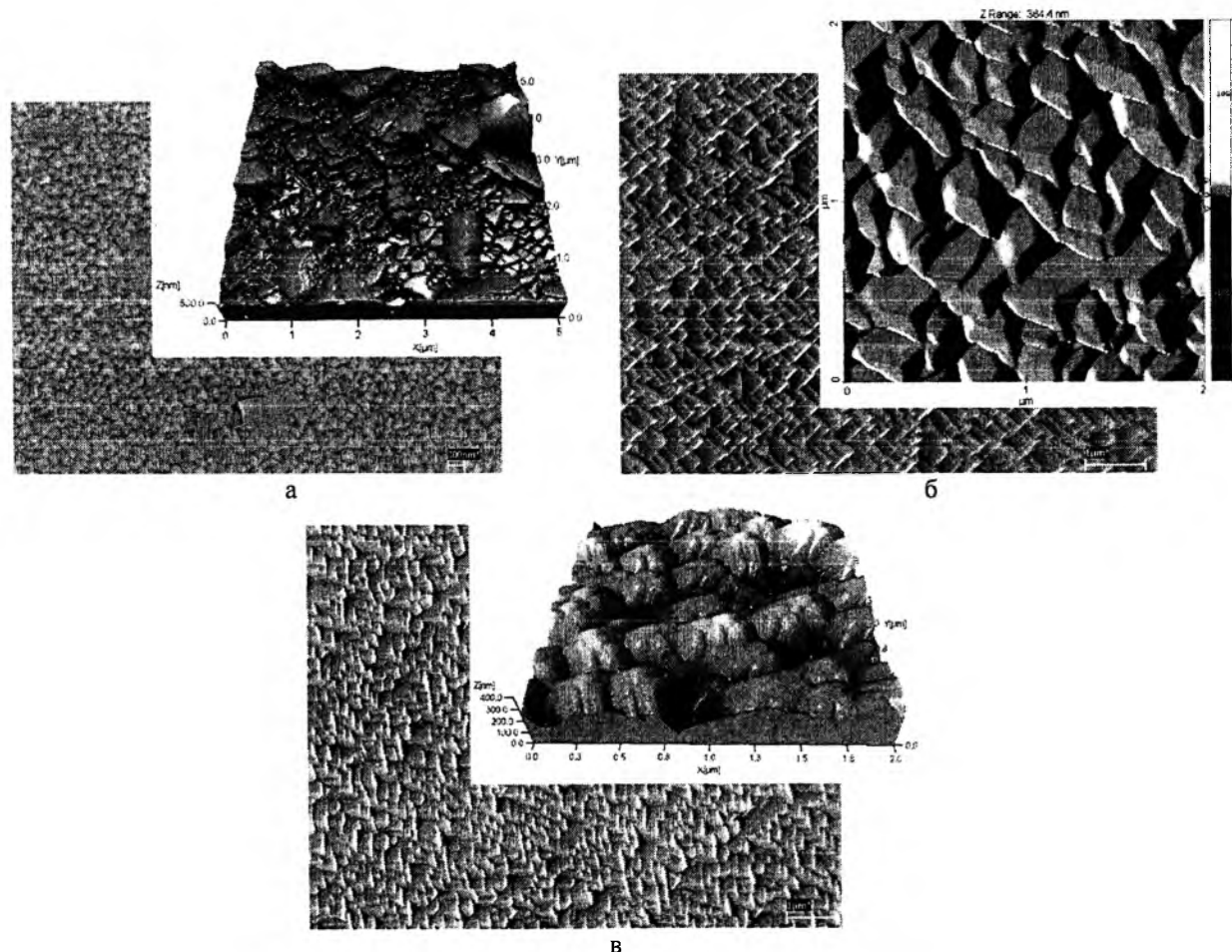


Рис. 1. Електронно-мікроскопічні і атомно-силові (АСМ) зображення (вставки) поверхні наноструктур PbTe, осаджених на сколи (0001) слюди при температурах T_p , К: 353 (а – №41-42); 408 (б – №2-3); 429 (в – №30-31) (таблиця)

періодичною (рис. 1, а).

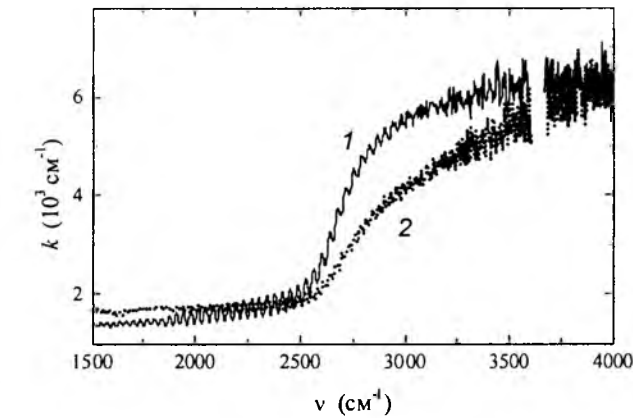


Рис. 2. Спектри оптичного поглинання наноструктур PbTe на підкладках слюди: 1 – зразки №30-31; 2 – зразки №41-42 (таблиця).

Значна зміна крутизни височастотного краю фундаментального поглинання залежно від орієнтації мікрокристалів зростання можна пояснити головним чином анізотропією коефіцієнта поглинання останніх. Не виключено, що структура власних дефектів цих мікрокристалів також різна.

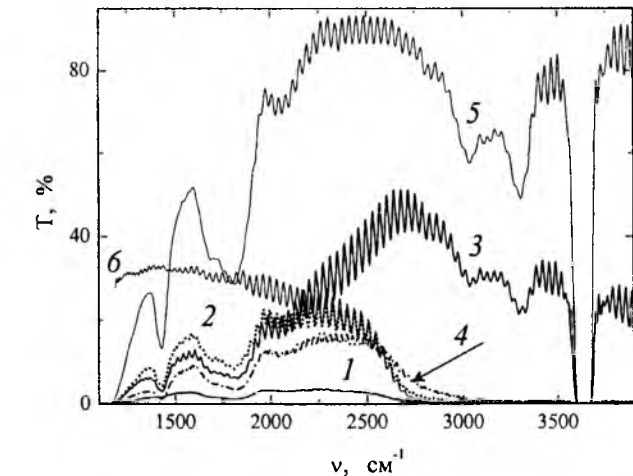


Рис. 3. Спектри оптичного пропускання наноструктур PbTe на підкладках слюди: 1-4 – зразки №2-3, №30-31, №37-38 і №41-42 відповідно (таблиця). 5 – слюдяна підкладка. 6 – спектр зразка №30-31 за вирахуванням спектру підкладки.

На рис. 3 зображені спектри оптичного пропускання наноструктур №2-3 (крива 1), №30-31 (крива 2), №37-38 (крива 3) і №41-42 (крива 4) на слюдяній підкладці. Тут же приведений спектр

пропускання цієї підкладки (крива 5) і фрагмент спектру пропускання зразка №30-31 за вирахуванням однойменного спектру підкладки (крива 6).

Видно (рис. 5.), що наноструктури телуриду свинцю з товщиною 8,3–8,5 мкм характеризуються вікном прозорості при $\nu \leq 2750$ cm^{-1} , а максимум їх пропускання лежить при $\nu \approx 1500$ cm^{-1} . Причому, у міру погіршення якості упаковки нанокристалів крутизна кривої пропускання з височастотної сторони спектру помітно ослабляється, знижується і інтегральне пропускання. Для плівки з товщиною 4,3 мкм височастотна межа пропускання значно зсувається у бік великих ν (рис. 3 – крива 3).

Одержані результати допомагають більш цілеспрямовано підходити до вирощування наноструктур із заданою топологією і необхідними оптичними властивостями, а також корисні для вибору активаторів із смугою люмінесценції в області прозорості.

Висновки

1. Досліджено топологічні особливості наноструктур PbTe різної товщини, вирощених на сколах слюди при різних температурах осадження.
2. Встановлена кореляція оптичних спектрів наноструктур PbTe і їх топологічної впорядкованості.
3. Показано, що крутизна височастотного краю поглинання і величина смуги пропускання більша для впорядкованих наноструктур ZnEu, осаджених при температурах $T_p = (429-633)$ К.

Робота частково фінансується МОН України (державний реєстраційний номер 0109U001414) та ДФФД МОН України (державний реєстраційний номер 0109U004505)

Фреїк Д.М. – заслужений діяч науки і техніки України, доктор хімічних наук, професор, директор Фізико-хімічного інституту, завідувач кафедри фізики і хімії твердого тіла;
Малашкевич Г.Є. – доктор фізико-математичних наук, професор;
Никируй Р.І. – аспірант;
Горбачева А.М. – аспірант;
Бачук В.В. – аспірант.

- [1] В.Н. Белявский. Физические основы полупроводниковой нанотехнологии // *Соровский образовательный журнал. Физика*. 10, сс.92-98 (1998).
- [2] Д.М. Фреїк Напівпровідникові наноматеріали, нанотехнології та наноелектроніка // *Прикарпатський вісник НТШ*. 1(1), сс. 74-111 (2008).
- [3] E. Rodriguez, E. Jimenez, G.J. Jacob, A.A.R. Neves, C.L. Cesar, L.C. Barbosa. Fabrication and characterization of a PbTe quantum dots multilayer structure // *Physica E* 26 pp. 361-365(2005)
- [4] S.O. Ferreira, B.R.A. Neves, R. Magalhaes-Paniago, A. Malachias, P.H.O. Rappl, A.Y. Ueta, E. Abramof, M.S. Andrade. AFM characterization of PbTe quantum dots grown by molecular beam epitaxy under Volmer-Weber mode // *Journal of Crystal Growth*, 231, pp. 121-128 (2001).

- [5] T.I.Sheremeta, I.V. Prokopenko, P.M.Lytvyn, O.S. Lytvyn, V.M. Vodop'yanov, A.P.Bakhtinov, E.I.Slyn'ko. Peculiarities of the PbTe nanoislet formation on BaF₂ substrate at "hot wall" epitaxy method investigated by atomic force microscopy // *Functional materials*, **14**(1), (2007).
- [6] Д.М. Фреїк, В.М. Чобанюк, О.Л. Соколов, М.А. Лоп'янюк. Дислокації невідповідностей та електронні процеси у двошарових епітаксialних структурах халькогенідів свинцю // *Фізика і хімія твердого тіла*, 2009, Т. 10, № 1, С. 9-18.
- [7] Д.М. Фреїк, Л.Й. Межиловська, Б.С. Дзундза, Г.Д. Матеїк. Патент України №18236. *Спосіб отримання орієнтованих нанокристалів A^{IV}B^{VI} на слюді: С30В25/18; Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника. № у 2005 12235. Заява. 19.12.05. Опубл. 15.11.06. Бюл. №11.*
- [8] Д.М. Фреїк, І.М. Ліщинський, П.М. Литвин, В.В. Бачук, Р.І. Никируй, М.Я. Гриджук. Топологія поверхні і процеси росту нанокристалічних структур PbTe на сколах слюди-мусковіт // *Фізика і хімія твердого тіла*, 2008, Т. 9, № 4, С. 739-743.

D.M. Freik¹, G.E. Malashkevich², R.I. Nykyruy¹, A.M. Gorbachova², V.V. Bachuk¹
Structure and Optical Properties of Nanostructure PbTe

¹Physical-chemical institute at the Vasyl Stefanyk PreCarpathian National University
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine, E-mail: fcss@pu.if.ua

²Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Belarusj, Minsk, Belarusj

The results of research of structure and optical properties of the nanostructure thin films of PbTe are in-process resulted, reared from a steam phase in the method of hot wall on split (0001) mica-muscovite. Dependence of steepness of high-frequency edge of fundamental absorption and area of optical key in is set on the topology of nanostructure.

УДК 621.315.592.

ISSN1729-4428

Ю.В. Кланічка¹, Б.С. Дзундза¹, Л.Т. Харун¹, Г.Д. Матеїк²
**Вплив кисню на профілі електричних параметрів
монокристалічних плівок телуриду свинцю**

¹Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76000, Україна, E-mail: fcss@pu.if.ua

²Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу,
вул. Карпатська, 15, м.Івано-Франківськ, 76000, Україна

Досліджено товщинні залежності ефективних і локальних значень електричних параметрів епітаксialних плівок PbTe, вирощених із парової фази. Показано, що окиснення плівок на повітрі вже при кімнатних температурах призводить до знакової інверсії типу провідності з n на p.

Ключові слова: телурид свинцю, тонкі плівки, неоднорідності, окиснення.

Стаття поступила до редакції 19.01.2009; прийнята до друку 15.03.2009.

Вступ

Тонкі плівки халькогенідів свинцю – перспективні матеріали для створення детекторів та джерел випромінювання в інфрачервоному діапазоні оптичного спектру [1], а також як термоелектричний матеріал в середній області температур (500-700 K) [2]. Встановлено, що їх властивості визначаються як технологічними факторами процесу вирощування, так і умовами їх наступної експлуатації [3].

Метою цієї роботи було вивчення закономірностей зміни кінетичних параметрів за товщиною у плівках телуриду свинцю під дією атмосферного кисню.

I. Методика експерименту і результати

Досліджувані монокристалічні тонкі плівки PbTe були отримані термічним випаровуванням наперед синтезованого матеріалу n-типу провідності. Осадження проводились на підкладки KCl (001). Вирощування плівок здійснювали при постійних температурі підкладок T_n = 520-570K [4]. Товщину плівок задавали часом осадження пари, та вимірювали за допомогою каліброваного кварцового резонатора. Структура тонкої плівки досліджувалася за допомогою рентгенівської дифрактометрії.

Зразки для вимірювання ефекту Холла і електропровідності мали чотири холлівських і два струмових зонди. Виміри проводили на постійному струмі у постійному магнітному полі 0,8 Тл.

Виключення впливу побічних гальвано- і термомагнітних ефектів при цьому забезпечували усередненням результатів вимірів при різних напрямках струму і магнітного поля. Похибка вимірів не перевищувала 5%.

Коефіцієнт термо-е.р.с. вимірювали відносно міді з похибкою, яка не перевищувала 3%.

Усі вимірювання здійснювались на свіжоприготовлених зразках при кімнатних температурах.

Залежності питомої електропровідності σ , сталої Холла R_H, холлівської концентрації n, рухливості носіїв μ і коефіцієнта термо-е.р.с. S від товщини осаджених плівок наведено на рис. 1 [4]. Видно (рис. 1), що у плівках має місце розмірний ефект для досліджуваних електричних параметрів. Так, зокрема, в області малих товщин d плівок питома електропровідність зростає, особливо різко в області d < 100 нм (рис. 1, а – крива 1).

Результати вимірювань S (рис. 1, в) показали, що тонкі плівка PbTe з d ≤ 125 нм є p-типу. Поряд з цими значеннями товщини d, виникає знакова інверсія у типі основних носіїв. Зі збільшенням товщини, коефіцієнт термо-е.р.с. стає насиченим, досягаючи величин, які близькі до значень для масивних кристалів n-PbTe без домішок.

Результати вимірювань R_H (рис. 1, а – крива 2) підтверджують знакову інверсію типу провідності з p на n при зростанні товщини плівки. У межах d ≈ 150–250 нм, R_H залишається практично незмінним.

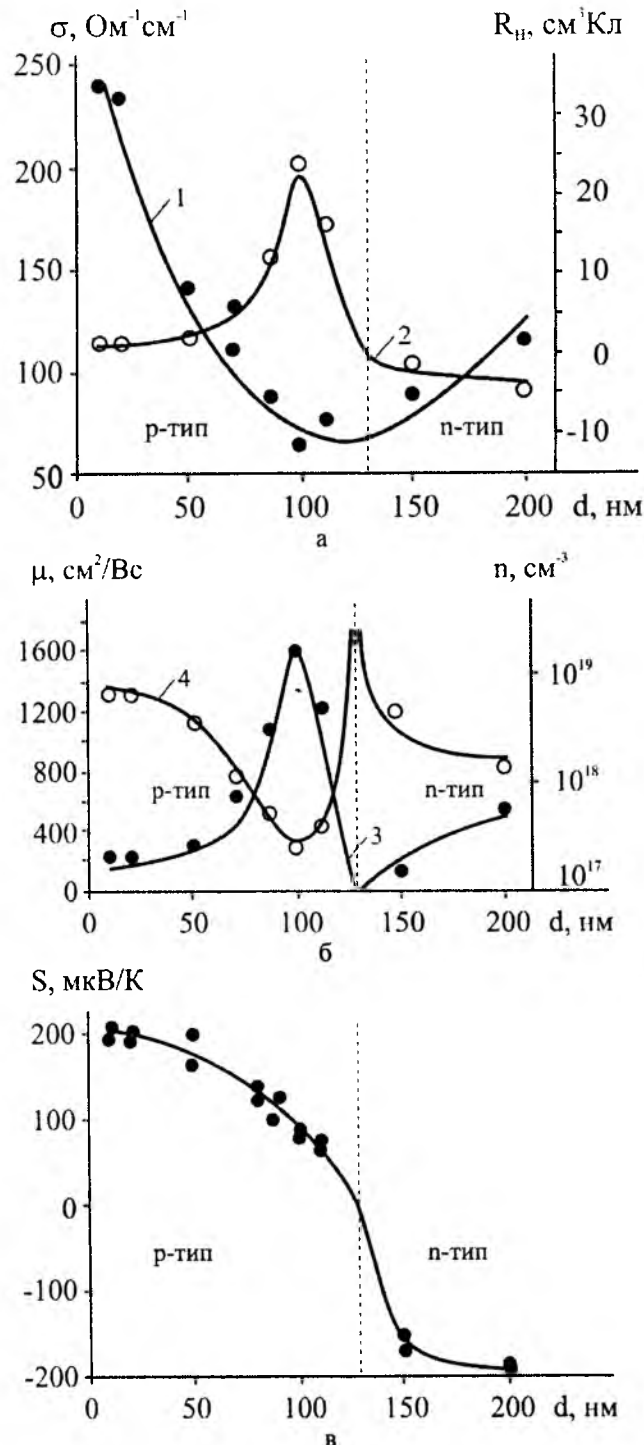


Рис. 1. Розподіл за товщиною ефективних значень електричних параметрів (а: σ – крива 1, R_H – крива 2; б: μ – крива 3, n – крива 4; в – S) плівок PbTe [4].

II. Елементи теорії

Виміряні ефективні кінетичні параметри (рис 1) є деякими інтегральними величинами і залежать від профілю розподілу концентрації носіїв заряду і питомої електропровідності, тобто локальних значень.

У загальному випадку ефективні електричні параметри плівок пов'язані з відповідними дійсними значеннями співвідношеннями [5]:

$$\sigma(d) = \int_0^d \sigma(z) dz / d; \quad (1)$$

$$R_H(d) = \frac{\int_0^d R_H(z) \sigma^2(z) dz}{d \sigma^2(d)}; \quad (2)$$

$$S(d) = \frac{\int_0^d S(z) \sigma(z) dz}{d \sigma(d)}; \quad (3)$$

$$\mu(d) = R_H(d) \sigma(d). \quad (4)$$

Тут $\sigma(z)$, $R_H(z)$, $S(z)$, $\mu(z)$ – дійсні значення питомої електропровідності, коефіцієнта Холла, коефіцієнта термо-е.р.с. і холлівської рухливості на товщині z , а отже є функціями розподілу відповідних параметрів по товщині плівки; z – координата в напрямку нормалі до поверхні плівки ($z=0$ відповідає границі розділу плівка вільна поверхня); d – товщина плівки. Елементарні шари dz плівки, як видно з формули (2), вносять вклад в інтегральне значення R_H , пропорційний їх коефіцієнту Холла і питомій електропровідності (1), при чому вклад може бути протилежним в залежності від знаку $R_H(z)$. Аналогічно поводить себе вклад елементарних шарів $S(z)$ в інтегральне значення коефіцієнта термо-е.р.с. (3).

Якщо $d_1 \pm \Delta d/2$ – товщини плівок, які відрізняються внеском наступного елементарного шару; z – координата цього шару, то на основі (1-4), вважаючи, що локальні кінетичні параметри елементарних шарів товщиною Δd є в них рівнозмітними по z , отримаємо:

$$\int_0^{d_1 + \Delta d/2} \sigma(z) dz = \sigma(d) d; \quad (5)$$

$$\int_0^{d_1 + \Delta d/2} \sigma(z) dz = \sigma \left(d_1 + \frac{\Delta d}{2} \right) \cdot \left(d_1 + \frac{\Delta d}{2} \right).$$

Інтегруючи в точках елементарного шару $d_1 + \frac{\Delta d}{2}$ і $d_1 - \frac{\Delta d}{2}$ отримаємо

$$\sigma(z) = \frac{\left[\sigma \left(d_1 + \frac{\Delta d}{2} \right) \cdot \left(d_1 + \frac{\Delta d}{2} \right) - \sigma \left(d_1 - \frac{\Delta d}{2} \right) \cdot \left(d_1 - \frac{\Delta d}{2} \right) \right]}{\Delta d} \quad (5)$$

Для холлівського коефіцієнта $\int_0^d R_H(z) \sigma^2(z) dz = R_H(d) \sigma^2(d) d;$

$$R_H(z) \sigma^2(z) = \frac{R_H \left(d_1 + \frac{\Delta d}{2} \right) \cdot \left(d_1 + \frac{\Delta d}{2} \right) \cdot \sigma^2 \left(d_1 + \frac{\Delta d}{2} \right) - R_H \left(d_1 - \frac{\Delta d}{2} \right) \cdot \left(d_1 - \frac{\Delta d}{2} \right) \cdot \sigma^2 \left(d_1 - \frac{\Delta d}{2} \right)}{\Delta d}$$

Підставивши $\sigma(z)$ одержимо

$$R_H(z) = \frac{\left[R_H \left(d_1 + \frac{\Delta d}{2} \right) \cdot \left(d_1 + \frac{\Delta d}{2} \right) \cdot \sigma^2 \left(d_1 + \frac{\Delta d}{2} \right) - R_H \left(d_1 - \frac{\Delta d}{2} \right) \cdot \left(d_1 - \frac{\Delta d}{2} \right) \cdot \sigma^2 \left(d_1 - \frac{\Delta d}{2} \right) \right] \cdot \Delta d}{\left[\sigma \left(d_1 + \frac{\Delta d}{2} \right) \cdot \left(d_1 + \frac{\Delta d}{2} \right) - \sigma \left(d_1 - \frac{\Delta d}{2} \right) \cdot \left(d_1 - \frac{\Delta d}{2} \right) \right]^2}; \quad (6)$$

$$\mu(z) = R_H(z) \sigma(z); \quad (7)$$

$$S(z) = \frac{1}{R_H(z) \cdot e}. \quad (8)$$

Аналогічно для коефіцієнта термо-е.р.с. $\int_0^d S(z) \sigma(z) dz = S(d) \sigma(d) d;$

$$S(z) = \frac{S \left(d_1 + \frac{\Delta d}{2} \right) \cdot \left(d_1 + \frac{\Delta d}{2} \right) \cdot \sigma \left(d_1 + \frac{\Delta d}{2} \right) - S \left(d_1 - \frac{\Delta d}{2} \right) \cdot \left(d_1 - \frac{\Delta d}{2} \right) \cdot \sigma \left(d_1 - \frac{\Delta d}{2} \right)}{\sigma \left(d_1 + \frac{\Delta d}{2} \right) \cdot \left(d_1 + \frac{\Delta d}{2} \right) - \sigma \left(d_1 - \frac{\Delta d}{2} \right) \cdot \left(d_1 - \frac{\Delta d}{2} \right)}. \quad (9)$$

На рис. 2, враховуючи експериментальні результати і отримані вирази (5) – (9), наведено

профілі вже локальних значень кінетичних коефіцієнтів для досліджуваних плівок.

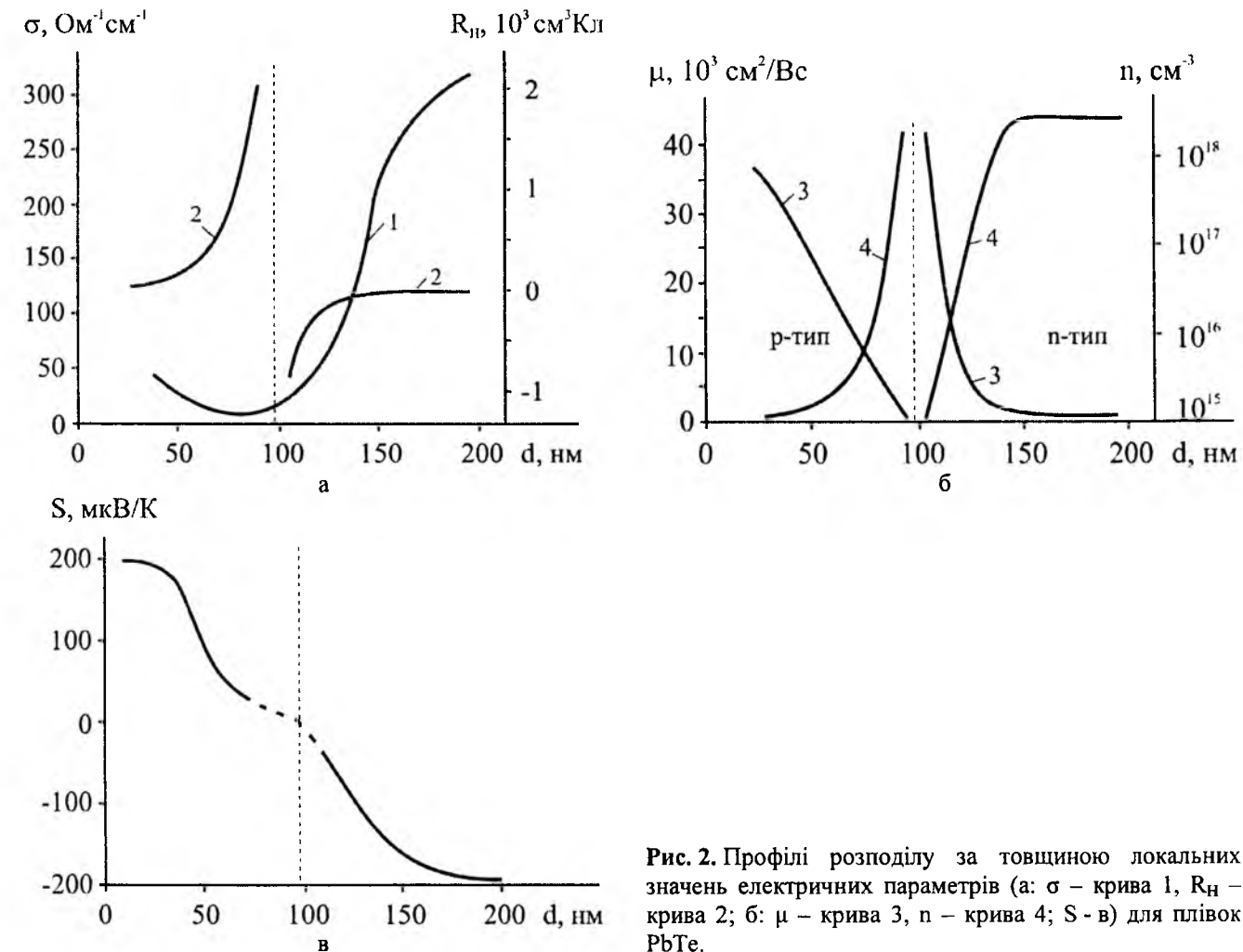


Рис. 2. Профілі розподілу за товщиною локальних значень електричних параметрів (а: σ – крива 1, R_H – крива 2; б: μ – крива 3, n – крива 4; в – S) для плівок PbTe.

III. Аналіз результатів

З рис. 2 бачимо, що для вирощених описаним методом плівок мають місце суттєві неоднорідності електричних параметрів по товщині. Так, зокрема, ефективні (рис. 1) і локальні (рис. 2) значення електричних параметрів виявляють на поверхні область із дірковою провідністю.

Характерною особливістю співвідношень між ефективними та локальними значеннями електричних параметрів плівок є те, що в області реалізації р-п-переходу вони ведуть себе по різному. Ефективні значення концентрації носіїв заряду мають максимальні значення, а їх локальні величини – мінімальні (рис. 2, б – крива 4). В той час як зміна холлівських рухливостей відбувається у протилежному напрямку: ефективні значення зменшуються (рис. 1, б – крива 3), а локальні – зростають (рис. 2, б – крива 3).

Іншою особливістю профілів електричних параметрів плівок є те, що в міру зменшення товщини локальні значення концентрації дірок зростають (рис. 2, б – крива 4).

Отримані результати можна інтерпретувати наступним чином. Оскільки телур – це компонент, якій найшвидше випаровується, то можна було б сподіватись, що плівки PbTe насичені Pb, а отже мають вищі концентрації носіїв заряду n-типу. Це наводить на думку, що носії заряду p-типу в тонких плівках PbTe виникають в результаті окиснення поверхні у повітрі при кімнатній температурі.

У будь-якому випадку неоднорідність плівок варто враховувати при інтерпретації експериментальних результатів. Внаслідок

неоднорідності провідності матеріалу по товщині, визначені з вимірювань ефекту Холла і електропровідності концентрація і рухливість носіїв струму є деякими усередненими величинами, що залежать від профілю розподілу. Більше того, навіть тип провідності в деяких випадках може бути усередненою величиною. Такий стан має місце, коли в плівці спостерігається р-п-перехід.

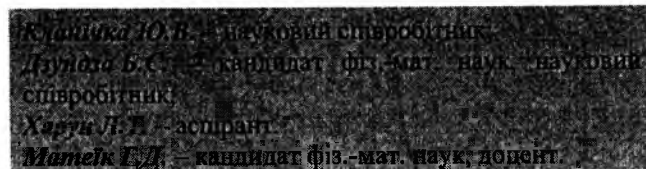
Висновки

1. Досліджено розподіл за товщиною ефективних і локальних значень електричних параметрів для плівок телуриду свинцю, вирощених із парової фази на сколах монокристалів KCl.

2. Для плівок із усередненою електронною провідністю на поверхні виявлено шар р-типу. Показано, що він виникає внаслідок акцепторної дії атмосферного кисню вже навідь при кімнатній температурі.

Автори висловлюють вдячність проф. Фреїку Д.М. за постановку задачі дослідження і обговорення отриманих результатів.

Робота частково фінансується МОН України (державний реєстраційний номер 0109U001414) та ДФФД МОН України (державний реєстраційний номер 0109U004505)



- [1] J.N. Zemel. Recent developments in epitaxial IV-VI films // *J. Luminescence*, 7, pp 524-541 (1973).
- [2] Д.М. Фреїк, М.А. Галушак, Л.Й. Межиловская. *Фізика і технологія тонких плінок*. Вища школа, Львов. 182с., (1988).
- [3] А.Н. Ковалев, В.В. Остробородова, В.И. Парамонов, П.И. Фоломин Проявление неоднородностей в легированных халькогенидах свинца по гальваномагнитным свойствам // *Фізика і техніка напівпровідників*, 23(11), сс. 2039-2048, (1989).
- [4] E. I. Rogacheva, I. M. Krivulkin, O. N. Nashchekina, A. Yu. Sipatov, and V. V. Volobuev Effect of oxidation on the thermoelectric properties of PbTe and PbS epitaxial films // *Applied physics letters*. 78(12), pp. 1661-1663. (2001).
- [5] Д.М. Фреїк, Я.П. Салій, О.Я. Довгий, М.О. Галушак, І.В. Калінчук. Ефективні і локальні значення електричних параметрів у полікристалічних плівках телуриду свинцю // *Фізика і хімія твердого тіла*, 2(4), сс. 711-718 (2001)

Y.V. Klanichka¹, B.S. Dzundza¹, L.T. Harun¹, H.D. Mateik²

Oxygen Influence on the Type Electric Parameters Monocrystal Films Lead of Telluride

¹Vasyl Stefanyk PreCarpathian National University 57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine, E-mail: fcss@pu.if.ua

²Ivano-Frankivsk National Technical University of Oil and Gas, 15, Carpatska Str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine

Investigational weight dependences effective and local values electric parameters of epitaxy films PbTe, reared from a steam phase. It is rotined that oxidation films on air already at room temperatures results in a sign inversion as conductivity from n to p.

УДК 669.2

ISSN 1729-4428

О.М. Заславський¹, С.С. Кустовський¹, О.В. Капітан²

Вплив температури осадження на формування структури вакуумних конденсатів хрому

¹Національний авіаційний університет, м.Київ, пр-т Комарова, 1, тел. 8-044-406-74-73, e-mail akust@bigmir.net

²Запорізький національний технічний університет, 69000, вул. Жуковського, 64, м. Запоріжжя, 8-0612-7698392, cap@zntu.edu.ua

Вакуумні конденсати хрому завтовшки 0,2-0,4 мм були одержані методом електронно-променевого випаровування на полікристалічних молібденових підкладках, які нагрівалися в інтервалі температур 500-1200 °С. Фазовий склад конденсатів, морфологія поверхні і мікроструктура були досліджені методами дифракції рентгенівських променів і електронів, растрової та трансмісійної електронної мікроскопії. Була встановлена залежність структури конденсатів від температури осадження. Високі температури осадження (більш ніж 1000 °С) сприяють протіканню в товщі конденсатів і на їх поверхні вторинних рекристалізаційних процесів, які і визначають кінцеву структуру конденсатів.

Ключові слова: вакуумні конденсати, електронно-промисне випаровування, хром, структура.

Стаття поступила до редакції 15.09.2008; прийнята до друку 15.03.2009.

Вступ

Високі температура плавлення і хімічна стійкість роблять хром традиційним матеріалом для створення захисних покриттів. При нанесенні жаростійких хімічно інертних покриттів він традиційно використовується як у вигляді індивідуального компоненту так і як складова частина багатокомпонентних систем.

Властивості таких покриттів визначаються структурними особливостями хрому. Зазвичай хром у всьому температурному інтервалі існуванні твердої фази кристалізується в так званій α-формі, яка має кубічну об'ємноцентровану гратку з параметром $a = 0,2885$ нм [1]. Водночас, існують непоодинокі відомості про можливість кристалізації хрому в певних температурних межах в δ-формі, яка має структуру типу А-15 з параметром кубічної кристалічної гратки 0,4588 нм [2,3].

При нанесенні покриттів з газової фази найголовнішим фактором, що визначає розміри і габітус кристалітів є температура осадження, яка практично збігається з температурою підкладки, на якій здійснюється конденсація. Змінюючи в широких межах температуру конденсації, можна отримувати покриття з різним структурними особливостями і, як наслідок цього, різним експлуатаційними властивостями.

I. Мета дослідження

Метою даної роботи було дослідження впливу температури осадження на формування структури вакуумних конденсатів хрому, одержаних методом електронно-променевого випаровування в вакуумі.

II. Методика експерименту

Зразки для дослідження отримували шляхом випаровування хрому марки ЕРХ-1 ГОСТ 5905-51 з мідного водоохолоджуваного тиглю в вакуумі з залишковим тиском $1,3 \times 10^{-3}$ Па за допомогою електронної гармати потужністю 100 кВт на дослідно-промисловій установці УЕ-366 М. Конденсація парової фази здійснювалася на молібденовій підкладці, що була розташована на відстані 300 мм від тиглю. Вздовж підкладки створювався градієнт температури 500-1200 °С. Температура контролювалася ввареними у підкладку Pt-Pt(Rh) термопарами. Швидкість конденсації становила 80 нм/с, товщина зразків складала 0,2-0,4 мм.

Структуру конденсатів досліджували методами рентгенографії і електронографії, а також трансмісійної і растрової електронної мікроскопії.

III. Результати дослідження та їх обговорення

В результаті проведеного дослідження було встановлено, що при всіх температурах осадження в вакуумних конденсатах хром кристалізується в кубічній об'ємноцентрованої гратці. Розрахований параметр кристалічної гратки при температурах 500-700°C трошки менший за рівноважне значення і становить $a = 0,2884$ нм, а при більш високих температурах – збільшується, досягаючи рівноважного значення $a = 0,2885$ нм.

В конденсатах, отриманих при температурах 500-700 °С, спостерігається слабка аксиальна кристалографічна текстура $\langle 310 \rangle$, в межах 800-1000 °С – сильно виражена $\langle 100 \rangle$, а при температурах, вищих за 1100 °С, переважна орієнтація кристалітів в напрямку нормальному до підкладки зникає.

При температурах осадження 500-800 °С на поверхні конденсатів утворюються характерні форми росту, які мають прямокутне огранювання (рис. 1а). Таке ж саме огранювання спостерігається за цієї



Рис. 1. Мікроструктура конденсатів хрому, одержаних при температурі осадження 500 °С, $\times 16000$. а) морфологія поверхні, б) мікроструктура в об'ємі.

температури осадження у зерен по всій товщині конденсату (рис. 1б).

При температурах осадження 1100-1200 °С розміри кристалітів в конденсатах суттєво збільшуються. Прямокутне огранювання на поверхні конденсатів зникає, поверхня стає більш гладенькою

(рис. 2а). Форма кристалітів в об'ємі конденсатів також змінюється, вони стають більш округлими, кількість дислокацій суттєво зменшується (рис. 2б).

При температурах осадження 800-900 °С на



Рис. 2. Мікроструктура конденсатів хрому, одержаних при температурі осадження 1100 °С, $\times 16000$. а) морфологія поверхні, б) мікроструктура в об'ємі.

поверхні конденсатів домінує кристалічне огранювання, яке є характерним для низькотемпературної області. Такий же тип мікроструктури зберігається в приповерхневих шарах конденсатів і спостерігається у фольгах, які були отримані з верхніх частин конденсатів. Однак у нижніх шарах конденсатів, що знаходяться впритул до підкладки, починаються рекристалізаційні процеси, наслідком яких стає збільшення розмірів кристалітів, зміна їх габітусу і зменшення кількості дислокаційних дефектів. У конденсатах, отриманих при температурах 1000 °С, рекристалізаційна структура, аналогічна наведеній на рис. 2б, спостерігається по всій товщині конденсату, в той час як морфологія поверхня має такий самий вигляд, що і при температурах 500-800 °С (рис. 1а).

Дослідження структури конденсатів хрому в вертикальній площині показало (рис. 3), що кристаліти мають стовбчасту форму в усьому інтервалі температур осадження.

У конденсатах, отриманих при температурі осадження 500 °С (рис. 3а), спостерігаються конічні

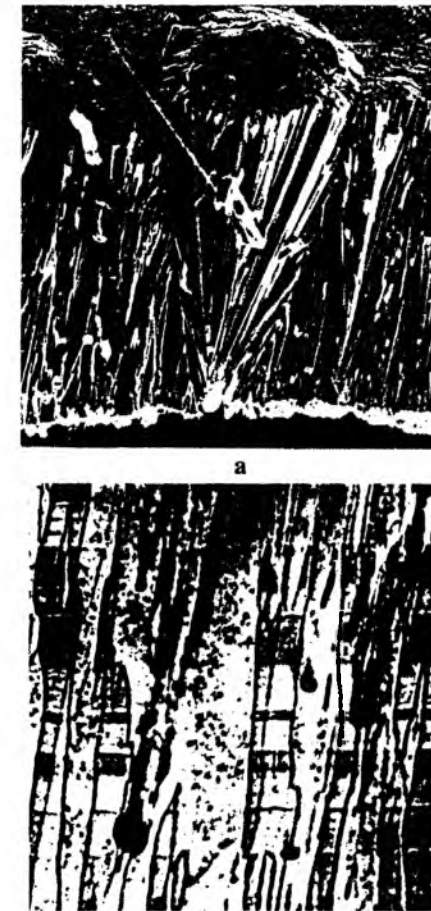


Рис. 3. Структура конденсатів хрому в вертикальному перетині $\times 300$ а) температура конденсації 500 °С; б) температура конденсації 1200 °С.

утворення, які складаються з численних стовбчастих кристалітів слабо з'єднаних між собою. При високих температурах осадження конічні утворення значно збільшуються у розмірах і практично зливаються в однорідний масив, проте конденсати зберігають внутрішню стовбчасту структуру (рис. 3б).

Розглянемо процеси структуроутворення в вакуумних конденсатах хрому з позицій існування в конденсатах структурних зон, межі яких визначаються температурою плавлення речовини [4,5]. Температура плавлення хрому становить 1880 °С. В інтервалі температур осадження 500-800 °С форми росту, які утворюються на поверхні конденсату, зберігаються у всьому його об'ємі. Кристаліти мають характерне прямокутне огранювання, містять багато дислокацій і інших дефектів упаковки. Період кристалічної гратки має значення менше рівноважного, що свідчить, скоріш за все, про наявність в конденсатах стискуючих напружень. Можна вважати, що ми спостерігаємо первинну структуру конденсату, яка утворилась безпосередньо в процесі конденсації.

При більш високих температурах осадження формування кінцевої структури конденсату визначається не лише первинними процесами

конденсації, а, значно більшою мірою, вторинними рекристалізаційними процесами. Вже сформований конденсат відчуває значний термічний вплив з боку більш масивної нагрітої підкладки. Тривалість цього впливу залежить від швидкості нанесення конденсатів і часу подальшого охолодження системи конденсат-підкладка-нагрівач до кімнатної температури. Цілком зрозуміло, що в першу чергу цей вплив відчувають шари конденсату, які безпосередньо контактують з підкладкою. Тому в перехідній зоні 900-1000 °С спостерігаються поступові зміни мікроструктури конденсатів, які проявляються в укрупненні кристалітів, зникненні їх прямокутного огранювання, значному зменшенні кількості дислокацій і інших дефектів, в той час як морфологія поверхні, яка сформувалась безпосередньо в процесі конденсації парового потоку, лишається незмінною. Параметр кристалічної гратки збільшується, набуваючи рівноважного значення, що свідчить, в межах прийнятого припущення, про зникнення стискуючих напружень при термічному впливі на конденсат з боку підкладки, аналогічний традиційному відпалюванню.

При температурах конденсації 1100 °С і вище термічний вплив з боку підкладки досягає поверхні конденсату, змінюючи її морфологію. Форми росту на поверхні втрачають характерне прямокутне огранювання, стають більш згладженими.

На виникнення текстури конденсатів впливають як геометрія процесу наплення так і температура підкладки. Напрямок падіння парового потоку в процесі наплення конденсатів був перпендикулярним до підкладки в зоні її нагріву до температури 900 °С. При цій температурі в конденсатах спостерігається текстура з віссю $\langle 100 \rangle$. При більш низьких температурах напрям падіння парового потоку відхилився від нормалі, що призводило до виникнення текстури $\langle 310 \rangle$. В зоні нагріву підкладки до температур, вищих за 900 °С, паровий потік також був відхилений від нормалі до підкладки, але під впливом вторинних рекристалізаційних процесів переважна орієнтація кристалітів в кінцевій структурі конденсатів, отриманих при температурах осадження 1000 °С і вище, не спостерігається.

У відповідності до уявлень авторів [4], незначна шерехатість поверхні підкладки призводить до того, що кристаліти, які зародилися на ній, починають рости під деякими кутами до поверхні. Як наслідок цього в структурі конденсату виникають конічні утворення, які складаються з численної кількості стовбчастих кристалітів. До початку впливу на кінцеву структуру конденсатів вторинних рекристалізаційних процесів, підвищення температури осадження активує лише поверхневу дифузію, що призводить до незначного зростання розмірів кристалітів на поверхні конденсату, але не змінює його внутрішньої будови і ширини стовбчастих кристалітів в вертикальному перетині. Термічний вплив з боку масивної нагрітої підкладки різко збільшує розміри і однорідність кристалітів, розмиваючи межі конічних утворень в усьому об'ємі

конденсату.

Висновки

Таким чином в результаті проведеного дослідження встановлено, що основним фактором, який визначає кінцеву структуру конденсатів, є температура осадження. Формування конденсатів в залежності від температури осадження відбувається в один або два етапи. При низьких температурах осадження 500-800 °С другий етап формування кінцевої структури конденсатів відсутній, підвищення температури підкладки сприяє лише прискоренню дифузійної рухливості адатомів, результатом чого є незначне збільшення розмірів кристалітів при збереженні їх прямокутного огранювання і високого ступеня дефектності. В перетині конденсатів спостерігаються конічні утворення, які складаються з стовбчастих кристалітів. В інтервалі температур осадження 800-1100 °С в конденсатах починаються вторинні

рекристалізаційні процеси, наслідком яких є різке збільшення розмірів кристалітів, втрата ними прямокутного огранювання і покращення структурної досконалості. Розпочинаються ці процеси з нижніх шарів конденсату, які контактують з підкладкою, а при температурі 1100 °С досягають поверхні, істотно змінюючи її морфологію. При температурі осадження 1200 °С, яка складає 2/3 температури плавлення хрому (температура Таммана), в конденсатах відбувається об'ємна дифузія, яка визначає однорідну мікроструктуру конденсату по всій його товщині.

О.М. Заславський – доктор хімічних наук, професор кафедри хімії і хімічної технології;

О.В. Капітан – кандидат хімічних наук, завідувач кафедри хімії і екології;

С.С. Кустовський – бакалавр кафедри хімії і хімічної технології.

- [1] А. Салли, Э. Брэндэ. *Хром*. Металлургия. М. 462 с. (1971).
 [2] А.Т. Григорьев, Е.М. Соколовская, Н.А. Недумов. Полиморфные превращения хрома и диаграмма состояния Cr-Ni в области, богатой хромом // *Журнал неорганической химии*, 6(5), сс. 1248-1251 (1961).
 [3] И.И. Корнилов. *Железные сплавы*. Изд.АН СССР. М. Т.3. 432 с. (1956).
 [4] Б.А. Мовчан, А.В. Демчишин. Исследование структуры и свойств толстых вакуумных конденсатов никеля, титана, вольфрама, окиси алюминия и двуокиси циркония // *Физика металлов и металлообразование*, 28(4), сс. 653-660 (1969).

О.М. Zaslavskyy¹, S.S. Kustovskyy¹, O.V. Kapitan²**The Influence of Deposition's Temperature on the Formation of Structure of Vacuum Condensates of Chrome**

¹National aviation university, Kyiv, Komarova ave., 1, tel. 8-044-406-74-73, email akust@bigmir.net

²National technical university of Zaporizhzhia, 69000, Zhukovskogo st., 64, Zaporizhzhia, tel. 8-0612-7698392, e-mail cap@zntu.edu.ua

Vacuum condensates of chrome with thickness 0,2-0,4 mm were obtained by the method of electron-beam evaporation on polycrystalline molybdenum substrats that have been heated under the temperature range 500-1200 °C. The phase composition of condensates, the morphology of their surface and microstructure were determined by the method of X-Ray and electron diffraction, scanning and transmission electron microscopy. The dependence among the structure of condensates and the temperature of deposition was fixed. High temperatures of deposition (more than 1000 °C) helps the streaming in the condensates and on the surface of secondary recrystallization processes that define the final structure of condensates.

Key words: vacuum condensates, electron-beam evaporation, chromium, structure.

PACS NUMBER (S): 78.55.HX, 78.40.NA, 71.35.CC
 УДК 539.2 :621.315.548.0 : 612.029.62

ISSN 1729-4428

С.М. Левицький¹, О.І. Власенко¹, П.О. Генцарь¹, О.С. Литвин¹, В.П. Папуша¹,
 Ц.А. Криськов²

Морфологія поверхні та спектри пропускання плівок халькогенідів свинцю

¹Інститут фізики напівпровідників ім. В.С. Лашкарьова НАН України
 03028 м. Київ, проспект Науки, 41, levytskyi@ua.fm

²Кам'янець-Подільський національний університет, кафедра фізики
 32300 м. Кам'янець-Подільський, вул. І. Огієнка, 61

В даній роботі проведено дослідження морфології поверхні та спектрів пропускання у діапазоні довжин хвиль 2-25 мкм плівок халькогенідів свинцю та плівок твердих розчинів на їх основі. Показано, що дані матеріали можуть використовуватись в технології виготовлення сучасних мікро та оптоелектронних пристроїв.

Ключові слова: PbS, PbSe, PbTe, тверді розчини, технологія синтезу.

Стаття поступила до редакції 15.07.2008; прийнята до друку 15.03.2009.

Вузькощілинні напівпровідникові сполуки типу A^{IV}B^{VI} є базовими термоелектричними матеріалами в області температур 300-950 К [1], перспективними матеріалами у напівпровідниковій оптоелектроніці для створення інжекційних лазерів і фотоприймачів, що функціонують в інфрачервоному діапазоні довжин хвиль [2], а також модельними об'єктами для наукових досліджень [2, 3].

Метою даної роботи є дослідження морфології поверхні та спектрів пропускання в інфрачервоному діапазоні довжин хвиль плівок халькогенідів свинцю та плівок твердих розчинів на їх основі для подальшого їх застосування в технології виготовлення електронних пристроїв.

Зразки PbX (X= S, Se, Te), а також тверді розчини на їх основі, для дослідження синтезували із окремих елементів високого ступеня чистоти (не нижче 99,9999 % основного компоненту) у вакуумованих (10⁻⁴-10⁻³ Па) кварцових ампулах [1, 4].

Плівки халькогенідів свинцю були отримані з парової фази методом термічного напилення. При використанні коміркової технології, як правило, у випарник, що підігривається, засипається свіжоприготовлений синтезований порошок. Підкладку поміщали у тримач, на відстані 0,20 м від джерела, що підігривається і вся система при цьому відкачується. Випарник і підкладка попередньо розділені заслінкою. Підкладку нагрівали до температури 553 К, після чого відкривали випарник і підвищували його температуру до ~ 1070 К. При цьому починається випаровування речовини.

Заслінку відкриваємо – йде напилювання речовини. Після утворення шару необхідної товщини заслінку знову закриваємо і підкладка з плівкою остигає у вакуумі. В якості підкладки був використаний монокристалічний кремній p-Si(100).

Фізичні властивості халькогенідів свинцю визначаються складом речовини, відхиленням від стехіометрії і дефектною підсистемою, яка виникає при певних технологічних умовах вирощування плівок і змінюються при відпалі, окисленні та легуванні.

Основні результати в даній роботі приведені для плівок PbS, PbSe, PbTe та твердих розчинів на їх основі товщиною ~1 мкм на підкладці з монокристалічного кремнію p-Si(100) із питомим опором 2 Ом·см.

Морфологія поверхні підкладок і плівок досліджувалась на атомносиловому мікроскопі (АСМ) Nanoscope IIIa Dimension 3000 (Digital Instruments, США) в режимі періодичного контакту. Вимірювання проведені в центральній зоні зразка з використанням серійних кремнієвих зондів NSG-11 із номінальним радіусом заокруглення вістря до 10 нм (NT-MDT, Росія).

Морфологічні дослідження показали, що поверхня плівок PbS, PbSe, PbTe та твердих розчинів на їх основі на p-Si(100) складається із частинкоз чіткою кристалічною огранкою, в основному кубічної симетрії. Отримані плівки виявились не тільки полікристалічними, але і текстурованими. Відрізняються вони ступенем розвиненості поверхні

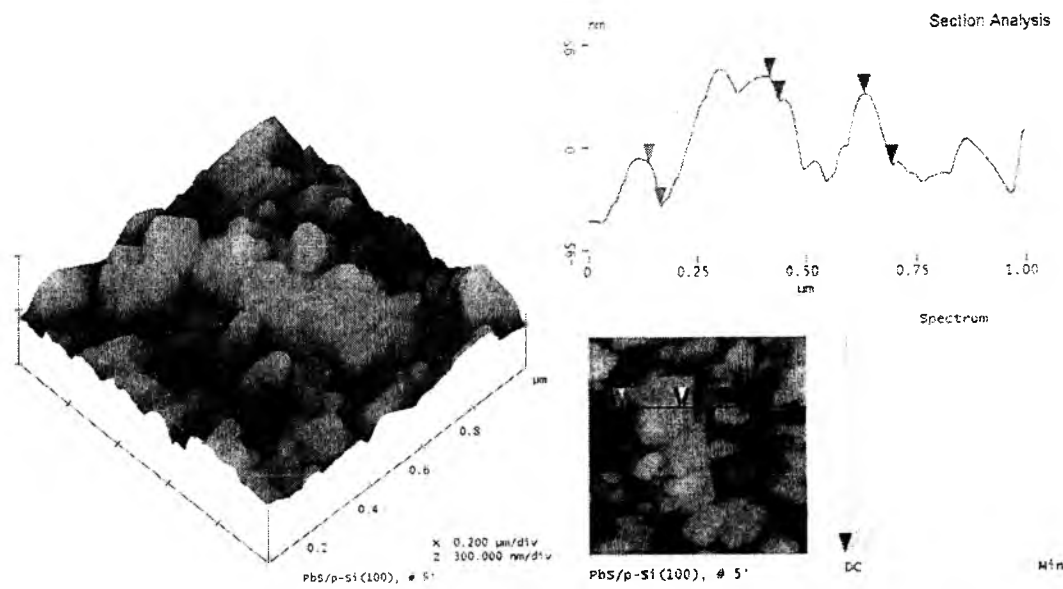


Рис. 1. АСМ зображення PbS.

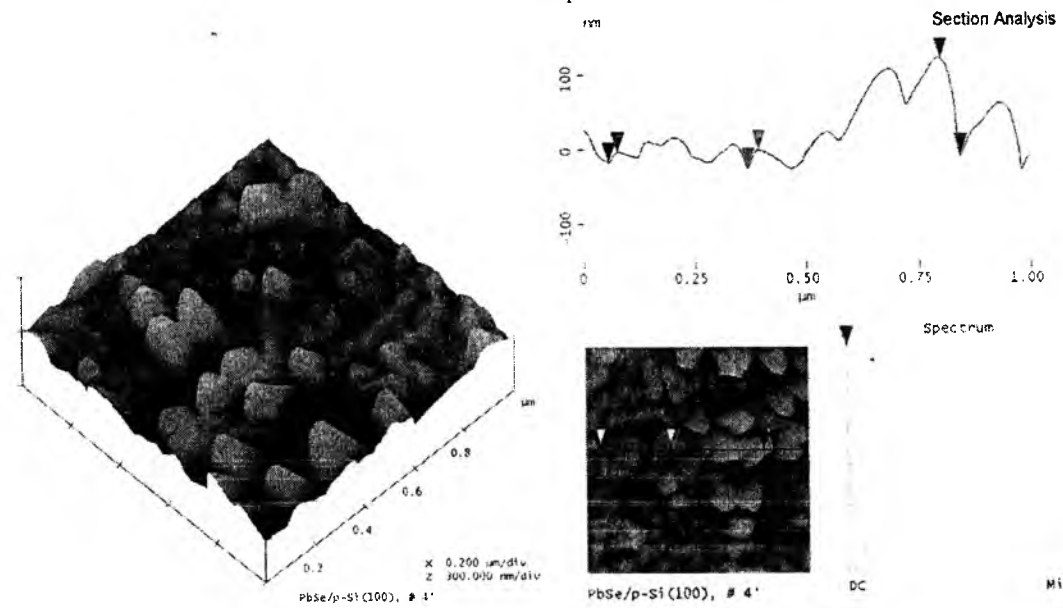


Рис. 2. АСМ зображення PbSe.

(аналіз шорсткості) та розмірами блоків (рис. 1-3).

В даній роботі досліджено спектри пропускання плівок PbS, PbSe, PbTe та твердих розчинів на їх основі у діапазоні 2-25 мкм (дифракційний ґратковий інфрачервоний спектрофотометр ИКС-29). Експериментальні дані показали, що в області ІЧ-спектру отримано провітлюючі покриття (рис. 4-6) PbS від 10 мкм, PbSe від 7 мкм (довжина хвилі максимального пропускання спостерігається і в області 4,32 мкм), PbTe від 4 мкм.

Із кількісного аналізу спектрів пропускання систем PbS/p-Si(100) (рис. 4, крива 3), PbSe/p-Si(100) (рис. 5, крива 3), PbTe/p-Si(100) (рис. 6, крива 4) і підкладки p-Si(100) (рис. 4, крива 4) відповідно до теорії тонких плівок [5] по формулі:

$$T = \frac{t_{12}^2 \cdot t_{23}^2 \exp(-x_1 d^*)}{1 + r_{12}^2 \cdot r_{23}^2 \exp(-2x_1 d^*) + 2r_{12} r_{23} \exp(-x_1 d^*) \cos \varphi},$$

де

$$\varphi_i = \varphi_{12} + (\varphi_{23} + n_1 d^*),$$

$$d^* = \frac{4\pi}{\lambda} d$$

оцінено пропускання і відбивання плівок на довжинах хвиль 3 мкм для PbS, 4,6 мкм для PbSe та 4 мкм для PbTe ($E_g = 0,41 \text{ eV}$ для PbS, $E_g = 0,27 \text{ eV}$ для PbSe і $E_g = 0,31 \text{ eV}$ для PbTe при $T = 300 \text{ K}$ [6]). Значення показника заломлення n для даних плівок на вищевказаних довжинах хвиль дорівнює 4,15, 4,77 і 5,42 відповідно.

З наведених графічних залежностей (рис. 4-6) видно, що за допомогою легування можна змінювати пропускання плівок халькогенідів свинцю в інфрачервоному діапазоні довжин хвиль.

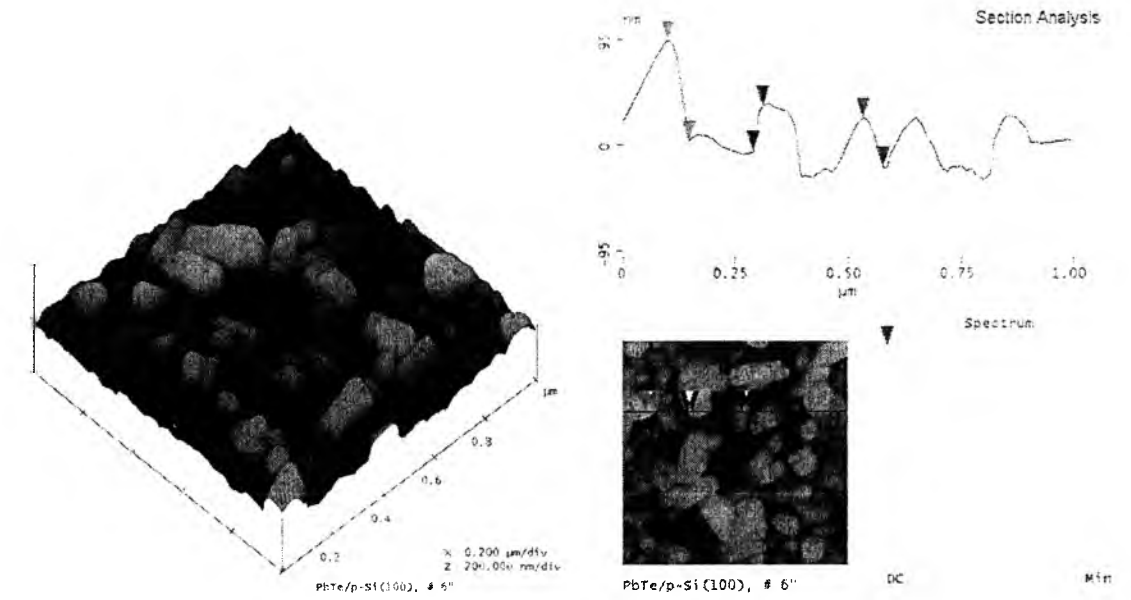


Рис. 3. АСМ зображення PbTe.

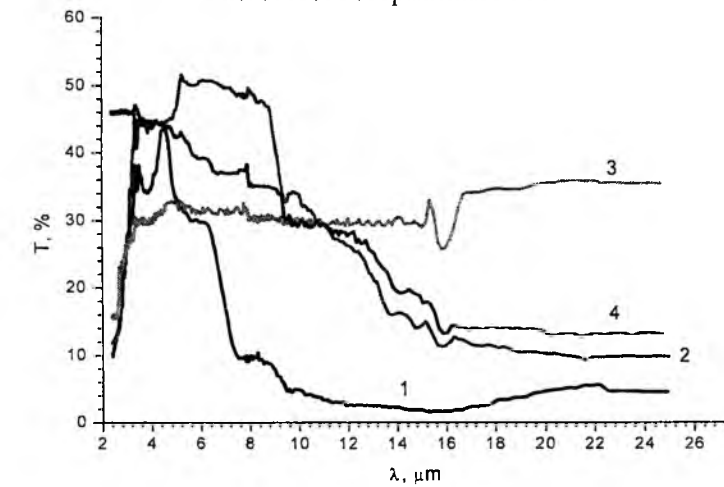


Рис. 4. Спектри пропускання підкладки p-Si(100) (крива 4) і плівок PbS:Pb, PbS:Se, PbS (криві 1-3 відповідно) в інфрачервоній області спектру.

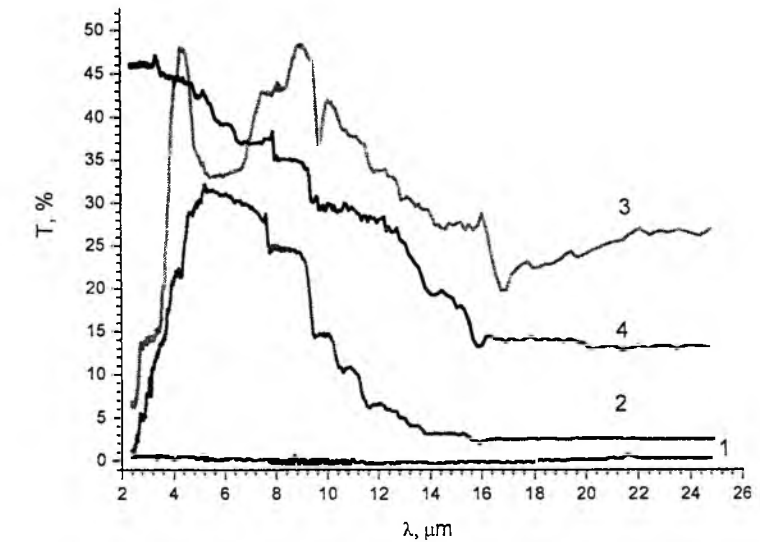


Рис. 5. Спектри пропускання підкладки p-Si(100) (крива 5) і плівок PbTe:CgJ₂, PbTe:Se, PbTe:In, PbTe (криві 1-4 відповідно) в інфрачервоній області спектру.

Проведені дослідження морфології поверхні та спектрів пропускання плівок халькогенідів свинцю показали:

- плівки мають досить розвинену поверхню, яка подібна до поверхонь об'ємних кристалів;
- із кількісного аналізу спектрів пропускання плівок PbS/p-Si(100) на довжині хвилі 3 мкм, PbSe/p-Si(100) на довжині хвилі 4,6 мкм і PbTe/p-Si(100) на довжині хвилі 4 мкм отримані значення показника заломлення n , які рівні 4,15, 4,77 і 5,42 відповідно;
- отримані плівки PbS, PbSe, PbTe та тверді розчини на їх основі на підкладці p-Si(100) можуть ефективно використовуватись в технології виготовлення електронних пристроїв;

• за допомогою легування можна змінювати оптичні параметри матеріалу.

Власенко О.І. – доктор фіз.-мат. наук, проф., заст. директора, зав. відділом;
Левицький С.М. – молодший науковий співробітник відділу;
Генцарь П.О. – кандидат фіз.-мат. наук, науковий співробітник відділу;
Литвин О.С. – кандидат фіз.-мат. наук, старший науковий співробітник відділу;
Папуша В.П. – кандидат фіз.-мат. наук, старший науковий співробітник відділу;
Криськов Ц.А. – кандидат фіз.-мат. наук, доцент, завідувач кафедри.

- [1] В.М. Шперун, Д.М. Фрейк, Р.І. Запужак. *Термоелектрика телуриду свинцю та його аналогів*. Плай, Івано-Франківськ. 250 с. (2000).
- [2] Ю.И. Равич, В.А. Ефимова, В.А. Смирнова. *Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe, PbSe, PbS*. Наука, М. 384 с. (1968).
- [3] Н.Х. Абрикосов, Л.Е. Шелимова. *Полупроводниковые материалы на основе соединений A^{IV}B^{VI}*. Наука, М. 196 с. (1975).
- [4] *Теория роста и методы выращивания кристаллов*. Под ред. К. Гурмана. Мир, М. 1977, 362 с.
- [5] В.А. Тягай, О.В. Снитко. *Электроотражение света в полупроводниках*. Наукова думка, К. 302 с. (1980).
- [6] К.В. Шалимова. *Физика полупроводников: учебник для вузов*. 3-е изд., перераб. и доп. Энергоатомиздат, М., 392 с. (1985).

O.I. Vlasenco¹, S.N. Levytskyi¹, P.A. Gentsar¹, O.S. Lytvyn¹, V.P. Papuscha¹,
Ts.A. Kryskov²

Morphology of Surface and Spectrums of Transmission of Films of Chalkogenides Lead

¹V. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics, prospect Nauki, 41, Kyiv, 03028
E-mail: levytskyi@ua.fm

²Kamyanets-Podilsky Nationality University, Ogienko Str. 61, Kamyanets-Podilsk, 32300

In the given work it is resulted of morphology of surface and spectrums of transmission in the range of lengths of waves of 2-25 mkm films of chalkogenides lead and solid state their basis. It is shown, that data of a film can be used in manufacturing techniques of electronic devices.

Key words: PbS, PbSe, PbTe, solid solution.

УДК 621.382.592

ISSN 1729-4428

Є.Ф. Венгер¹, Р.В. Конакова¹, Л.О. Матвеева¹, І.М. Матінок¹, В.Ф. Мітін¹, Є.В. Мітін¹,
В.А. Одарич², О.В. Руденко², М.П. Семенко², М.В. Хименко², В.В. Холевчук¹

Плівки германію на арсеніді галію: структурні, електронні та оптичні властивості

¹Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України, м. Київ,
Проспект Науки, 41, тел. (044)525-59-39, E-mail: matveeva@isp.kiev.ua

²Національний університет ім. Т. Шевченка, м. Київ, проспект Глушкова, 2

У роботі досліджені властивості плівок Ge, вирощених методом термічного осадження у вакуумі на підкладках із напівізолюючого монокристалічного GaAs з орієнтацією (100). Товщини плівок знаходилися в межах 0,8 - 2 мкм. Температура підкладки 120 °С - 450 °С, відповідно структура отриманих плівок змінювалася від аморфної до монокристалічної. Вивчався взаємозв'язок структурних, електрофізичних та оптичних властивостей плівок та їх залежність від температури осадження. З'ясовано, що основним фактором, який впливає на структуру плівки, є температура підкладки GaAs. Зонна структура плівок чутлива до кристалічної структури та системи електрично активних дефектів. Встановлено, що оптичні характеристики монокристалічних та полікристалічних плівок у дослідженому діапазоні довжин хвиль світла (313-579 нм) близькі до об'ємного германію, в той час як для аморфної плівки вони мають інший характер.

Ключові слова: гетероепітаксія, плівки Ge на GaAs, кристалічна структура, дифузія, провідність, електронні параметри, показник заломлення, коефіцієнт поглинання, окисел.

Стаття постуила до редакції 25.01.2009; прийнята до друку 15.03.2009.

Вступ

Гетероструктура Ge/GaAs є привабливою для створення на її основі різноманітних приладів сенсорної електроніки, таких як фотоприймачі, сенсори температури, деформації і магнітного поля [1]. Останнім часом плівки Ge на GaAs вдало використовуються для створення термометрів опору, які охоплюють область вимірюваних температур від 0,03 до 500 К [1-3].

Для вдосконалення існуючих та створення нових типів сенсорів на основі гетероструктури Ge/GaAs дуже важливим є докладне вивчення зв'язку між структурними, електронними і оптичними властивостями плівок Ge на GaAs та технологічними умовами їх виготовлення. Відомо, що гетероструктурі Ge/GaAs притаманні мала різниця сталих ґратки (0,08%) між Ge та GaAs та практично однакові значення коефіцієнтів термічного розширення плівки і підкладки в широкому інтервалі температур. Це повинно забезпечувати гарні умови для епітаксійного росту плівок, а також можливість взаємної дифузії Ge і GaAs, яка веде до легування плівок германію та впливає на формування їх електронних властивостей. Концентрація домішок Ga (акцептор) і As (донор) та структурних дефектів, які проявляють акцепторні властивості, суттєво залежить

від технологічних умов виготовлення плівок Ge. В залежності від умов виготовлення, плівки можуть бути як *p*- так і *n*-типу провідності з різним рівнем легування і ступенем компенсації [3]. Це забезпечує широкий набір електронних та оптичних властивостей плівок, управління їх чутливістю до різноманітних зовнішніх факторів і, як наслідок, можливість використання у ролі чутливого матеріалу для створення сенсорів фізичних величин.

В даній роботі подані результати комплексного дослідження, що включає класичну оптичну та модуляційну спектроскопію, атомно-силову мікроскопію і гальваномагнітні вимірювання гетероепітаксійних плівок Ge, отриманих методом термічного осадження у вакуумі при відносно низьких температурах підкладки GaAs, та еліпсометричні дослідження поверхневих шарів плівок.

Відомо, що такі методи дослідження, як рентгенографічний та електронографічний, несуть інформацію про кристалічну структуру речовини і не чутливі до незначних забруднень поверхні, тонких шарів окислу (якщо ці шари аморфні та достатньо тонкі). Еліпсометричні методи, навпаки, дуже чутливі до будови і оптичних характеристик речовини у приповерхневій області і можуть нести інформацію про окисні шари на поверхні. Атомно-

Таблиця 1

Параметри типових досліджених зразків			
№ зразка	Товщина плівки, мкм	Температура GaAs підкладки, °C	Структура плівки
1	1,06	450	монокристал
2	1,5	360	мозаїчний монокристал
3	0,8	300	полікристал
4	1,2	120	аморфна
5	1,2	відпал	полікристал

силова мікроскопія дає інформацію про рельєф поверхні плівок. Поєднання цих методів дозволяє отримати детальнішу картину структури плівок та стану їх поверхні. Оптичні методи, такі як поглинання та електровідбивання світла, дозволяють отримати інформацію про зонну структуру, енергетичний спектр носіїв заряду і хвосту густини станів у забороненій зоні. Крім того, за результатами гальваномагнітних досліджень можна судити про механізми струмопроходження і розсіювання носіїв заряду у плівках.

I. Умови отримання плівок і методи досліджень

Плівки Ge отримувалися методом термічного випаровування германію у вакуумі на підкладки із напівізолюючого GaAs (100). Температура підкладок під час осадження германію підтримувалась сталою і варіювалася в інтервалі від 120 до 450 °C для різних зразків. Товщини плівок становили від 0,8 до 2 мкм. Технологічні умови виготовлення та параметри типових плівок, що вивчалися, представлені в табл. 1.

Дослідження кристалічної структури плівок германію було виконане рентгено- і електроннографічними методами. Дослідження поверхні плівок германію проводилось методом атомно-силової мікроскопії, яка дає інформацію про рельєф поверхні досліджених зразків. Для отримання інформації про структуру і характеристики приповерхневої області плівок германію були проведені еліпсометричні дослідження. Еліпсометричні дослідження ґрунтуються на зміні стану поляризації світлової хвилі, відбитої від поверхні зразка. Відбита світлова хвиля формується у тонкій приповерхневій області зразка і несе інформацію про властивості та параметри тонкого приповерхневого шару. Зокрема, за вимірними еліпсометричними параметрами відбитої хвилі можна визначити оптичні сталі (показник заломлення і показник поглинання) плівки, товщину і показник заломлення окисного шару на її поверхні.

Величина і знак внутрішніх механічних напружень σ в плівках, пов'язаних з різницею сталей ґратки Ge і GaAs, визначалися за допомогою профілографа з використанням формули Стоуні

$$\sigma = \frac{Ed^2}{6(1-\nu)Rt}, \quad (1)$$

де E , d , ν – модуль Юнга, товщина і коефіцієнт Пуасона підкладки, відповідно, t – товщина плівки, R – радіус вигину гетеросистеми.

Для в'яснення механізмів струмопереносу і розсіювання носіїв заряду в плівках були проведені дослідження електропровідності, ефекту Холла і магнітоопору. Дослідження проводились в інтервалі температур 80 – 400 K і магнітному полі 1,8 T.

Для визначення енергетичного спектру носіїв заряду і особливостей зонної структури плівок використані методи оптичної спектроскопії поглинання та модуляційної спектроскопії електровідбивання світла. Дослідження проводилися при кімнатній температурі. Метод оптичного поглинання включав вимірювання в області краю фундаментального поглинання для прямих переходів (0,8 eV) і хвостів густини станів у забороненій зоні германію. Методом модуляційної спектроскопії електровідбивання досліджувались енергетичні переходи E_0 , $E_0 + \Delta_0$ у центрі зони Бріллюена ($\rho = 0$) і E_1 , $E_1 + \Delta_1$ всередині зони Бріллюена (A - напрямом). Із спектрів були визначені енергії переходів E_0 , $E_0 + \Delta_0$ і E_1 , $E_1 + \Delta_1$ та феноменологічні параметри уширення спектрів Γ , які характеризують для кожного переходу сумарне розсіювання енергії збуджених світлом носіїв заряду, включаючи всі його механізми. Параметр уширення залежить від часу енергетичної релаксації збуджених світлом носіїв заряду як $\tau = \hbar/\Gamma$, де \hbar – стала Планка. Для аналізу спектрів був використаний трьохточковий метод, запропонований Аспнесом [4]. Метод враховує енергетичне розташування домінуючих піків у спектрі і співвідношення їх інтенсивностей.

II. Експериментальні результати та їх обговорення

Електронно- та рентгенографічні дослідження

Електроннографічні і рентгенографічні дослідження показали, що плівки мають різний ступінь структурної досконалості (табл.1). Аналізуючи електроннограми, можна зробити висновок, що зр. 1 має монокристалічну структуру. Плівка 2 має блочну структуру, причому окремі монокристалічні блоки розорієнтовані один відносно одного на декілька градусів. На електроннограмі зразка 3 поряд із інтенсивними рефlekсами від основної матриці плівки видно дифракційні кільця

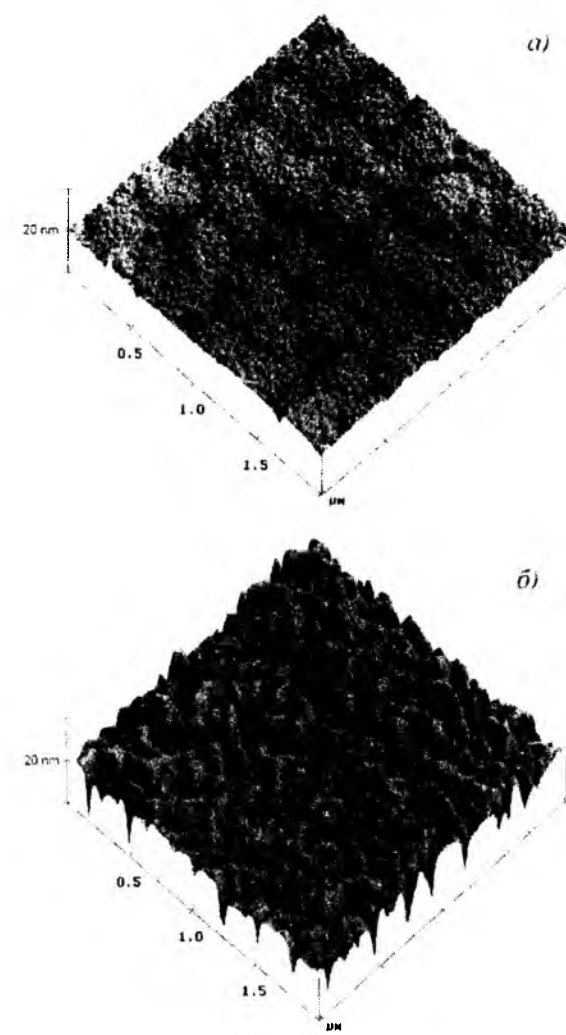


Рис. 1. Зображення поверхні плівок германію у атомно-силового мікроскопі. а) $T_n = 360$ °C, мозаїчний монокристал; б) $T_n = 300$ °C, полікристал.

від доволно орієнтованих кристалітів полікристалічної фази, а також менш інтенсивні рефлекси від двійників. Електроннограма зразка 4 свідчила, що плівка має аморфну структуру. Нагрів зразка 4 в колоні електроннографа у вакуумі при температурі 300 ± 20 °C призводить до кристалізації аморфної фази у полікристалічну. При цьому плівка, що кристалізувалася, складається із зерен величиною кілька десятків нм. Спостерігалися також точкові рефлекси і від більших кристаліків.

Атомно-силова мікроскопія

Атомно-силова мікроскопія (АСМ) дає інформацію про рельєф поверхні плівкових зразків. Результати досліджень поверхні плівок германію, отриманих при температурах підкладки $T_n = 360$ °C і $T_n = 300$ °C, подані на рис. 1. Аналіз результатів дозволяє зробити наступні висновки.

На поверхні зразка №2 (рис. 1 а) на фоні статистичного розкиду висот $\pm 1,0$ нм проявляється

система заглиблень із розміром 100-300 нм та глибиною 10-12 нм. Заглиблення згруповані у ланцюжки і утворюють прямокутну сітку з розміром елемента 400-500 нм. На поверхні зразка №3 (рис. 1 б) таких особливостей рельєфу нема. Рельєф

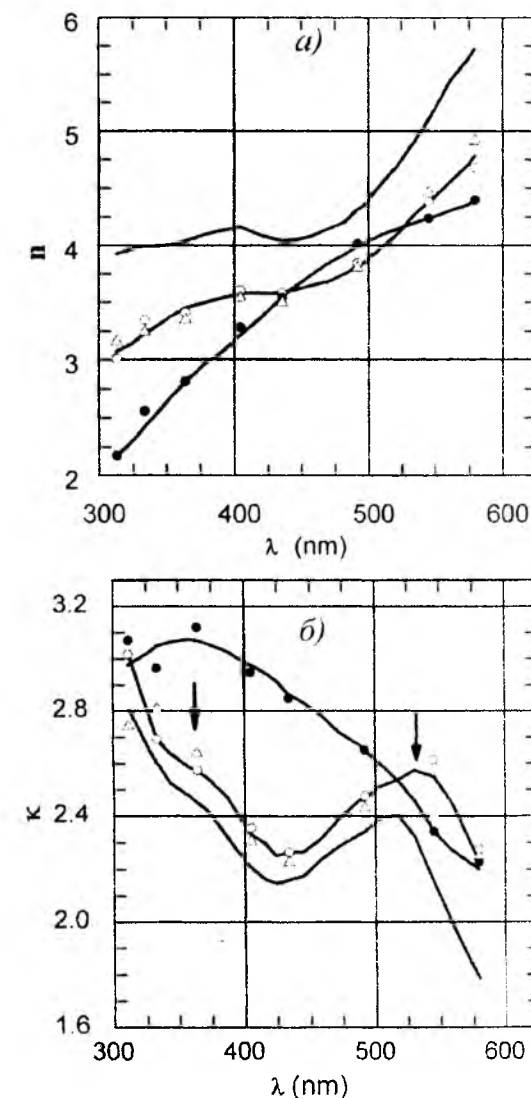


Рис. 2. Показник заломлення (а) та показник поглинання (б) в залежності від довжини світлової хвилі λ для монокристалічної (Δ), полікристалічної (\circ) і аморфної (\bullet) плівок у порівнянні із літературними даними (крива без позначок).

утворений хаотичним чергуванням заглиблень і підвищень, розкид висот становить біля 10-12 нм, а розмір заглиблень 100-200 нм. Середньоквадратична шорсткість поверхні зразка № 2 була 0,64 нм, а для зразка № 3 змінювалася по поверхні від 8,30 до 3,57 нм. Розподіл висот по поверхні утворює близьку до гаусового розподілу криву, напівширина якої 2,51 нм для зразка № 2 і біля 5,70 нм для зразка №3.

Еліпсометричні вимірювання

Розглянемо результати еліпсометричних

досліджень, що дають інформацію про стан поверхні та окисного шару. В даній роботі еліпсометричні вимірювання були виконані із використанням фотоелектричного методу Бітті, у якому величинами, що безпосередньо вимірюються, є еліпсометричні параметри $\cos\Delta$ і $\text{tg}\psi$, де Δ - різниця фаз між ортогональними проєкціями світлової хвилі, а $\text{tg}\psi$ - відношення коефіцієнтів відбивання цих проєкцій при фіксованому куті падіння. Опис даного методу можна знайти у [5]. Вимірювання були проведені для 8 ліній спектру випромінювання ртутної лампи у області довжин хвиль 313-579 нм, і при різних кутах падіння світла на зразок. Коефіцієнт поглинання германію в даній області спектру становить приблизно $5 \cdot 10^5 \text{ см}^{-1}$, тому глибина проникнення світла всередину плівки германію при зондуванні поверхні становить величину порядку 20 нм. Отже, відбита світлова хвиля формувалась зовнішньою границею плівки германію. Еліпсометр калібрувався за допомогою пластини кремнію, оптичні властивості якого практично не залежать від часу завдяки наявності на його поверхні природної захисної окисної плівки.

Перед вимірюваннями поверхня зразків германію очищувалася методом хімічної обробки у 3-20% водному розчині перекису водню протягом 3-10 хвилин. Це дозволяло зменшити товщину окисного шару на поверхні германію. Не приймаючи до уваги, в першому наближенні, наявність тонкого окисного шару на поверхні плівки германію, можна за двома вимірними величинами еліпсометричних параметрів у моделі напівнескінченного середовища визначити два параметри відбивної системи - показник заломлення n і показник поглинання k речовини плівки.

Оптичні сталі n та k плівок обчислювалися за відомими формулами металооптики [6]. На рис. 2 показані типові спектри оптичних сталей монокристалічного (№ 1), аморфного (№ 4 - до відпаду) і полікристалічного (№ 5 - після відпаду) зразків. Також тут наведені для порівняння опубліковані в [7] спектри оптичних сталей для монокристалічного масивного германію, поверхня якого була очищена від окислу технологією, що забезпечує товщину окислу не більше 1-1,5 нм.

Слід відмітити, що спектроскопічних проявів відмінності кристалічної структури полікристалічних і монокристалічних плівок германію виявлено не було. Спектри моно- і полікристалічних плівок мають однакову структуру (див. рис. 2). Всі відмінності у спектрах досліджених плівок зумовлені, ймовірно, різними значеннями параметрів окисного шару. Дослідження форми спектрів при різних ступенях очистки поверхні плівки (шляхом зміни тривалості травлення та концентрації травника) показали, що загальна форма спектрів монокристалічних та полікристалічних плівок залишається незмінною, змінюється лише ширина максимуму на кривій показника поглинання та абсолютні значення оптичних сталей.

Спектри оптичних сталей монокристалічного Ge

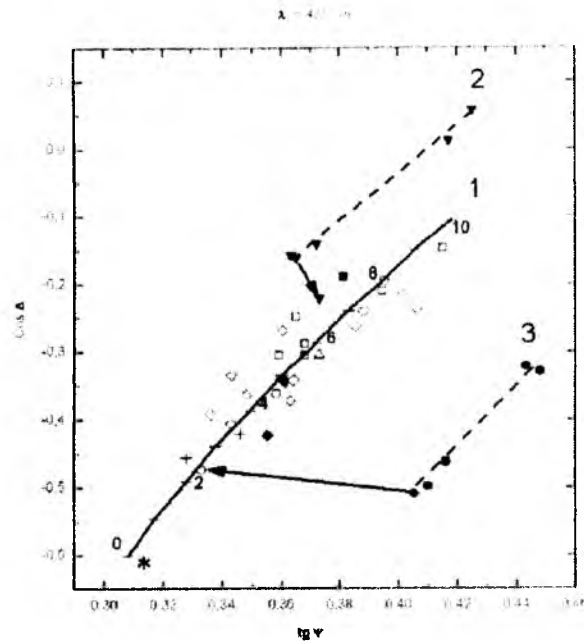


Рис. 3. Експериментальні значення еліпсометричних параметрів $\cos\Delta$ і $\text{tg}\psi$ для набору зразків (параметри характерних див.в табл.1), одержані при різних ступенях очищення поверхні. Номери кривих відповідають різним структурам плівок: 1 - моно- та полікристалічні; 2 - полікристалічна на неочищеній підкладинці; 3 - аморфна. Крива 1 обчислена для показника заломлення шару $n_1 = 1,91$, крива 2 - для $n_1 = 2,4$. Засічки на кривій 1 відповідають товщині шару у нм. * - літературні дані [7].

добре вивчені. Розрахунки енергетичної зонної структури Ge дозволили встановити, що у області довжин хвиль 313-579 нм вид спектрів оптичних сталей зумовлений електронними переходами, що здійснюються із валентної зони (розщепленої спін-орбітальною взаємодією) у зону провідності. Ці електронні переходи відбуваються у досить широкій області зони Бріллюена в напрямі $\langle 111 \rangle$. Згадані електронні переходи, які проявляються у спектрах монокристалічного Ge, показані на рис. 26 вертикальними стрілками. Спектри n і k кристалу Ge, отримані нами, добре співпадають із літературними даними [8].

Особливості зонної структури, а значить і оптичних спектрів, визначаються далеким порядком у розташуванні атомів кристалічної ґратки. Оскільки далекий порядок існує (в межах окремих кристалітів) і в полікристалічних матеріалах, то оптичні спектри монокристалічних і полікристалічних зразків у головних своїх особливостях будуть однакові.

Спектр аморфної плівки (зр. № 4 - до відпаду) істотно відрізняється від спектрів кристалічного германію відсутністю специфічної структури - максимуму при довжині хвилі біля 550 нм. Така трансформація оптичних спектрів спостерігалась [9] для аморфного германію в і пояснювалась відсутністю далекого порядку. Після відпаду аморфної плівки її спектри мають практично такий самий вигляд, як і спектри кристалічного германію.

Таблиця 2

Показник заломлення n та показник поглинання k кристалічних плівок германію, а також показник заломлення n_1 и товщина d_1 шару окислу на плівках для різних довжин λ хвиль світла

λ , нм	n	k	n_1	d_1 , нм
579	5,14	1,91	$1,82 \pm 0,1$	$2 \div 9,5$
546	4,88	2,10	$1,90 \pm 0,08$	$2 \div 9,6$
492	4,19	2,31	$1,87 \pm 0,07$	$2 \div 9,8$
435	3,994	2,07	$1,91 \pm 0,05$	$2,3 \div 9,2$
405	3,996	2,18	$1,98 \pm 0,04$	$2,1 \div 8,5$
365	3,984	2,53	$2,08 \pm 0,01$	$2,2 \div 9,5$
334	3,966	2,71	$2,01 \pm 0,05$	$2,2 \div 9,2$
313	3,922	2,98	$2,1 \pm 0,05$	$2,2 \div 9,2$

$$\Delta n = 0,002, \Delta k = 0,04$$

Факт кристалізації даної аморфної плівки германію в полікристалічний стан підтверджується електронографічними дослідженнями.

Можна припустити, що відмінності у спектрах монокристалічних і полікристалічних зразків, а саме розширення максимуму показника поглинання при довжині хвилі 550 нм та перегин на кривій показника заломлення при довжині хвилі біля 400 нм, зумовлені різними значеннями параметрів окисного шару, який завжди присутній на поверхні напівпровідникових матеріалів.

Параметри окисного шару на поверхні плівок германію визначаються умовами виготовлення і зберігання плівок на повітрі. Еліпсометричний метод дозволяє виявити та дослідити деякі деталі, що стосуються властивостей окисного шару на поверхні плівок германію.

Найчастіше шари окислів прозорі у видимій частині спектру, тому їх параметрами є товщина та показник заломлення. Таким чином, можна визначити чотири параметри відбивної системи - оптичні сталі германієвої плівки (n і k) а також товщину d_1 і показник заломлення n_1 окисного шару.

За двома величинами $\cos\Delta$ і $\text{tg}\psi$, вимірними при фіксованих умовах експерименту на одному зразку, можна обчислити лише два параметри системи. Для визначення параметрів окисного шару ми використали експериментальні дані, отримані на зразках при різних ступенях очистки їх поверхонь травленням у перекисі водню. Варто очікувати, що при такій обробці змінюється лише товщина окисного шару і експериментальні точки (пари значень $\cos\Delta$ і $\text{tg}\psi$), що відповідають різним ступеням очищення, будуть розташовуватися закономірно на діаграмі вимірних величин.

На рис. 3 подано типовий вигляд таких діаграм для одної із довжин хвиль дослідженого діапазону. На діаграмі зображені експериментальні точки для всіх досліджених зразків при різному ступені очищення їх поверхні.

В межах статистичного розкиду експериментальні точки для більшості зразків лягають на певну криву (крива 1). Винятком є зразок

4 і 5, експериментальні точки яких лягають на дві криві, відповідно 2 і 3, зміщені паралельно відносно кривої 1. На цьому ж рисунку для порівняння наведені літературні дані [7], отримані для зразків, практично вільних від окисного шару.

Аналогічні результати отримані для всіх довжин хвиль вказаного діапазону (313-579 нм). Змінювалося лише взаємне розташування кривих, інколи спостерігалось накладання кривих (при довжині хвилі 546 нм).

Моделні розрахунки показали, що вигляд кривих відповідає кривим сталого показника заломлення (СПЗ), розрахованим у моделі одного шару, коли для певного значення показника заломлення зростає товщина шару. Криві СПЗ мають початкову точку, що відповідає нульовій товщині шару окислу, і відображає оптичні сталі n і k плівки германію.

Для визначення параметрів плівок германію і окисного шару проводилась взаємоузгоджена процедура, що полягала у знаходженні такої початкової точки ($\cos\Delta_0$ і $\text{tg}\psi_0$), при якій експериментальні значення $\cos\Delta$ і $\text{tg}\psi$ для різних станів очищення поверхні досліджуваних зразків лягають на криву сталого показника заломлення. При цьому розподіл експериментальних точок на діаграмі (рис.3) задавався квадратичною апроксимацією. Початкова точка обиралась поблизу літературних даних шляхом її зміщення по вертикалі або горизонталі так, щоб були однакові розраховані при цьому значення показника заломлення в різних точках кривої 1, а також були однаковими значення товщин для різних довжин хвиль. Розрахунок параметрів шару здійснювався ітераційним методом [8].

Для всіх досліджених довжин хвиль такі початкові точки вдалось знайти. Далі за величинами $\cos\Delta_0$ і $\text{tg}\psi_0$, скориставшись формулами металооптики [6] для напівнескінченного середовища, розраховувались оптичні сталі n і k плівки германію.

У табл.2 наведені результати розрахунку оптичних сталей монокристалічних і полікристалічних зразків, а також параметрів окисного шару на їх поверхні в залежності від довжини хвилі світла. Наявність неконтрольованих факторів, що супроводжують процес травлення, привела до великого розкиду експериментальних точок відносно кривої (кривої 1) і, як наслідок, до великої похибки у визначенні показника заломлення. Крім того, при малих товщинах окисного шару, поблизу від початкової точки, криві СПЗ розташовуються близько одна від одної і важко досягнути високої точності визначення показника.

Таким чином, як показали проведені дослідження, значення показника заломлення, що зменшується від 2,1 до 1,8 при зростанні довжини хвилі від 313 до 579 нм, узгоджується із значенням $n_1 = 1,9 \pm 10\%$, отриманим в [10] при довжині хвилі 546 нм і окисненні германію на повітрі у кімнатних умовах.

Відомо [11], що окислення германію на повітрі приводить до утворення монооксиду германію, який швидко перетворюється у двоокис GeO_2 . Дослідження окисних шарів, отриманих методом термічного окислення германію при високій температурі [12], вказують на утворення двоокису германію, причому показник заломлення цих шарів близький до 1,65 на $\lambda = 632,8$ нм.

Таким чином є підстави вважати, що досліджені окисні шари на поверхні плівок германію складаються із двоокису. Можливо, деяке завищення значення показника заломлення у порівнянні із літературними даними зумовлене існуванням незв'язаного (не окисленого) германію в товщі плівки.

Товщина окису залежить від тривалості зберігання на повітрі та ступеню очищення поверхні і відрізняється для різних зразків. Так, наприклад, як показують дані, подані на рис. 3, початкова товщина шару окислу досліджених зразків перебуває у межах 8-9,5 нм. Травленням у перекисі водню її вдається зменшити вдвічі. Мінімальна товщина (2 нм) досягалася на зразку 5 відпалом у вакуумі.

Експериментальні точки для зразків різної очистки лягають на криву СПЗ, розраховану для моделі одношарової системи (крива 1 на рис.3), що свідчить про однорідність досліджених окислів при таких товщинах (<10 нм). Хоч, слід зауважити, для описання отриманого розподілу експериментальних точок теорією однорідного шару нам довелося змістити початкову точку відносно літературних даних, тим самим дещо підкоригувати оптичні сталі германію.

В [12] так само спостерігали, що структура плівок GeO_2 при їх товщині <150 нм є однорідною, а відхилення від однорідності спостерігаються при більших товщинах.

Експериментальні точки, отримані для зразка 4 після кількох етапів травлення поверхні, утворюють криву 3, що є кривою СПЗ окисного шару аморфного германію, різні точки цієї кривої також відповідають різним товщинам окислу. Після кінцевого етапу очищення та наступного відпалу у вакуумі експериментальна точка для цього зразка переходить на криву 1, котрій відповідає кристалічна германієва підкладка. Перехід на рис. 3 показано стрілкою.

Наступне перебування відпаленого зразка (5) на повітрі привело до переміщення експериментальної точки вздовж окисного шару вже на полікристалічній плівці.

Електрофізичні та гальваномагнітні дослідження

На рис. 4 представлені типові температурні залежності концентрації дірок p (рис. 4а) і питомого опору ρ (рис. 4б), визначених із ефекту Холла, холлівської рухливості μ_x і магнітоопору $\Delta\rho/\rho$ для плівок Ge, отриманих при різних температурах підкладки. Як показали дослідження ефекту Холла і термо-ерс, всі зразки мали провідність p -типу.

Як показали електронографічні дослідження, головним фактором, що впливає на структуру

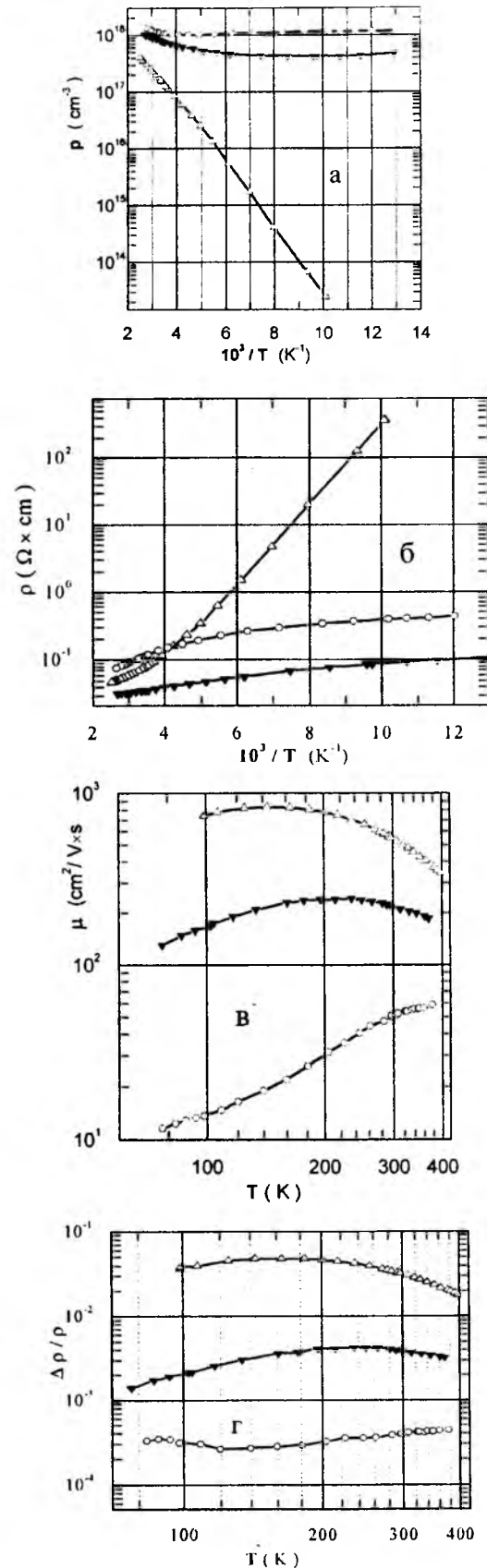


Рис. 4. Концентрація носіїв (а), питомий опір (б), холлівська рухливість (в), магнітоопір (г) плівок Ge-GaAs з різним ступенем структурної досконалості. Δ – монокристал, ▽ - мозаїчний монокристал, ○ - текстурований полікристал.

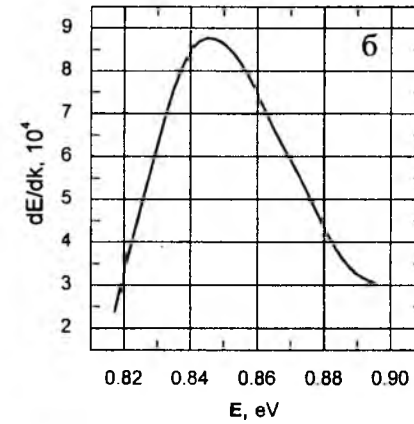
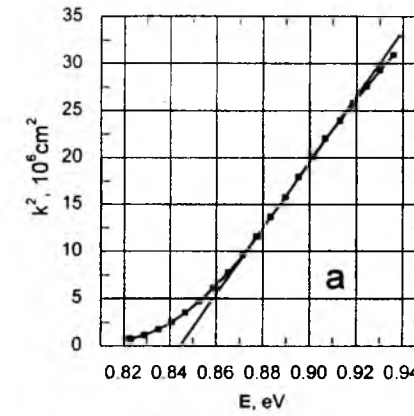
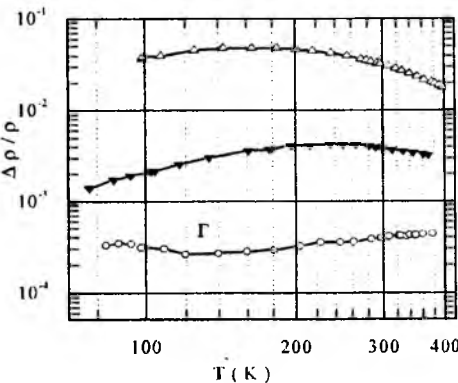
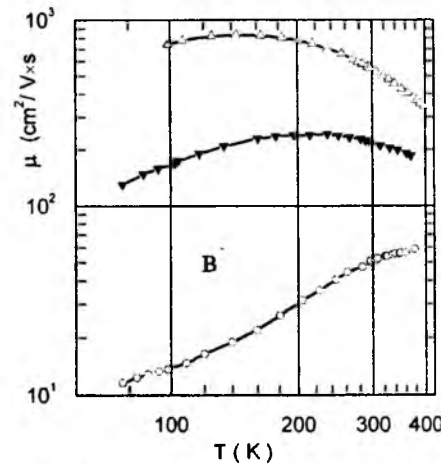
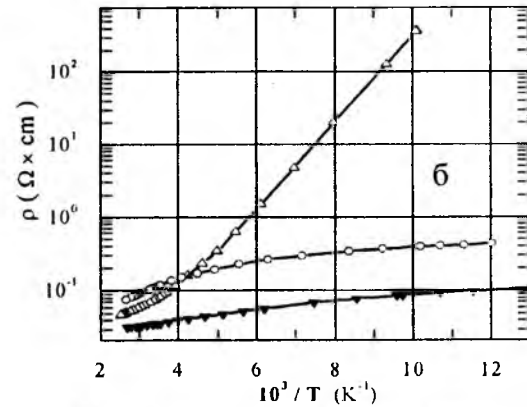
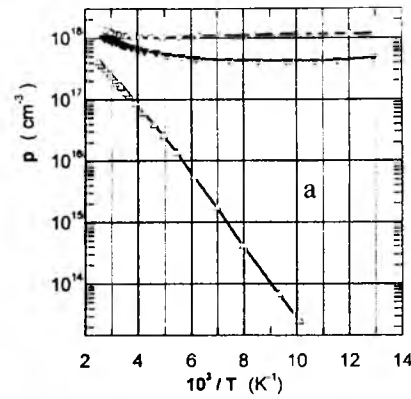


Рис. 5. Приклад визначення ширини забороненої зони за перетином прямої $k^2 \sim E$ з віссю абсцис (а) і за максимумом диференційованої кривої поглинання (б) для зразка №2. $T_n = 360^\circ\text{C}$, $E_g = 0,845$ eV.

отриманих плівок, є температура підкладки. При температурі підкладки 120°C спостерігається ріст аморфних плівок германію. При температурі підкладки 300°C плівка може бути полікристалічною або мозаїчним монокристалом. Подальше збільшення температури підкладки призводить до збільшення розмірів кристалічних блоків і до зростання структурної досконалості плівки. При 450°C спостерігається ріст монокристалічних плівок германію. В міру зростання ступеню структурної досконалості змінюється характер температурних залежностей електропровідності, коефіцієнта Холла, холлівської рухливості та магнітоопору.

Для плівок германію з полікристалічною чи мозаїчно-монокристалічною структурою коефіцієнт Холла практично не залежить від температури при $T < 250$ K. Для полікристалічних плівок концентрація дірок при кімнатній температурі була приблизно 10^{18} см⁻³, а холлівська рухливість досягала 50 см²/V·с і зменшувалась при охолодженні, в той час як магнітоопір практично не залежав від температури. Як відомо [13], у полікристалічних структурах значний вплив на процеси переносу чинять міжкристалітні границі. Наявність міжкристалітних границь істотним чином змінює кінетичні ефекти. У полікристалічних зразках електропровідність визначається міжкристалітними границями, а коефіцієнт Холла кристалітами, що мають вищу

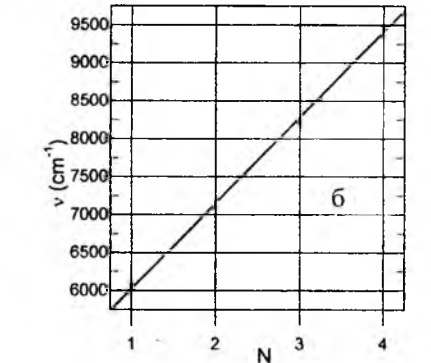
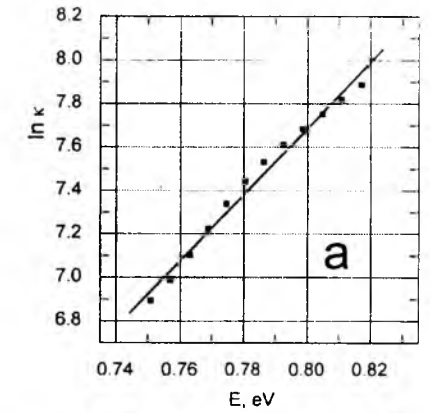


Рис. 6. Експоненційна ділянка краю поглинання плівки германію (а) і залежність частотного розташування мінімумів відбивання від порядку інтерференції для визначення показника заломлення (б) для зразка №2.

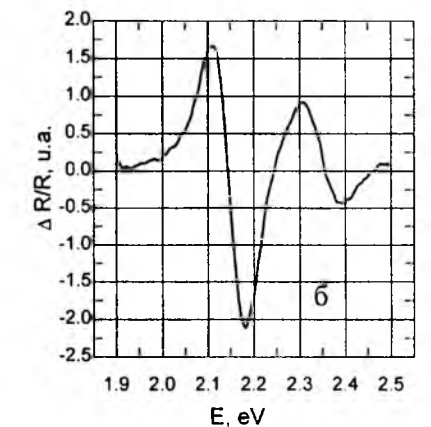
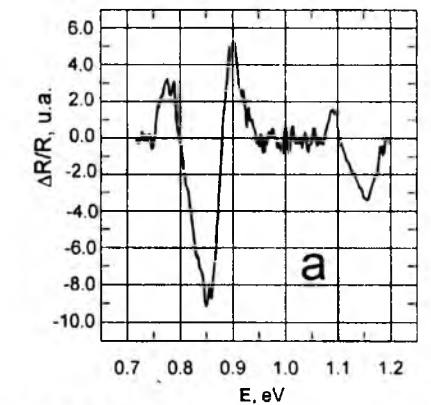


Рис. 7. Спектри електровідбивання плівки германію ($T_n = 360^\circ\text{C}$) в області переходів E_0 , $E_0 + \Delta_0$ (а) і E_1 , $E_1 + \Delta_1$ (б).

Таблиця 3

Характеристична енергія Δ і границя хвоста поглинання

№ зразка	Δ , меВ	Концентрація дірок, см^{-1}	Границя хвоста поглинання, еВ
1	20	$1,6 \times 10^{17}$	0,77
2	42	10^{18}	0,75
3	52	2×10^{18}	0,73

концентрацію носіїв заряду. Це пояснює істотну різницю у температурній залежності холлівської рухливості і магнітоопору, а також різницю у величинах рухливості, визначених із ефекту Холла та з магнітоопору [14].

Для монокристалічних плівок р-Ge характерною є відносно висока рухливість дірок, яка становить при кімнатній температурі $560 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$, а концентрація носіїв заряду, визначена із ефекту Холла при цій же температурі, становить $1,6 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Температурна залежність опору і коефіцієнту Холла для таких плівок описується експоненційною залежністю зі сталою енергією активації $E_a = 0,12 \text{ еВ}$ при $T < 200 \text{ К}$.

Велику енергію активації електропровідності можна пояснити існуванням сильної компенсації в плівках германію. У сильно легованому і сильно компенсованому напівпровіднику існують флуктуації електростатичного потенціалу, пов'язані із випадково-неоднорідним розподілом домішок [15]. Електропровідність таких напівпровідників визначається характерною енергією - рівнем протікання E_p . Експоненційна температурна залежність електропровідності плівок германію зумовлена термоемісією носіїв заряду із рівня Фермі E_F на рівень протікання E_p ($E = E_p - E_F$). Величина E залежить від концентрації домішок і ступеня компенсації носіїв заряду [13].

Оптична спектроскопія поглинання і відбивання

Ширина забороненої зони E_g визначалась двома методами: за перетином прямої $k^2 = f(E)$ із віссю абсцис, де k - коефіцієнт поглинання, E - енергія фотона (рис. 5а) і за максимумом диференційованої кривої поглинання (рис. 5б). Обидва методи давали однакові значення. Наприклад, на рис. 4 $E_g =$

0,845 еВ в обох випадках для плівок, осаджених при $T_n = 360 \text{ }^\circ\text{C}$.

В спектральній області нижче краю власного поглинання спостерігалась експоненційна залежність коефіцієнта поглинання k від енергії фотона E

$$k \sim \exp[-(E_g - E)/\Delta], \quad (2)$$

де E_g - ширина забороненої зони плівки, E - енергія фотона, Δ - характеристична енергія, яка відображає крутизну хвоста поглинання. Її величина визначалась (рис. 5а) за оберненим нахилом прямої $\ln k = f(E)$

$$\Delta = dE / d \ln k. \quad (3)$$

Така залежність не є характерною для атомарних напівпровідників і не спостерігалась нами у зразку германієвого монокристалу товщиною 50 мкм, спеціально виготовленому із монокристалічного зливка. Ця залежність зумовлена неоднорідностями електростатичного і деформаційного потенціалу, що призводять до появи хвостів густини станів у забороненій зоні напівпровідника [13]. Величина Δ і спектральна протяжність області хвостів густини станів у забороненій зоні залежали від умов виготовлення досліджених зразків і визначались електронними параметрами плівки (концентрацією носіїв заряду і їх рухливістю). В таблиці 3 наведені значення Δ та спектральна область її існування. Номери зразків відповідають номерам у табл. 1.

Встановлено, що при зниженні температури T_n із зменшенням структурної досконалості плівки, збільшенням концентрації носіїв заряду і відповідним зменшенням їх рухливості величина Δ і протяжність хвоста густини станів у заборонену зону зростають (табл. 1 і 3).

Вище краю власного поглинання з інтерференційної картини за частотним розташуванням мінімумів у спектрі відбивання плівки був визначений показник заломлення із нахилу прямої

$$2ndv = N, \quad (4)$$

де d - товщина плівки (см), v - частота фотона (см^{-1}), N - порядок інтерференції (рис. 6б).

Показник заломлення зменшувався при зниженні структурної досконалості зразка від 4,1 для монокристалічної структури до 4,08 для текстурованого полікристалу. Значення n у монокристалічних плівках співпало з літературними даними для об'ємного зразка германію у даній спектральній області [16, 17].

Таблиця 4

Енергетичні параметри зонної структури для зразка № 2, визначені із спектру електровідбивання в центрі зони Бріллюена

Параметр	Тип переходу			
	E_{01}	E_{02}	$E_{02}-E_{01}$	$E_0 + \Delta_0$
E_g , еВ	0,84	0,85	0,01	1,142
Γ , меВ	69	67	-	66
τ , 10^{-15} с	9,5	9,8	-	9,9

Модуляційна спектроскопія електровідбивання

На рис. 7а наведений спектр електровідбивання монокристалічної мозаїчної плівки Ge для E_0 і $E_0 + \Delta_0$ переходів. Сигнал E_0 в кристалі германію формується переходом електронів із вершини виродженої валентної зони у зону провідності в центрі зони Бріллюена, сигнал $E_0 + \Delta_0$ - переходом із спин-орбітально відщепленої зони в зону провідності. Δ_0 - величина спин-орбітального розщеплення [18]. Для переходу E_0 видно розщеплення піків у низькоенергетичній області спектру. Величина розщеплення становила 10 меВ (див. табл.4). Вона відповідає енергетичному проміжку між підзонами важких E_{01} і легких E_{02} дірок, який виник внаслідок пониження симетрії кристалу, тобто зняття виродження між цими підзонами під впливом внутрішніх механічних напружень, які виникли у

Таблиця 5

Енергія переходу, параметр уширення та енергетичний час релаксації для переходів у середині зони Бріллюена

Параметр	Тип переходу		
	E_1	$E_1 + \Delta_1$	Δ_1
E , еВ	2,15	2,33	0,18
Γ , меВ	74	89	
τ , 10^{-15} с	9	7,4	

гетеросистемі [19].

Розщеплення піків у спектрі E_0 відбулося тому, що в сигнал електровідбивання дають внесок переходи із зони важких (E_{01}) і легких (E_{02}) дірок у зону провідності. Різниця між енергіями E_{01} - E_{02} відповідає проміжку, який виник між деформаційно розщепленими підзонами. Ширина забороненої зони визначається у такому випадку питомою вагою кожного переходу: $E_g = (E_{01} + E_{02})/2$ [20]. У даному випадку $E_g = 0,845 \text{ еВ}$ і співпадає із значеннями, які були визначені із рис. 5а і 5б.

На рис. 7б наведений спектр електровідбивання даної плівки в області E_1 і $E_1 + \Delta_1$. В Таб. 5 зведені електронні параметри, визначені із спектрів електровідбивання. Сигнали E_1 і $E_1 + \Delta_1$ формуються переходами електронів в середині зони Бріллюена у зону провідності із зони важких і легких дірок, відповідно.

Із даних, наведених у таб. 4 і 5, впливає, що енергії переходів в особливих точках зони Бріллюена зміщені в область більших енергій у порівнянні із об'ємним монокристалом германію ($E_0 = 0,8 \text{ еВ}$, $E_1 = 2,14 \text{ еВ}$), що підтверджує наявність внутрішніх механічних напружень стиску в плівці [19]. Величина зсуву ΔE_g залежала від умов отримання зразка (зростала із збільшенням T_n і ступеня структурної досконалості плівки). Це дозволило визначити величину напружень, що призводили до зміни енергії переходу і розщеплення валентної зони. Для плівки № 2, спектри якої наведені на рис. 7, величина

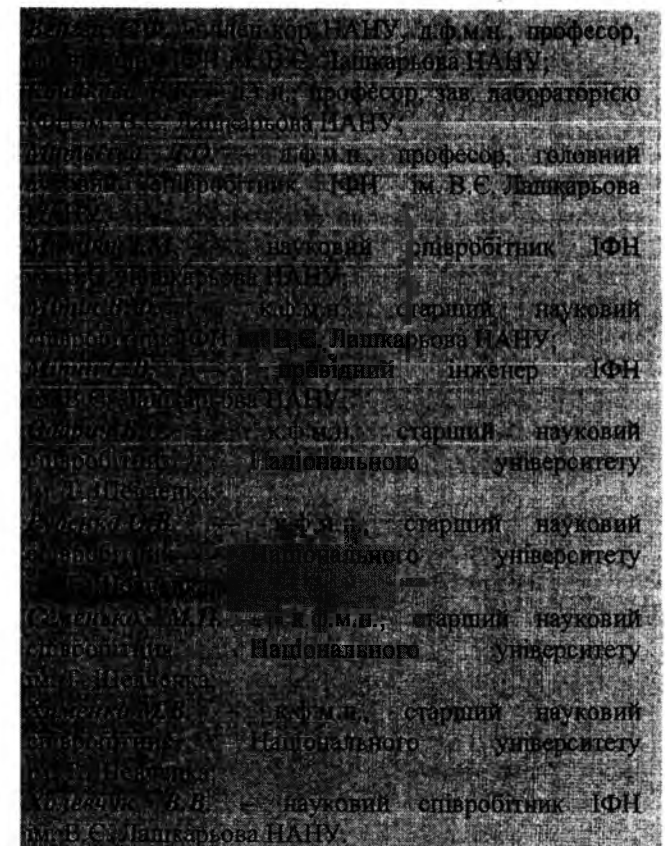
напружень становила $1,4 \times 10^8 \text{ Па}$ і співпала за знаком і значенням із результатом, отриманим з вимірювань кривизни гетеросистеми Ge/GaAs за допомогою профілографа (плівка знаходилась на випуклій стороні гетеросистеми). Максимальні напруження реєструвались у монокристалічних плівках ($3 \times 10^8 \text{ Па}$), а мінімальні - у полікристалічних ($0,8 \times 10^7 \text{ Па}$).

Висновки

Плівки Ge на GaAs підкладках мають монокристалічну структуру, якщо температура підкладки під час осадження досягає $450 \text{ }^\circ\text{C}$. При значеннях $300 \text{ }^\circ\text{C} \leq T_n \leq 450 \text{ }^\circ\text{C}$ вони мають блочну структуру із мозаїчним розташуванням окремих кристалітів. При нижчих температурах підкладки можна отримати полікристалічну плівку волокнистої текстури. В діапазоні товщин 0,8-1,5 мкм всі дослідженні плівки мали р-тип провідності.

Плівки Ge знаходяться під напруженням стиску, які виникли у гетеросистемі. Через наявність флуктуацій електростатичного і деформаційного потенціалів виникають хвости густини станів у забороненій зоні. Складний спектр носіїв заряду в таких плівках визначається умовами осадження і призводить до існування різних механізмів провідності, які забезпечують температурну чутливість матеріалу в широкому діапазоні температур.

Оптичні характеристики моно- та полікристалічних плівок Ge на GaAs підкладках у діапазоні довжин хвиль світла 313-579 нм близькі до об'ємного Ge.



- [1] V.F. Mitin, Yu.A. Tkhorik and E.F. Venger. All-purpose technology of physical sensors on the base of Ge/GaAs heterostructures // *Microelectronics Journal*, **28**, pp. 617-625 (1997).
- [2] V.F. Mitin. Resistance thermometers based on the germanium films // *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics*, **2**(1), pp. 115-123 (1999).
- [3] V.F. Mitin, P.C. McDonald, F. Pavese, N.S. Boltovets, V.V. Kholevchuk, I.Yu. Nemish, V.V. Basanets, V.K. Dugaev, P.V. Sorokin, R.V. Konakova, E.F. Venger, E.V. Mitin. Ge-on-GaAs film resistance thermometers for cryogenic applications. // *Cryogenics*, **47**, pp. 474-482 (2007).
- [4] D.E. Aspnes. Third-derivate modulation spectroscopy with low field electroreflectance // *Surface Sci.*, **37**(2), pp. 418 – 442 (1973).
- [5] В.А. Одарич. Измерение малых величин эллипсометрических параметров фотоэлектрическим методом // *Заводская лаборатория* **43**(9), - с. 1093-1095 (1977)
- [6] *Основы эллипсометрии* под. ред. Ржанова А. В. - Новосибирск: Наука, 1979.
- [7] D. E. Aspnes, A.A. Studna. Dielectric functions and optical parameters of Si, Ge, GaP, GaAs, GaSb, InP, InAs and InSb from 1.5 to 6.0 eV // *Phys. Rev.*, **B**, **27**(2), pp. 985-1009 (1983)
- [8] В.А. Одарич, В.И. Панасюк, В.С. Сташук. Спектроэллипсометрические исследования показателя преломления и толщины слоев HfO_2 на оптическом стекле // *Журнал прикладной спектроскопии*, **56** (5-6), с. 827-830 (1992)
- [9] T.M. Donovan, W.E. Spicer, J.M. Bennett, E.J. Ashley Optical properties of amorphous germanium films // *Phys. Rev. B*, **2**(2), p.397-413 (1970)
- [10] R.J. Archer Optical constants of germanium // *Phys. Rev.*, 1958, **110**(2), p.354-358 (1958).
- [11] А.Е. Вол *Строение и свойства двойных металлических систем. Справочник. т.2*, Физматгиз, М., с. 590 (1962).
- [12] В.Н. Дроздов, Т.И. Ковалевская, А.В. Ржанов, К.К. Свиташев. Физико-химические и электрофизические свойства системы германий-термическая двуокись германия // *Микроэлектроника*, **2**(1), с. 46-52 (1973).
- [13] Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос. *Электронные свойства сильно легированных полупроводников*. Наука, М., 416с. (1979).
- [14] В.В. Митин, Ю.А. Тхорик, Ю.М. Шварц. Гальваномагнитные эффекты в пленках р-германия // *ФТП*, **10** (7), сс. 1407-1409 (1976).
- [15] N.P. Garbar, L.A. Matveeva, V.F. Mitin, Yu.A. Tkhorik, R. Harman, Yu.M. Shvarts and Z. Stroubek. Heavily doped and strongly compensated heteroepitaxial germanium films // *Fiz. Tekh. Poluprovodn.*, **21** (3), pp. 393-399 (1987).
- [16] В.И. Гавриленко, А.М. Греков, Д.В. Корбутяк, В.Г. Литовченко. *Оптические свойства полупроводников. Справочник*. Наукова думка, Киев, 607 с. (1987).
- [17] Е.М. Воронкова, Б.М. Гречушников, Г.И. Дистлер, И.П. Петров. *Оптические материалы инфракрасной оптики. Справочник*. Наука, М., 335 с. (1965).
- [18] В.А. Тягай, О.В. Снитко. *Электроотражение света в полупроводниках*. Наукова думка, Киев, 302 с. (1980).
- [19] Г.Л. Бир, Г.Е. Пикус. *Симметрия и деформационные эффекты в полупроводниках*. Наука, М., 584 с. (1972).
- [20] Питер Ю, М. Кардона. *Основы физики полупроводников*. Физматлит, М., 560 с. (2002)

E.F. Venger¹, R.V. Konakova¹, L.O. Matveeva¹, I.M. Matiyuk¹, V.F. Mitin¹, E.V. Mitin¹,
V.A. Odarych², O.V. Rudenko², M.P. Semen'ko², M.V. Khymenko², V.B. Kholevchuk¹

Germanium Films on Gallium Arsenide: Structural, Electronic, and Optical Properties

¹V. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics, NAS Ukraine 41 Nauky Prospect, Kyiv; tel. (044) 525-59-39, E-mail: matveeva@isp.kiev.ua

²T. Shevchenko National University, Kyiv, 2 Glushkov Prospect

We studied the properties of Ge films grown on the substrates of semi-insulating single-crystalline GaAs (100) using the technique of thermal evaporation in the vacuum. The film thicknesses lied within 0.8 – 2 μm . The substrate temperature varied from 120 °C up to 450 °C; the structure of the films obtained changed, correspondingly, from amorphous to single-crystalline. We investigated interrelation between the structural, electrophysical, and optical film properties as well as their dependence on the deposition temperature. It was found that the main factor affecting the film structure is the temperature of GaAs substrate. The film band structure is sensitive to the crystal structure as well as to the system of electrically active defects. It was found that the optical characteristics of single-crystalline and polycrystalline films studied in the 313 - 579 nm light wavelength range are close to those of germanium bulk, while for amorphous films they are of different type.

УДК 539.213 + 539.25.

ISSN 1729-4428

Р.І. Никируй

Газодинамічний потік пари сполук АІВВІ та АІВВІ за умови розхідної і геометричної дій

Фізико-хімічний інститут Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76025, Україна, E-mail: freik@pu.if.ua

Розраховано основні параметри газодинамічного потоку пари (коефіцієнт конденсації (α), результуюча швидкість конденсації (ω^*) і пересичення (ψ)) для телуридів кадмію і свинцю у конічній камері при одночасній реалізації як розхідної, так і геометричної дій. Зроблено аналіз залежностей цих параметрів від градієнта температури вздовж стінок камери (dT/dx), температури випаровування (T_v) та геометричних розмірів камери (L, D, ϕ).

Ключові слова: газодинамічний потік, параметри пари, халькогеніди кадмію і свинцю, розхідна дія, геометрична дія.

Стаття поступила до редакції 10.10.2008; прийнята до друку 15.03.2009.

Вступ

Отримання напівпровідникових наноструктур заданих розмірів, топології, орієнтації та фізичних властивостей є актуальною проблемою [1]. Слід відзначити, що на даний час є визнаним метод молекулярно-променевої епітаксії (МПЕ) [2] на основі якого вже отримані досконалі квантово розмірні структури та квантові кристали халькогенідів свинцю [3,4]. Цей метод ґрунтується на вирощуванні структур на монокристалічних підкладках у надвисокому вакуумі із пари атомів чи молекул, які є компонентами напівпровідникової сполуки.

Маючи на увазі той факт, що технології МПЕ є достатньо складними як у виготовленні технологічної оснастки, так і експлуатації, нами запропоновано метод газодинамічного потоку пари, який є різновидністю методики “гарячої стінки” за умови створення градієнта температури (dT/dx) вздовж стінок камери [5-10]. Цей метод характеризується широкими технологічними можливостями впливу на потік пари, і таким чином, на умови формування та росту наноструктур. Так, зокрема, за рахунок зміни величини пересичення та швидкості конденсації на підкладках, розміщених вздовж цього потоку, в одному технологічному циклі можна отримати як систему окремо розташованих квантових точок, так і їх конгломерати та суцільні мілко дисперсні структури [10].

У роботах [11-14] представлено розрахунки параметрів газодинамічного потоку пари халькогенідів свинцю і кадмію для циліндричної

камери при розхідній дії [11-13], а також для конічної камери за умови тільки геометричної дії [14].

Метою цієї роботи є розрахунок і аналіз параметрів пари телуридів кадмію і свинцю при її русі у конічній камері і реалізації одночасно як геометричної, так і розхідної дій.

І. Елементи теорії

Згідно загального опису руху газодинамічного потоку [15], а також даних наших робіт [13-14] профілі газодинамічних змінних розраховуються у вигляді функцій від числа Маха ($M(\xi)$), як величини, що визначаються відношенням $M(\xi)$ швидкості потоку пари газу у довільному перерізі (x) до швидкості звуку у цьому перерізі. Тут ξ – деяка безрозмірна координата.

Циліндрична камера і розхідна дія. Для циліндричної камери довжиною L і діаметром D $\xi = (x - x_{кр}) / (L - x_{кр})$ нормування параметрів проводиться по їх значенням у початковому газодинамічному перерізі або, що те ж саме, за їх значенням в критичному перерізі конденсації ($x = x_{кр}$). При цьому в інтервалі $0 \leq \xi \leq x_{кр}$ необхідно врахувати випаровування пари зі стінок камери (підкладки). Для значень $x_{кр} \leq \xi \leq L$ ревіпаровування відсутнє. Коефіцієнт конденсації (α), нормовані значення густини (ρ/ρ_1), температури (T/T_1), витрати (G/G_1), швидкості потоку (u/u_1) пари, результуючої швидкості конденсації ($\omega^* = \omega/\omega_1$),

ступеня пересичення парової фази (ψ) визначаються як:

$$\alpha = 1 - \left(\frac{1 + 0,2M^2}{1,2} \right)^3 \exp\left(-\frac{6,88\xi}{1 - 0,242\xi} \right);$$

$$\frac{\rho}{\rho_1} = \left(\frac{1,2}{1 + 0,2M^2} \right)^{2,5};$$

$$\frac{p}{p_1} = \left(\frac{1,2}{1 + 0,2M^2} \right)^{3,5};$$

$$\frac{T}{T_1} = \frac{1,2}{1 + 0,2M^2};$$

$$\frac{G}{G_1} = M \left(\frac{1,2}{1 + 0,2M^2} \right)^3;$$

$$\frac{u}{u_1} = M \sqrt{\frac{1,2}{1 + 0,2M^2}};$$

$$\omega^* = \frac{\omega}{\omega_1} = 1,6 \left[\left(\frac{1,2}{1 + 0,2M^2} \right) - \exp\left(-\frac{6,68}{1 - 0,242\xi} \right) \right];$$

$$\psi = \frac{\rho(T)}{\rho_H(T_C)}.$$

Тут індекс „1” вказує на значення відповідного параметру у початковому перерізі, ρ_H – густина

насиченої пари при температурі стінки камери в цьому ж перерізі. Нормуючий параметр ω_1 визначається потоком частинок пари у початковому газодинамічному перерізі. Значення тиску (p_1), витрати пари (G_1) і швидкості потоку (u_1) в початковому газодинамічному перерізі чисельно рівні:

$$p_1 = \rho(RT_1/m),$$

$$u_1 = \sqrt{\gamma RT_1/m},$$

$$G_1 = \rho_1 u_1 (\pi D^2/4).$$

При лінійній зміні температури вздовж стінок камери положення критичного перерізу конденсації $x_{кр}$ для двоатомної пари визначається із виразу

$$x_{кр} \approx [T_s(1-\eta) + (1,3RT_s^2/E_s)/(dT_c/dx)].$$

Тут E_s – енергія випаровування сполуки, параметр η являє собою відношення енергій випаровування тонкої плівки і масивного матеріалу.

Конічна камера і геометрична дія. У нашому випадку нормовані параметри пари визначаються співвідношеннями:

$$\frac{u_2}{u_1} = \frac{M_2}{M_1} \sqrt{\frac{1 + \frac{\gamma-1}{2} M_1^2}{1 + \frac{\gamma-1}{2} M_2^2}}, \quad \frac{p_2}{p_1} = \left(\frac{1 + \frac{\gamma-1}{2} M_1^2}{1 + \frac{\gamma-1}{2} M_2^2} \right)^{\frac{\gamma}{\gamma-1}};$$

$$\frac{p_2}{p_1} = \frac{1 + \frac{\gamma-1}{2} M_1^2}{1 + \frac{\gamma-1}{2} M_2^2};$$

$$\frac{T_2}{T_1} = \frac{1 + \frac{\gamma-1}{2} M_1^2}{1 + \frac{\gamma-1}{2} M_2^2}, \quad \frac{F_2}{F_1} = \frac{M_1}{M_2} \left(\frac{1 + \frac{\gamma-1}{2} M_2^2}{1 + \frac{\gamma-1}{2} M_1^2} \right)^{\frac{\gamma+1}{2(\gamma-1)}}.$$

Для камери, що має форму зрізаного збіжного конуса, з перерізами F_0 і F_L ($F_0 > F_L$) довільний діаметр камери в інтервалі $(0, L)$ буде: $D_x = D_0 - 2x \text{ctg}\varphi$, де φ – кут між твірною конуса і поверхнею випаровування (дном камери). Якщо

вважати, що початковий газодинамічний переріз геометрично співпадає з поверхнею випаровування і, що $\xi = \frac{x}{L}$, $\delta = \frac{D_0}{2L \text{ctg}\varphi}$ (*) у безрозмірному вигляді, то число Маха визначається співвідношенням:

$$\frac{1}{M} \left(\frac{2}{\delta-1} + M \right)^{\frac{\gamma+1}{2(\gamma-1)}} = \frac{(1+\gamma)^{\frac{\gamma+1}{2(\lambda-1)}}}{(\delta-1)^2} (\delta-\xi)^2, \quad (3)$$

а безрозмірна координата визначається як ξ :

$$\xi = \delta - \frac{\delta-1}{\sqrt{M}} \left(\frac{2}{\gamma+1} + \frac{\gamma-1}{\gamma+1} M^2 \right)^{\frac{\gamma+1}{4(\gamma-1)}}. \quad (4)$$

II. Результати розрахунків

Участь у процесі масопереносу одночасно геометричної і витратної дій дозволяє в більш

Таблиця

Основні характеристики сполук пари і технологічних факторів.

Характеристика	Сполука	CdTe	PbTe
Енергія випаровування сполуки 1-го моля речовини при 0 К E_s , Дж·моль ⁻¹		182700	234000
Молекулярна маса речовини m , кг		0,239	0,3348
Густина речовини ρ , кг/м ³		5850	8160
Відношення енергії випаровування плівки до масивного матеріалу, η		0,968	0,968
Температура пари в початковому перерізі T_1 , К		646,1	646,1
Тиск насиченої пари p_H , Па		1,33	1,33
Густина насиченої пари ρ_H , кг/м ³		$4,1 \cdot 10^{-4}$	$5,81 \cdot 10^{-5}$
Густина пари в початковому перерізі ρ_1 , кг/м ³		$3,039 \cdot 10^{-4}$	$1,92 \cdot 10^{-5}$
Тиск пари в початковому перерізі p_1 , Па		3,039	0,307
Швидкість пари u_1 , м/с		177,34	149,83
Витратна дія в початковому перерізі G_1 , кг/с		$4,71 \cdot 10^{-5}$	$5,63 \cdot 10^{-6}$
Критичний переріз $x_{кр}$ м.	при $dT/dx \cdot 10^3$ м К ⁻¹		
	1	0,08	0,07
	2	0,04	0,03
	3	0,03	0,02
	4	0,004	0,02

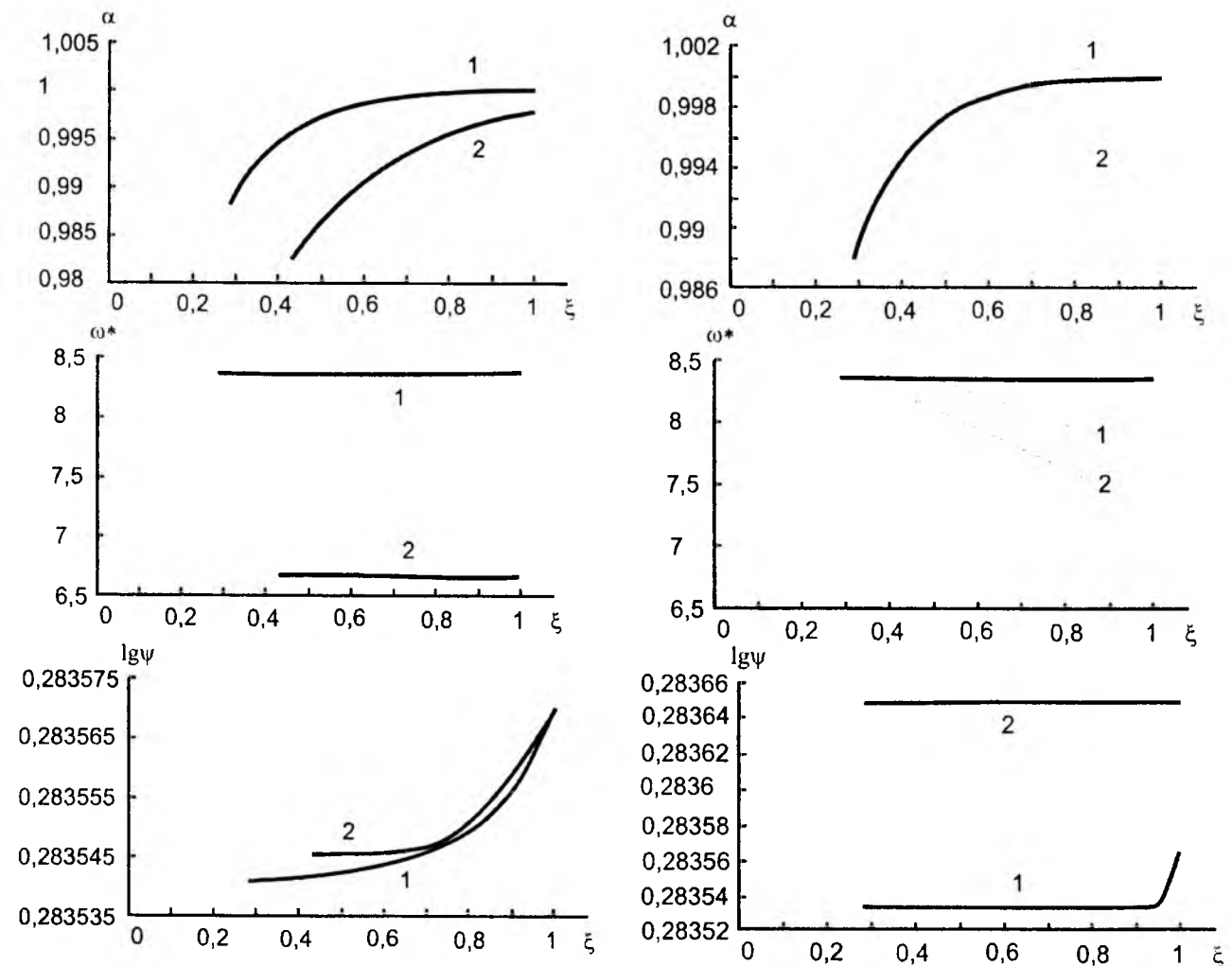


Рис. 1. Залежність коефіцієнта конденсації (α), результуючої швидкості конденсації (ω^*) та величини пересичення (ψ) газодинамічного потоку пари телуриду свинцю від безрозмірної координати (ξ) для конічної камери ($L = 0,08$ м; $D_0 = 0,05$ м) за умови одночасної геометричної і розхідної дій при а: dT/dx , К м⁻¹: 1- $3 \cdot 10^3$, 2- $2 \cdot 10^3$, $\varphi = 80^\circ$; б: φ : 1-80, 2-90 і $dT/dx = 10^3$ К м⁻¹. Температура випаровування $T_v = 923$ К.

широких межах змінювати параметри пари в об'ємі. Технологічно реалізувати різні механізми осадження пари газодинамічного потоку в камері можна за рахунок градієнта температури (dT_x/dx). Градієнт є технологічним параметром, який ми задаємо конкретним значенням для кожного експерименту. Іншими важливими технологічними факторами є температура випаровування (T_v) та геометричні розміри камери – довжина (L), діаметр основи (D_0), та кут ϕ .

Результати проведених розрахунків основних параметрів газодинамічного потоку пари для телуридів кадмію і свинцю від безрозмірної координати для різних значень градієнта температури, температури випаровування та геометричного фактора δ представлені на рис. 1-4 відповідно. Основні характеристики матеріалів, їх пари, а також значення технологічних факторів, наведено у таблиці. Видно, що для області від

поверхні вирошування ($x = 0,0$) до критичного перерізу конденсації ($x = x_{кр}$) $0,0 < x < x_{кр}$ коефіцієнт конденсації (α), результуюча швидкість конденсації (ω^*) мають нульові значення (рис. 1, 2 – а). Для області $x_{кр} < x < L$, за умови, коли крім ізольованої геометричної дії є ще і витратна, ці параметри різко зростають (рис. 1, 2 – а).

Що стосується впливу геометричного фактора (δ) на параметри пари, який визначається кутом нахилу (ϕ) твірної конуса до поверхні випаровування, то слід відзначити наступне. При зменшенні кута нахилу ϕ , тобто, зростанні δ коефіцієнт конденсації (α), результуюча швидкість конденсації (ω^*) за величиною спадають (рис. 1, 2 – б). Це особливо характерно для пари телуриду кадмію. Що стосується впливу градієнта температури. То він більш суттєво впливає на ці характеристики (рис. 1, 2 – а). Так, зокрема зростання dT/dx обумовлює збільшення як α , так і ω^* при $x_{кр} < x < L$

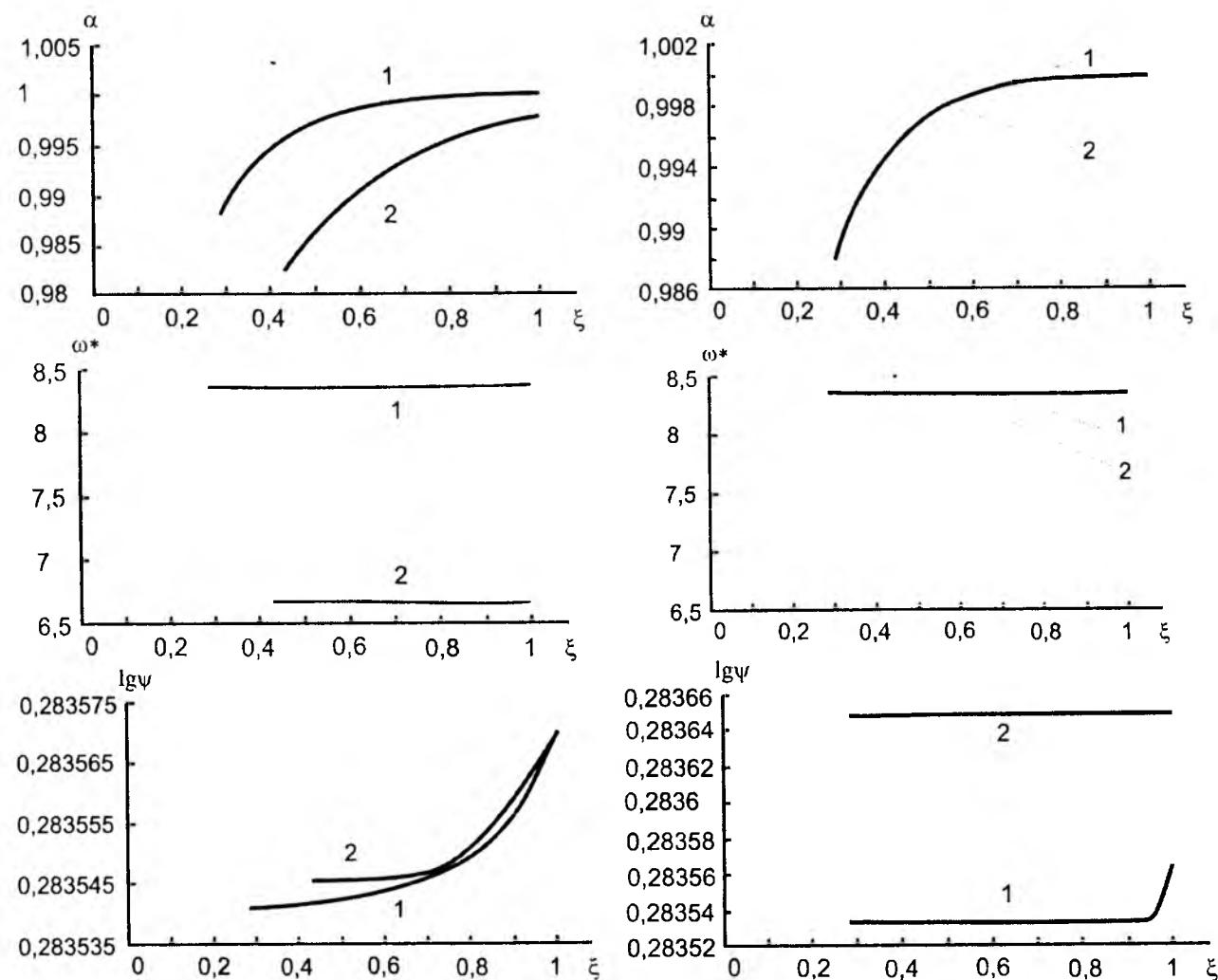


Рис. 2. Залежність коефіцієнта конденсації (α), результуючої швидкості конденсації (ω^*) та величини пересичення (ψ) газодинамічного потоку пари телуриду кадмію від безрозмірної координати (ξ) для конічної камери ($L = 0,08$ м; $D_0 = 0,05$ м) за умови одночасної геометричної і розхідної дії при а: dT/dx , $K \cdot m^{-1}$: 1- $3 \cdot 10^3$, 2- $2 \cdot 10^3$, $\phi = 80^\circ$; б: $\phi = 0^\circ$: 1-80, 2-90 і $dT/dx = 10^3 K \cdot m^{-1}$. Температура випаровування $T_v = 923$ К.

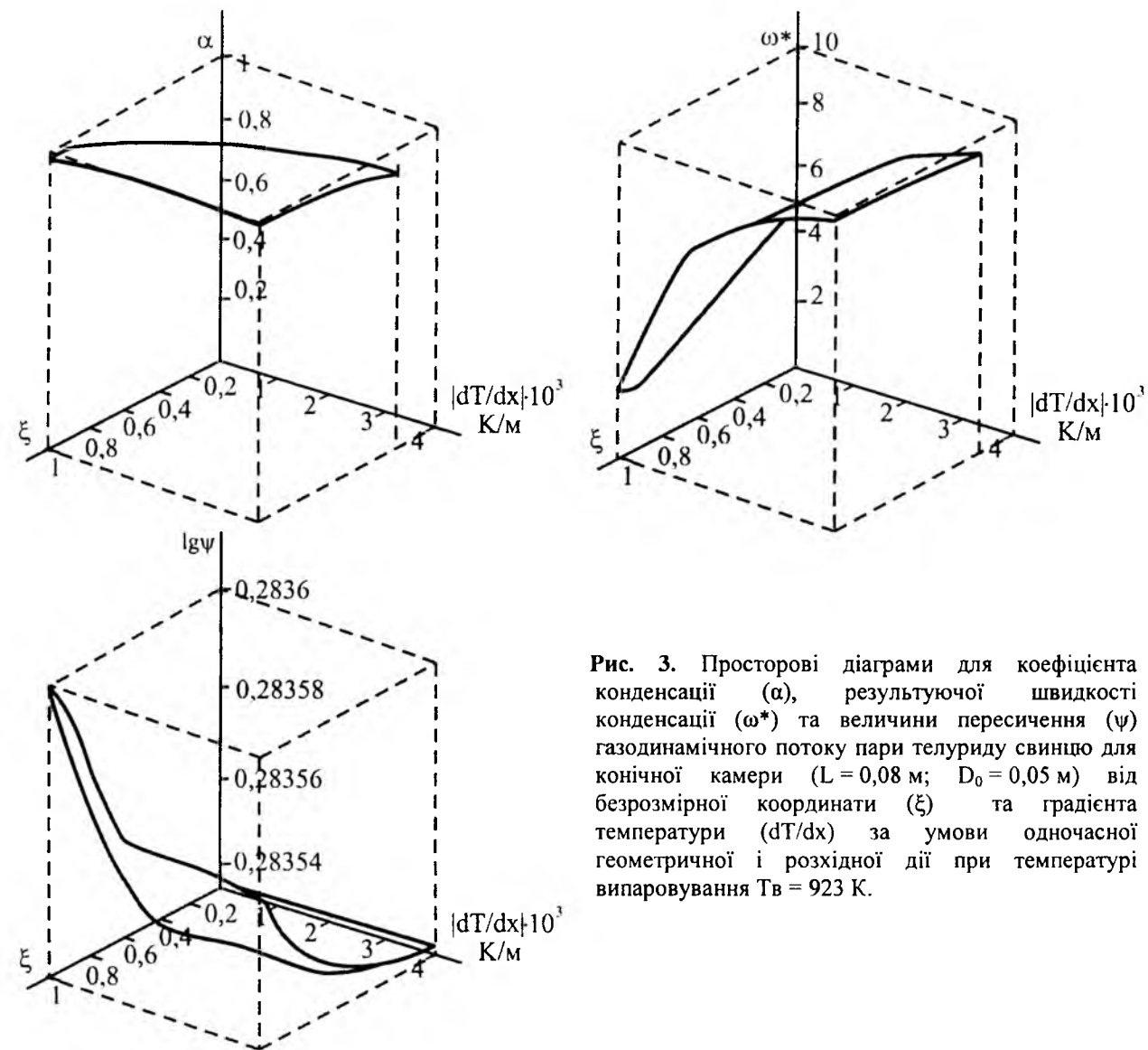


Рис. 3. Просторові діаграми для коефіцієнта конденсації (α), результуючої швидкості конденсації (ω^*) та величини пересичення (ψ) газодинамічного потоку пари телуриду свинцю для конічної камери ($L = 0,08$ м; $D_0 = 0,05$ м) від безрозмірної координати (ξ) та градієнта температури (dT/dx) за умови одночасної геометричної і розхідної дії при температурі випаровування $T_v = 923$ К.

(рис. 1, 2 – а, рис. 3, рис. 4).

Цікаво відзначити дещо різний характер форми поверхонь газодинамічних параметрів пари у координатах ($dT/dx - \xi$) для PbTe (рис. 3) та CdTe (рис. 4). Це, у першу чергу, стосується результуючої швидкості конденсації ω^* та пересичення пари ψ . Так, зокрема, якщо для телуриду свинцю має місце різке зростання ψ при збільшенні значення безрозмірної координати ξ , що рівнозначно віддаленню від випарника (рис. 3), то для CdTe цього не спостерігається (рис. 4). Крім того, на результуючу швидкість конденсації пари ω^* PbTe більш суттєво впливає зміна градієнта температури вздовж стінок камери (dT/dx) (рис. 3), ніж для CdTe (рис. 4). Спостережувані відмінності обумовлені, в основному, значеннями енергії випаровування сполук, яка є значно меншою для телуриду кадмію (таблиця).

Представлені просторові діаграми (рис. 3, 4) дають можливість визначити технологічні фактори для забезпечення оптимальних умов осадження пари газодинамічного потоку і, таким чином, на формування конденсату із наперед заданими

властивостями.

Висновки

1. Наведено елементи теорії розрахунку параметрів газодинамічного потоку пари за умови ізольованої геометричної та витратної дії при русі у конічній та циліндричній камерах відповідно.
2. Розраховано профілі параметрів газодинамічного потоку пари для телуридів кадмію і свинцю від безрозмірної координати у випадку його руху у конічній камері при різних значеннях градієнта температури вздовж стінок камери, температури випаровування та геометричного фактора – кута нахилу твірної конуса до поверхні випаровування.
3. Виконано аналіз сумісного впливу геометричної та витратної дії на параметри пари для випадку її руху у конічній камері.
4. Отримано просторові діаграми залежності газодинамічних параметрів пари для PbTe і CdTe

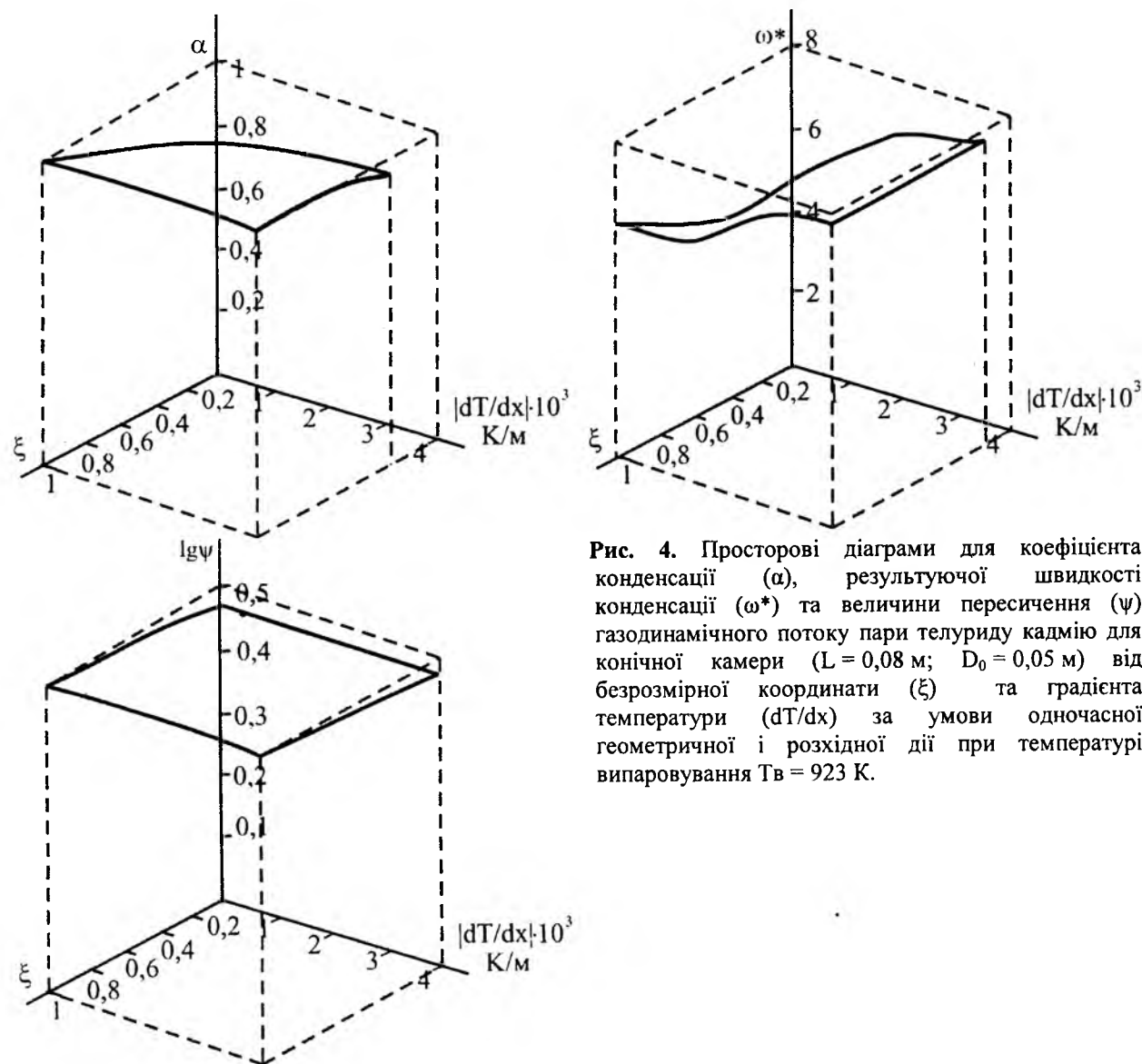


Рис. 4. Просторові діаграми для коефіцієнта конденсації (α), результуючої швидкості конденсації (ω^*) та величини пересичення (ψ) газодинамічного потоку пари телуриду кадмію для конічної камери ($L = 0,08$ м; $D_0 = 0,05$ м) від безрозмірної координати (ξ) та градієнта температури (dT/dx) за умови одночасної геометричної і розхідної дії при температурі випаровування $T_v = 923$ К.

Автор висловлює вдячність проф. Фреїку Д.М. та доц. Лоп'янку М.А. за постановку задачі дослідження та обговорення їх результатів.

Робота частково фінансується МОН України (державний реєстраційний номер 0109U001414) та

ДФФД МОН України (державний реєстраційний номер 0109U004505).

Никируй Р.І. – аспірант кафедри фізики і хімії твердого тіла.

- [1] Р.А. Андриевский. Наноматериалы: коцепция и современные проблемы // *Рос. хим. ж.*, XLV(5), сс. 50-56 (2002).
- [2] В.Н. Белявский. Физические основы полупроводниковой нанотехнологии // *Соросовский образовательный журнал. Физика*, 10, сс. 92-98 (1998).
- [3] A. Roab, R.T. Lecher, G. Springholz. Growth temperature and coverage dependence of vertical and lateral ordering in self-assembled PbSe quantum-dot superlattices // *Physical Review*, B67, pp. 165321-1-165321-7 (2003).
- [4] G. Springholz, M. Pinczolics, P. Mayer, V. Holy, G. Baur, H.H. Kang, L. Salamanca-Riba. Tuning of vertical and lateral correlations in self-organized PbSe/ Pb_{1-x}Er_xTe quantum dot superlattices // *Physical Review Letters*, 84(20), pp. 4669-4672.
- [5] Д.М. Фреик, Л.И. Межиловская, А.Д. Фреик, Л.И. Никируй. Нанотехнологии полупроводниковых материалов и наноэлектроника. // *IV Международная научная конференция «Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии»*. Кисловодск, Россия. (2006).

- [6] Фреик Д.М., Лоп'янка М.А., Никируй Р.И., Гриджук М.Я. Рост и структура нанокристаллов соединений АІVВVI и АІІВVI, осажденных из газодинамического потока пара // *III Международная конференция по физике кристаллов КРИСТАЛЛОФИЗИКА XXI века*. Черногловка, Россия. (2006).
- [7] М.А. Лоп'янка, Р.И. Никируй, М.Я. Гриджук. Получение полупроводниковых наноматериалов АІVВVI и АІІВVI осаждением газодинамического течения пара // *Международная конференция по химии твердого тела*. Кисловодск, Россия (2006).
- [8] Д.М. Фреїк, М.А. Лоп'янка, А.К. Школьний, Р.І. Никируй. Нанокристали сполук IV-VI, осаджені із газодинамічного потоку пари // *Фізика і хімія твердого тіла*, 6(1), сс. 28-33 (2005).
- [9] М.А. Лоп'янка, Р.І. Никируй, І.В. Калитчук. Параметри газодинамічного потоку пари кадмію телуриду // *Фізика і хімія твердого тіла*, 7(2), сс. 235-240 (2006).
- [10] Д.М. Фреїк, М.А. Лоп'янка, А.К. Школьний, Р.І. Никируй. Нанокристали сполук IV-VI, осаджені із газодинамічного потоку пари // *Фізика і хімія твердого тіла*, 8(3), сс. 451-456 (2007).
- [11] М.А. Лоп'янка, Р.І. Никируй. Оптимізація параметрів газодинамічного потоку пари для CdS, CdSe, CdTe // *Фізика і хімія твердого тіла*, 8(1), сс. 75-80 (2007).
- [12] Д.М. Фреїк, Р.І. Никируй, М.А. Лоп'янка, М.Я. Гриджук. Параметри газодинамічного потоку пари халькогенідів свинцю у циліндричному каналі // *Фізика і хімія твердого тіла*, 9(2), сс. 261-269 (2009).
- [13] Р.І. Никируй. Параметри газодинамічного потоку пари халькогенідів кадмію і свинцю за умови геометричної жії // *Фізика і хімія твердого тіла*, 10(1), сс. 101-105 (2009).
- [14] Ю.З. Бубнов, М.С. Лур'є, Ф.Г. Старос, Г.А. Филаретов. *Вакуумное нанесение пленок в квазизамкнутом объеме*. Энергия. Л. 161 с. (1975).

R.I. Nykyruy

Gas-Dynamical Stream of Steam of II-VI and IV-VI Compounds at the Expense and Geometrical Action

Vasyl Stefanyk PreCarpathian National University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine, E-mail: freik@pu.if.ua

The parameters of gas-dynamical stream of steam (condensation efficient α , result velocity of condensation ω^* and supersaturation ψ) are calculated for both of Cadmium and Lead Tellurides in conic chamber at the expense and geometrical action. Was provide analysis of these parameters due temperature gradient along of chamber walls (dT/dx), evaporation temperature (T_v), and geometrical sizes of chamber (L , D , φ).

УДК 547.791.8

ISSN 1729-4428

Р.М. Вишневський, Б.Л. Литвин, А.С.Федорів Циклічні та ациклічні аміни, як потенційні інгібітори корозії металів

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника.

Вивчення антикорозійної дії нових класів речовин – це важливий шлях для формування чіткої теорії антикорозійного захисту, а отже і пошуку ефективних, економічно доступних антикорозійних засобів.

В даній статті зроблено огляд по інгібіторних властивостях азотовмісних гетероциклів, систематизовано азотовмісні інгібітори по класах, розглянуто механізми інгібіторного захисту для різних класів.

Ключові слова: інгібітор корозії, азотовмісні гетероцикли, катодний захист, анодний захист, інгібітори змішаної дії

Стаття постуила до редакції 07.01.2008; прийнята до друку 15.03.2009.

Вступ

З корозією людство зіткнулося давно, відразу після вступу в залізний вік. Але лише в наші дні вона стала однією з глобальних проблем. Не дивлячись на широкий розвиток промислових синтетичних речовин, метали далі залишаються основним конструкційним матеріалом, незамінних в ряді галузей промисловості, сільському господарстві. Більш того, об'єм виробництва металів невпинно росте, а відповідно і росте потреба захисту від корозії [1].

Тому постає питання пошуку ефективних антикорозійних засобів – інгібіторів корозії, які б володіли високим захисним ефектом. Відповідали екологічним, економічним факторам і були доступні в широкому промисловому масштабі. Останнім часом особливий інтерес становлять саме органічні сполуки. З однієї сторони це можна пояснити наявністю великої кількості органічних відходів, відносно дешевизною багатьох органічних продуктів. З другої сторони органічні сполуки, а саме гетероциклічні володіють високою адсорбційною здатністю на поверхні металу, що і пояснює високий захист при незначних концентраціях їх в агресивному середовищі.

Метою даної роботи являється огляд відомих промислових інгібіторів та найновіших праць по дослідженні інгібіторних властивостей азотовмісних сполук, пошук зв'язку між структурою та ефективністю, розподіл великої кількості азотовмісних інгібіторів по класах.

I. Азотовмісні гетероцикли з одним атомом N.

Серед азотовмісних гетероциклів з одним атомом азоту, які використовуються в якості інгібіторів корозії є похідні піридину, хіноліну, акридину, індолу. Однак найпоширенішими серед них є похідні піридину.



піридин

Особливо ефективними інгібіторами в кислому середовищі є похідні алкілпіридину.

В якості інгібіторів алкілпіридин може бути кватернізованим, або вільним.

Так, наприклад, широке застосування знайшла група інгібіторів на основі поліалкілпіридинів типу I-A, I-B, I-E, I-K [2].

Інгібітор I-1-A [2] являє собою складну суміш поліалкілпіридинів, кубових залишків розгонки масляного шару при синтезі 2-метил-5-етилпіридину. В'язка темно-коричнева рідина з важким характерним запахом піридину, добре розчинна в органічних розчинниках (етанолі, ацетоні, вуглеводнях), мінеральних кислотах. Захисні концентрації – 5-10г/л. Ступінь захисту вуглеводневої сталі в 15% HCl при 50°C і концентрації I-1-A 10г/л не менше 99%. Захищає вуглеводневі сталі в умовах сірководневої корозії ($Z = 97-100\%$). Однак недоліком даного інгібітора є

висока температура застигання, у межах від мінус 5° до мінус 12°C, що виключає його застосування в умовах крайньої Півночі. Серед інших недоліків – висока в'язкість, а також висока поверхнева активність, яка спричиняє стабілізацію емульсії «вода - масло».

Схожим є інгібітор I-B [2], який являє собою суміш модифікованих поліалкілпіридинів. Інгібітор призначений для травлення прокату в сірчаноокислих розчинах з метою видалення окалини, може використовуватися також для захисту обладнання свердловин при солянокислих обробках і для видалення карбонатних відкладень в теплоенергетиці. При травленні оптимальна концентрація інгібітора складає 1-2г/л.

Ступінь захисту металів в HCl складає 93-95%

Захисні властивості інгібіторів у 15-ій HCl приведені в таблиці 1:

Найкращими технологічними властивостями володіє інгібітор I-3-B; захисна дія його по відношенню до вуглецевих сталей складає 94-99%, інгібітор захищає високовуглецеві і леговані сталі. Інгібітори I-2-B і I-3-B не коагулюють і не випадають в осадок до вмісту солей Fe^{2+} і Fe^{3+} 220-250мг/л, добре сумішаються з піноутворювачами, зберігають пластичні властивості вуглецевих сталей на вихідному рівні.

Інгібітор I-1-E являє собою модифіковану суміш поліалкілпіридинів; легко рухлива рідина, $d=1,1-1,2$, кінематична в'язкість - $4 \times 10^{-5} m^2/s$ (50°C), температура застигання – 45°C, добре розчинний у воді, спиртах, мінеральних кислотах. Може бути використаний в якості інгібітора травлення в HCl і H_2SO_4 , при солянокислих обробках свердловин, для захисту обладнання свердловин в сірководневих середовищах.

Захисні властивості I-1-E зростають із збільшенням тривалості випробувань, концентрації кислоти й інгібітора. Із збільшення температури до 80°C ефективність інгібітора зростає. Максимум інгібіторного ефекту спостерігається при 80°C. Оптимальні концентрації I-1-E – 1-5 г/л.

Особливо високими захисними властивостями для заліза в солянокислому середовищі володіють четвертинні солі алкілпіридину.

Відомі інгібітори [2] ІК-40 і ІК-45 являють собою четвертинні піридинові солі. Дістають їх взаємодією вищих і легших фракцій алкілпіридинів з хлорпарафінами. Добре розчинні у воді, полярних розчинниках. Призначені для захисту вуглецевих і деяких легованих сталей, кольорових металів при травленні в кислотах, в нафтогазовидобувній промисловості для захисту від корозії в сірчаноокислому середовищі. В 10% HCl найбільший захист проявляє ІК-45 ($Z=96,6\%$) при концентрації інгібіторів 0,08-1 г/л. В 20% H_2SO_4 при оптимальній концентрації інгібіторів 0,8 -1 г/л найкращий захист дає ІК-40 ($\gamma=350$). Максимум інгібіторного ефекту в HCl і H_2SO_4 проявляється при 60 °C. В 20% H_2SO_4 при 80 °C ІК-40 і ІК-45 в концентраціях 1 г/л у 1,5 рази зменшують розчинення оксидів заліза (Fe_3O_4 і Fe_2O_3). В 10% HCl при 20°C ІК-40 і ІК-45 захищають цинк

на 99% і латунь Л-62 на 65%. Інгібітор ІК-40 виявляє бактерицидні властивості, впливаючи на життєдіяльність сульфатовідновлюючих бактерій.

На основі четвертинних солей алкіл піридину запатентовано багато інгібіторів корозії. Найвідомішими з них є катапіни. Вони представляють собою алкілбензилпіридинійхлориди, які відрізняються числом вуглеводневих атомів в алкільному ланцюгу. Відомі наступні марки катапінів: А, К, Б-300, БПВ і ЕПВ.

Катапін А являє собою параалкілбензилпіридинійхлорид загальної формули $[4-CH_3(CH_2)_nCH_2-C_6H_4-CH_2-Py]Cl$, де $n=8-10$, який отримують взаємодією синтетичного алкілбензола з параформальдегідом і технічним піридином. Призначений для травлення низьковуглецевих сталей в соляній та сірчаній кислотах, для видалення високотемпературної окалини з поверхні котельних сталей в суміші HCl + H_2SO_4 . Катапін А вдало використовують для захисту від корозії теплоенергетичного обладнання при відмивці відкладів розчином трилону Б і композиціями на його основі. Розчини трилона Б з катапіном А і каптаксом зберігають високі захисні властивості у присутності 1 г/л $FeCl_3$ ($Z=95\%$) [2].

Катапін К являє собою параалкілпіридинійхлорид загальної формули $[4-CH_3(CH_2)_nCH_2-C_6H_4-CH_2-Py]Cl$, де $n=4-6$. Отримують взаємодією піридину з хлорметильованими ароматичними вуглеводнями кerosинові фракції нафти.

Призначений для травлення вуглецевих і легованих сталей в мінеральних кислотах, для відмивок різного роду відкладів в теплоенергетиці [2].

Ефективний інгібітор запропонували автори [3]. Він являє собою продукт конденсації важких піридинових основ (ВПО) і органічних кислих сполук, в якості яких використали знесолену й зневоднену фенольну смолу (ФС) – кубовий залишок виробництва фенолу кумольним методом. Як піридинові основи він містить важкі кам'яновугільні піридинові основи, а як розчинник одноатомні ізоспирти в наступному співвідношенні компонентів:

Продукт конденсації ВПО ФС 80-90

Одноатомні ізоспирти С3-С5 інше

Відомі інгібітори корозії сталі чорних металів ІКОНП та ІКОМЕП, які являють собою продукти конденсації синтетичного піридину та синтетичних піридинових основ з кубовими залишками синтетичних жирних кислот. Дані інгібітори застосовуються для захисту газоконденсатних свердловин. Даний інгібітор має наступні недоліки: не забезпечує захисту від вуглекислотної корозії та розкладається в присутності метанолу, який вводиться в свердловину як інгібітор гідратоутворення [2].

Відомий також інгібітор на основі піридинових основ I-25-Д (ТУ 38.103463-80), який являє собою продукт конденсації піридинових основ і органічних кислих сполук, а саме синтетичних жирних кислот фракцій С5-С6 або С7-С9 і додатково введеного

Таблиця 1
Захисні властивості інгібіторів типу I-B по відношенню до вуглецевих сталей в 15-% соляній кислоті

Інгібітор	Концентрація інгібітора, г/л	Ст 3сп		Сталь У10А	
		$\rho, \text{г}/(\text{м}^2 \times \text{год})$	Z, %	$\rho, \text{г}/(\text{м}^2 \times \text{год})$	Z, %
I-3-B	0,5	2,90	93,7	7,35	93,8
	1,0	2,17	95,6	5,49	95,5
I-2-B	1,0	2,24	85,3	5,64	95,2
I-1-B	1,0	2,31	95,2	5,75	95,2
Без інгібітору		47,5		116	

одноатомного спирту і нафтову вуглеводневу фракцію. Його недоліком є те, що він знижує ефективність значень при низьких значеннях pH водного середовища в суміші «вуглеводень-електроліт», що має місце при солянокислотних обробках свердловин внаслідок більш слабких адсорбційних властивостей початкових компонентів. Іншим недоліком його є обмеженість сировинної бази.

Цікавим інгібітором, який випускається по ТУ У 322-00190443-065-96 є інгібітор Д-6, який являє собою розчин важких піридинових основ в вуглеводневій ароматичній промисловій фракції типу БТК – бензо-толуол-ксилолвна фракція. Інгібітор Д-6 містить 70-75% піридинових смол, 25-30% ароматичного розчинника типу БТК. Захисна ефективність його не перевищує 92%. Для підвищення ефективності Д-6 автори [4] ввели додатково зневоднену фенольну смолу, що є побічним продуктом отримання синтетичного фенолу та розчинник на основі одноатомних ізоспиртів С3-С5 в наступних співвідношеннях:

важкі піридинові основи	45-50
смола фенольна	20-25
одноатомні ізоспирти	5-10
розчинник	20-25

Ефективність такого інгібітора суттєво зростає.

В патенті [5] описано інгібітор корозії чорних металів в кислих середовищах на основі продукту конденсації кам'яновугільних піридинових основ і кам'яновугільних фенолів в суміші з вільними кам'яновугільними піридиновими основами, бензолом та його метил похідними. Автори запропонували ряд інгібіторів, які відрізняються процентним співвідношенням компонентів, вмістом наступного компонента: бензол, або бензол-толуол-ксилолова фракція. Довели, що дані інгібітори в залежності від складу та кислотності середовища виявляють ефективність до 99%.

Широко відомо застосування інгібіторів корозії чорних металів на основі гетерополіциклічних амінів. Так, є відомий склад для захисту від корозії сталі марки 3 в розчинах які містять іони хлору на основі вищих піридинових основ з двома або п'ятьма піридиновими кільцями [6]. Вищі піридинові основи є продуктом виробництва 2-метил-5-етилпіридину і містять сполуки піридинового ряду різного складу з високою молекулярною масою. Основною вадю

цього інгібітора є обмежена галузь застосування. Його рекомендують застосовувати тільки для сталі марки 3, тому не можливо ефективно захищати нафтогазове устаткування виготовлене з іншої марки сталі. Інгібітор рекомендовано для використання тільки в водних розчинах соляної кислоти.

Відомими є також інші інгібіторні складки, які являють собою продукт конденсації амінів і органічних кислих сполук. Серед них інгібітори корозії металів ІКОНП і ІКОМЕР, які є продуктами конденсації відповідно синтетичного піридину і синтетичних піридинових основ з кубовими залишками синтетичних жирних кислот, які застосовуються для захисту устаткування газоконденсатних свердловин при концентраціях 50-250 мг/л і забезпечують захисний ефект 97,8-99,5%.

Схожим інгібітором [2], який є близьким за результатом, є інгібітор сірководневої корозії сталі у малоокислих середовищах, що містить продукт конденсації піридинових основ і органічних кислих сполук, одноатомний спирт і нафтову вуглеводневу фракцію, в якому органічні кислоти являють собою синтетичні жирні кислоти фракції з С₅-С₆ або С₇-С₉, а піридинові основи являють собою вищі синтетичні піридинові основи. Недоліком даного інгібітора є те, що він знижує ефективність своєї захисної дії при низьких значеннях pH водного середовища в суміші «вуглеводень - вода», що має місце при солянокислих обробках свердловин внаслідок слабших адсорбційних властивостей вихідних компонентів.

В роботі [7] докладно вивчено вплив на швидкість корозії міді, цинку, латуні деяких похідних акридину. Вияснено вплив на інгібування анодного розчинення потенціалу, часу, перемішування, природи і концентрації добавки. Доведено високу ефективність похідних акридину як інгібіторів корозії в хлоридних розчинах.

За допомогою гравіметричного методу, а також вимірюванням вмісту в розчині іонів Fe²⁺ та Fe³⁺ методом диференціальної імпульсної полярографії на капельному Hg-електроді та вольтамперометричним методом диференціального імпульсного анодного розчинення на електроді з скляновуглецевого волокна авторами [8] доведено високу інгібіторну ефективність полівінілпіролідона в деаерованій 2н. сірчаній кислоті. Доведено, що захисна плівка містить комплекси Fe²⁺ та Fe³⁺ з

полівінілпіролідон. Доведено також синергічну дію його з CaSO₄.

В роботі [9] за допомогою гравіметричного методу з використанням інфрачервоної спектроскопії з перетворенням Фур'є і флуоресцентної спектроскопії досліджена ефективність дії полівінілпіролідона на корозію вуглецевої сталі в водному середовищі, що містить 0,006% Cl⁻, в залежності від pH середовища і присутності в ньому іонів цинку та катіонної і аніонної ПАР (броміда N-цетил-N,N,N-триметиламонію і додецилсульфата натрію). Доведено, що утворена на поверхні металу плівка складалася з комплексу Fe²⁺-полівінілпіролідон, в присутності цинку містила також Zn(OH)₂.

Авторами [10] за допомогою потенціодинамічної поляризації і спектроскопії електрохімічного імпеданса в 1М HCl було вивчено порівняльну інгібіторну дію піперидину і 6 його похідних по відношенню до корозії заліза. Встановлено, що всі досліджувані сполуки виступають інгібіторами змішаного типу. Автори спробували скорелювати електронні властивості досліджуваних сполук з експериментальними інгібіторними ефектами з використанням методів розрахунку молекулярних орбіталей. Чіткої закономірності виявити не вдалось.

Авторами [11] запатентовано спосіб отримання інгібітора корозії-бактерицида шляхом взаємодії 2-метил-5-етилпіридина з алкілбромідами при підвищеній температурі. Даний інгібітор використовують в випадку необхідності з розчинником з отриманням розчину, який містить інгібітор в кількості 20-70 мас. %.

В роботі [12] автори методом ЦВА на обертаючому дисковому електроді вивчили вплив індоли і 5-хлоріндоли на анодне розчинення міді в кислому розчині хлориду натрію. Обидві сполуки діють як досить сильні інгібітори анодного типу, але інгібіторні властивості індоли значно кращі. При зменшенні pH середовища, інгібіторні властивості посилюються.

В іншій роботі [13] досліджено вплив індоли і його похідних на піттингову корозію алюмінію в нейтральному хлоридному розчині. Серед похідних індоли автори дослідили триптамін і триптофан. Здатність даних сполук інгібувати піттингову корозію алюмінію виражається в збільшенні потенціалу пробою пасивної плівки на Al, інгібіторна активність зростала в ряду індол < триптофан < триптамін.

В роботі [14] авторами вивчено триптамін в якості інгібітора сірчаноокислої корозії для заліза Армко при експозиції протягом 1, 24, 72 годин при 25-55°C. В концентрації 0,01М триптамін при вказаних умовах інгібував корозію сталі з ефективністю 90-99%. Показано, що триптамін діє як інгібітор переважно катодного типу і адсорбується на поверхні відповідно до ізотерми Бокріса-Швінкеля.

В роботі [15] вивчено інгібіторні властивості полі(4-вінілпіридину) на низьковуглецевій сталі в деаерованій 0,5М H₂SO₄. Як синергісти автори взяли для дослідження KI. В відсутності йодиду

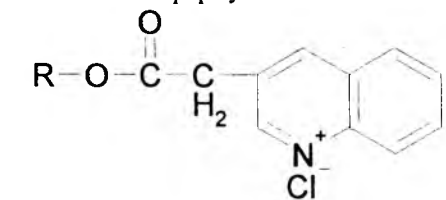
максимальна ефективність складає 75-79%, з йодидом ефективність досягає до 95-96%. Адсорбція полі(4-вінілпіридину) на поверхні сталі, як при відсутності так і в присутності KI, відповідає ізотермі Фрумкіна.

Авторами [16] досліджено інгібіторну дію піперидину, 2-метилпіперидину, 3-метилпіперидину, цис-2,6-диметилпіперидину, 2-метилпіперазіна, цис-2,6-диметилпіперазіна на корозію заліза в 0,1М HClO₄. Показано, що всі сполуки діють як інгібітори змішаного типу, адсорбуються на поверхні заліза відповідно ізотермі Ленгмюра, причому піперидин і піперазин являються більш ефективними інгібіторами порівняно з їх похідними. Виявлена кореляція між захисною дією інгібіторів і розрахункови значенням електричних зарядів на атомі N в молекулі інгібітора, а також з сумою зарядів всіх шести атомів гетероцикла.

В роботі [17] авторами зроблена спроба пояснити інгібіторний ефект піридину, його метильних і кватернізованих похідних на основі аналізу енергетичного стану молекулярних орбіталей інгібітора, величини зарядів на атомах і фрагментах, а також потенціали іонізації досліджуваних металів. Прогнозування інгібіторних властивостей органічних сполук з використанням значень потенціалів іонізації (I₁-I₄) і їх взаємозв'язок з потенціалами іонізації металів дозволяє суттєво підвищити ефективність науково-дослідних робіт при виборі інгібіторів корозії.

В роботі [18] шляхом реалізації повнофакторного експерименту знайдений оптимальний склад композиційного інгібітора корозії сталі 45 на основі хлористого 3-хлор-2-бутенілхінолінію, диметилетилкарбінолу та відомого інгібітора KI. Дана композиція в 14%-ій соляній кислоті забезпечує максимальний інгібіторний ефект ($\gamma=1116$) і повністю захищає метал від водневого нагромадження.

Автори [19] запропонували в якості інгібітора сірководневої корозії сполуку з класу ізохінолінієвих солей загальної формули:



де R – нормальний алкільний радикал C₁₀ – C₁₂.

Синтез запропонованої сполуки проводили шляхом взаємодії хінолінієвих основ з ефірами хлороцтової кислоти. Захисний ефект сталі від сірководневої корозії складає 90-98% при концентрації реагента 50 мг/л.

В кислому середовищі піридину значно уступають по ефективності своїм кватернізованим похідним – N-алкілпіридинам. Спираючись на дане положення авторами [20] було досліджено різницю між метилпіридином та його N-метильованими аналогами. Ефективність останніх набагато вища за піридин та метилпіридину. Метильний замісник,

який знаходиться в будь-якому положенні кільця і навіть біля атома азоту, здійснює незначний вплив на розподіл ефективних зарядів на атомах піридиний- і N-метилпіридиний-катионів. Розрахункова оцінка енергії зв'язків показує, що зв'язок N-H в піридиний катіоні міцніша за N-C в катіоні N-метилпіридинія. Тому автори припустили, що найбільш імовірна різниця в ефективності метилпіридинів і їх N-метильованих похідних є різна здатність до дисоціації зв'язку N-H і N-C у поверхні металу.

Існує багато інгібіторів на основі похідних хіноліну, більшість з них виявляють низький інгібіторний ефект. Для збільшення ступеня захисту авторами [21] був запропонований спосіб по якому в якості інгібітора використовують смолоподібний продукт, який являє собою залишок після відгонки ацетонаніла при синтезі його конденсацією ацетону з аніліном. Основним компонентом суміші являється полімер на основі похідних хіноліну. Даний інгібітор називається ОПІ, і в концентрації 2,5 г/л захищає сталь, нікель, кобальт від кислотної корозії протягом 2 і більше місяців. Степінь захисту складає 90-99%. Захисна дія інгібітора ОПІ підвищується з збільшенням концентрації і температури розчинів кислот.

Як видно з розглянутого матеріалу, четвертинні солі алкілпіридину являються ефективними інгібіторами корозії в кислому середовищі. При зменшенні рН для більшості алкілпіридинових четвертинних солей різко зростає імовірність хімічної адсорбції, що сприяє зростанню захисного ефекту. Алкілпіридини виступають переважно інгібіторами змішаного типу, хоч деякі з них виявляють тільки катодний захист.

Похідні акридину та індоли так само як піридині сполуки ефективніші при рН < 7. Проте похідні індоли можуть виявляти як катодний так і анодний захист в залежності від замісників.

В загальному азотовмісні гетероцикли з одним атомом азоту є ефективними інгібіторами корозії при рН < 7.

II. Азотовмісні гетероцикли з двома атомами N.

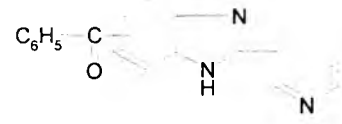
Основними представниками групи азотовмісних гетероциклів з двома атомами азоту, які використовуються і досліджуються в якості інгібіторів корозії є похідні імідазолу та бензімідазолу.



імідазол

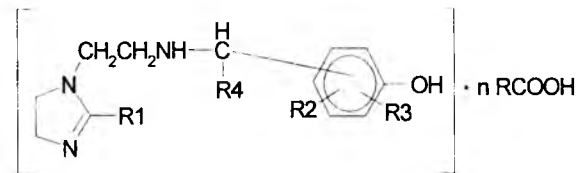
бензімідазол

Цікавий інгібітор запропонували автори патенту [22]. Він являє собою 2-піридилзаміщені-5(6)-бензоілбензімідазоли та йодетилат 2-(піридил-4)-5(6)-бензоілбензімідазолу.



Синтезовані сполуки володіють інгібуючою активністю в 10%-ному розчині соляної кислоти і можуть бути використані для протикорозійного захисту різноманітного устаткування та медичних інструментів, виготовлених з вуглецевої сталі.

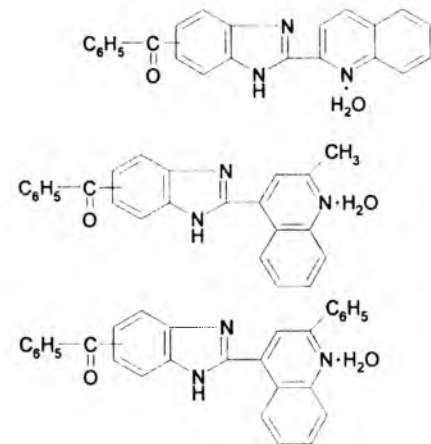
Автори [23] запропонували спосіб захисту від корозії обладнання установок підготовки та переробки нафти за допомогою суміші гідроксиметиленамінів (етаноламін, пропаноламін) та похідних імідазоліну загальної формули:



де R – залишок насиченої та ненасиченої жирної кислоти з числом атомів вуглецю C₆-C₈, C₉-C₁₅, C₁₅-C₂₁, R₁- алкіл, алкілен з числом атомів вуглецю C₅-C₇, C₈-C₁₄, C₁₄-C₂₀, R₂- алкіл, алкіларил, R₃- H, третбутил, алкіларил, R₄- H, алкіл, арил, орто- та пара-крезол, n – 0,1,2.

Дані суміші, в залежності від співвідношення компонентів, виявляють ступінь захисту від 83 до 98,9%.

В патенті [24] описано інгібітор кислотної корозії сталі на основі гідратів 2-хінолінзаміщених-5(6)-бензоілбензімідазолів формул:



Ступінь захисту в 10%-ій соляній кислоті даними сполуками становить 34,1-75,2%.

У роботі [25] електрохімічними методами досліджено бензімідазол, як інгібітор вуглекислотної корозії вуглецевої сталі. Для дослідження використали два зразки сталі: першу - відпалену, другу - загартовану і піддану відпуску. Корозійне середовище – знекиснений 5%-ий розчин хлориду натрію насичений CO₂ при 40°C і рН 6. Концентрація інгібітора 0,01%. Доведено, що загартована сталь стійкіша до корозії без інгібітора. З іншої сторони присутність інгібітора покращує корозійну стійкість відпаленої сталі, і здійснює протилежну дію на

загартовану сталь.



Авторами [26] досліджено ефективність деяких нетоксичних похідних імідазолу, як інгібіторів корозії міді в розчинах хлориду натрію. Доказано, що кращим інгібіторним ефектом володіють похідні імідазолу з вищою молекулярною масою, особливо з фенольним кільцем. Величини вільної енергії адсорбції, вираховані з ізотерми Фрейндліха, доказують, що дані сполуки адсорбуються фізично на поверхні металу.

В роботі [27] гравіметричним і потенціодинамічним методами досліджено інгібіторну дію синтезованих 2-оксифеніл-5-меркапто-1-окса-3,4-діазола, 2-феніл-5-меркапто-1-окса-3,4-діазола і 2-цинаміл-5-меркапто-1-окса-3,4-діазола на корозію вуглецевої сталі в 1н НСІ та 1н H₂SO₄. в двох розчинах досліджували сполуки діяли, як ефективні інгібітори корозії катодного типу, адсорбуючись на поверхні металу відповідно ізотермі Тьомкіна.

Авторами [28] за допомогою електрохімічних методів досліджено вплив деяких 4-заміщених піразол-5-онів на корозію нержавіючою сталі 304 в 0,5М H₂SO₄. Ефективність даних похідних зіставлена з індукційними або мезомерними впливами 4-замісників.

В роботі [29] автори дослідили інгібіторну ефективність в розчинах НСІ розчинного в воді імідазоліну, синтезованого в результаті дії діетиленітриаміну на каніфоль в вакуумі (2,67-5,33 кПа) при 230-240°C. Доказано, що синтезований імідазолін по ефективності переважає такі відомі інгібітори, як уротропін та бензотриазол.

Авторами [30] вивчена інгібіторна активність четвертинних солей 2-алкілімідазолінів заліза в кислому середовищі в широкому діапазоні температур (20-90°C). Доведена висока їх ефективність.

В роботі [31] авторами представлено дослідження інгібування заліза-Армко в сірчаній, соляній і сірководнево-місній соляній кислотах в присутності інгібітора – піноутворювача 1-(21-аміноетил)-2-гептадецил-2-імідазоліна.

Потенціометричним методом досліджено [32] вплив ряду похідних 2-бензімідазол-2-тіона (БІТ) і бензоксазол-2-тіона (БОТ) на корозію Al в НСІ. Доведено, що ефективність інгібування спадала в ряду: БІТ > 5-метил-БІТ > 5-хлор-БІТ і 5-метил-БОТ > БОТ > 5-хлор-БОТ > 5-нітро-БОТ, що відповідає розрахованій зміні повного від'ємного заряду молекул.

В роботі [33] вивчено інгібуючу дію імідазола на корозію чистої міді в 1М HNO₃ шляхом аналізу потенціодинамічних поляризаційних кривих, потенціостатистичних анодних хроноамперограм, графіків імпеданса і рентгенівських фотоелектронних спектрів. Показано, що імідазол ефективно інгібує

корозію міді, спочатку блокуючи активні катодні місця на металічній поверхні, а потім утворює дифузійний бар'єр в вигляді поступово збільшуваний багатослойний плівці комплексної сполуки імідазолу з міддю.

Автором [34] представлений механізм дії інгібіторів амідо-імідазолного ряду в водно-вуглеводневих середовищах, що містять агресивні сполуки. Показано, що інгібітор адсорбуються на сталі, виступаючи при цьому донором електронів, при низьких значеннях рН зменшують катодну та анодну реакції, при підвищенні рН до 6 – переважно анодну, що являється однією з причин локальної корозії сталі. Досліджено, що при тривалому зберіганні ефективність дії інгібітора зменшується, в зв'язку з зміною гідрофобно-гідрофільного балансу молекул.

В роботі [35] автори виміряли швидкість корозії низьковуглецевої сталі в 1М НСІ за допомогою гравіметричного методу в присутності таких інгібіторів корозії: бензімідазол, 2-меркаптобензімідазол, 5(6)-карбоксібензімідазол, 2-піридилбензімідазол. В припущенні, що ефективність інгібування співпадає з площею металічної поверхні покритої інгібітором побудовані ізотерми адсорбції інгібіторів, які мають форму, типову для ізотерми Фрумкіна, і за допомогою методів статистичного аналізу, розраховані параметри цих ізотерм.

Авторами [36] досліджено за допомогою гравіметричного і електрохімічних методів вплив новосинтезованого похідного піразолу – N,N'-біс(3,5-диметилпіразол-1-іл-метил)-пентаноламіна на корозію сталі в 1М НСІ при 308 К. Показано, що досліджувана сполука являється ефективним інгібітором корозії, і адсорбується на поверхні в відповідності з ізотермою Ленгмюра.

В роботі [37] знімаючи циклічні вольтамперометричні криві в перемішуваних і нерухомих розчинах при різній експозиції і досліджуючи поверхність методами мікроскопії атомної сили скануючої електронної мікроскопії разом з енергодисперсійним рентгенівським аналізом автори вивчили ефективність інгібіторної дії 1-феніл-4-метилімідазола при корозії міді в 3% NaCl. Встановлено, що захисні властивості зростають при перемішуванні і збільшенням експозиції. Захисний шар, який складається з інгібітора і продуктів корозії, має досить складну структуру.

Цікавий спосіб захисту від корозії нафтопромислового обладнання запропонували автори [38]. Як інгібітор корозії вони використали нафтонові імідазоліни синтезовані реакцією нафтонових кислот з діетиленітриаміном. Показано, що даний інгібітор може використовуватися в нафтопереробній галузі також як ефективний біоцид.

Авторами [39] гравіметричним і потенціодинамічним методами досліджено інгібіторну дію бензімідазола (1), 2-метил- (2), 2-оксиметил- (3), 2-аміно- (4), 2-меркапто- (5), 5(6)-нітро- (6), 5(6)-карбоксібензімідазола (7), 2-бензімідазолілацетонітрила (8) на корозію низько вуглецевої сталі в 1М НСІ. Адсорбція всіх сполук на

поверхні сталі (крім 7, яка адсорбується відповідно ізотермі Ленгмюра) відповідає ізотермі Фрумкіна. Не виявлено закономірності між ефективністю, яка збільшується в ряду $6 < 1 < 2 < 7 < 3 < 4 < 8 < 5$ і параметрами електронної і хімічної структури інгібіторів.

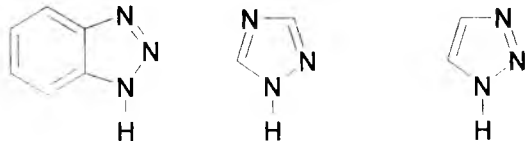
Знімаючи потенціодинамічні поляризаційні криві і спектри електрохімічного імпеданса в деаерованих кислих середовищах автори [40] зіставили ефективність інгібіторної дії 1-(2-етиламін)-2-метилімідазоліна (імідазоліна), його попередника N-[3-(2-аміно-етил-аміно-етил)]-ацетаміда (аміда) і його похідного 1-(2-етиламін)-2-метилімідазолідіна (імідазолідіна) по відношенню до вуглецевої сталі. Отримані експериментальні результати показали, що імідазолін являється хорошим інгібітором корозії в різних концентраціях; амід демонструє низькі значення інгібіторного ефекту; імідазолідін зовсім не володіє інгібіторними властивостями. Результати теоретичних розрахунків вказують на те, що імідазолін являється більш ефективним інгібітором корозії із-за його двох досить активних місць (двох атомів азоту) і планарної геометрії гетероциклічного кільця. Це дозволяє його координацію на поверхні металу.

В патенті [41] описано спосіб отримання інгібітора сірководневої корозії шляхом взаємодії розгалужених аліфатичних монокарбонних кислот фракції C₁₀-C₂₀ з поліетиленполіаміном та 1,4-ди(2-аміноетил)піперазином. Вказано високу ефективність даного інгібітора.

Як видно, імідазолні системи є ефективними інгібіторами в кислому середовищі та в сольових розчинах при pH≈7. Завдяки планарній геометрії гетероциклічного ланцюга похідні імідазолу та бензімідазолу добре координуються на поверхні металу, що дозволяє забезпечити як анодний так і катодний захист. Хоча багато з них виявляють тільки катодний захист. Адаптація похідних імідазоліну відбувається переважно згідно ізотермі Ленгмюра і Фрумкіна.

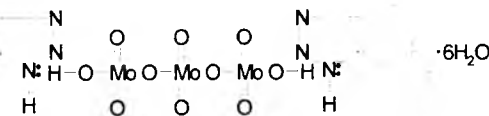
III. Азотовмісні гетероцикли з трьома атомами N (триазоли)

Найпоширенішими представниками азотовмісних гетероциклів, які вивчаються в якості інгібіторів корозії є похідні 1,2,3- та 1,2,4-триазолу, бензотриазолу.



1,2,3-бензотриазол 1,2,4-триазол 1,2,3-триазол

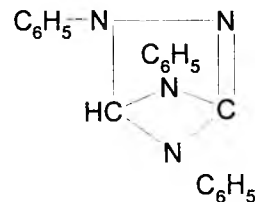
Так, наприклад, цікавий інгібітор запропонували автори патенту [42]. Даний інгібітор являється інгібітором корозійно-втомленого руйнування металів в нейтральних середовищах на основі тримолібдату 1,2,3-бензотриазолу формули:



Як свідчать дані антикорозійних випробовувань досліджуваного інгібітора ступінь захисту сталі 40X в водогінній воді в залежності від концентрації інгібітора становить 82-91%, в 3%-ому розчині хлориду натрію 45-60%.

В патенті [43] запропонований інгібіторний склад на основі 1,2,3-бензотриазолу у кількостях 1,2-2,1 мг/дм³, фосфат- та хроматаніонів у кількостях 50,0-70,0 та 3,0-3,5 мг/дм³ відповідно. Даний інгібітор призначений для захисту від корозії металів та сплавів у замкнутих рециркуляційних водних охолоджувальних системах. Введення 1,2,3-бензотриазолу до аніонів збільшує захисну дію інгібітора майже до 100%.

З метою розширення асортименту інгібіторів на основі триазолів автори [44] запропонували в якості інгібітора 1,4-дифніл(3,5-енданіл)-дигідро-1,2,4-триазол (нітрон). Його використовують разом з йодидом калію.



Даний інгібітор досліджений в розчинах соляної та сірчаної кислот при концентрації його 0,5%. В соляній кислоті він є ефективнішим ніж в сірчаній, і в 7н HCl інгібіторний ефект становить 38,8.

В роботі [45] імпедансним методом досліджено вплив бензотриазолу та додецилсульфату натрію на корозію мідного електрода в розчині сірчаної кислоти. Додецилсульфат натрію при відсутності бензотриазолу виявляє слабку інгібіторну дію. В нерухомому середовищі він посилював, а в умовах потоку послаблював інгібіторну дію бензотриазолу.

За допомогою гравіметричного та потенціодинамічного методів авторами [46] досліджено вплив синтезованого 4-аміно-3-бутил-5-меркапто-1,2,4-триазола на корозію низько вуглецевої сталі в 1н. H₂SO₄. Доведено, що дана сполука діє як інгібітор корозії сталі змішаного типу, і адсорбується на металічній поверхні відповідно до ізотерми Гьомкіна.

В іншій роботі [47] за допомогою електрохімічних та гравіметричних методів досліджено вплив 3,5-ди(м-толіл)-4-аміно-1,2,4-триазола і 5-ди(м-толіл)-4Н-1,2,4-триазола на корозію низько вуглецевої сталі в 1М HCl. Доведено, що дані сполуки виявляють максимальну ефективність відповідно 95 і 91%. Причому перша сполука діє як інгібітор катодного, а друга – змішаного типу. Адаптація обох інгібіторів відповідає ізотермі Ленгмюра.

Цікавий інгібітор запропонували автори [48]. За

допомогою потенціометричного методу досліджено вплив синтезованого 4-саліциліденаміно-3-феніл-5-меркапто-1,2,4-триазола на корозію низьковуглецевої сталі в 1М HCl. Показано, що досліджувана сполука являється інгібітором змішаної дії.

В роботі [49] за допомогою гравіметричного, досліджуючи корозійно-електрохімічні характеристики латуні методом потенціодинамічної поляризації і плівку на її поверхні методом інфрачервоної спектроскопії з перетворенням Фур'є, визначаючи хімічний склад розчину, вивчали вплив N-[1-(бензотриазол-1-іл)метил]аніліна і 1-оксиметилбензотриазола на корозійну поведінку латуні в нейтральному розчині NaCl. Встановлено, що обидва похідні являються інгібіторами змішаного типу, які зменшують швидкість катодних та анодних реакцій на латуні в хлоридних розчинах і зміщують її потенціал розімкнутого ланцюга в позитивну сторону.

В роботі [50] представлено порівняльне дослідження інгібіторної ефективності бензотриазолу (ВТАН) для міді, заліза і нікелю в 0,1М розчині KCl з використанням поляризаційних кривих (тафелівські нахили) і in-situ спектроскопії комбінаційного розсіювання. Захисні плівки, які утворилися на залізі і нікелі в присутності бензотриазолу, ідентифіковані як [Cu^{II}ВТА]_n і [Fe^{II}(ВТА)₂]_n відповідно. Формування координаційних зв'язків Fe-N і депротонування триазолового кільця може проходити при взаємодії бензотриазолу з поверхневими атомами заліза. З іншої сторони, бензотриазол може взаємодіяти з поверхнею нікелю в вигляді нейтральних молекул, що приводить до слабкого ефекту інгібування. Поверхневий комплекс ідентифікований як [Ni-ВТАН]. Залежність спектрів комбінаційного розсіювання від потенціалу на залізі та нікелю показують, що іон ВТА⁻ в поверхневому комплексі може знову об'єднуватися з іоном Н⁺ при більш від'ємних потенціалах, при цьому інгібіторна ефективність бензотриазолу падає.

Цікаві структури випробували в якості інгібіторів корозії автори [51]. Гравіметричним та електрохімічними методами вони дослідили інгібіторну дію на корозію маловуглецевої сталі в 1М HCl синтезовані «болаамфіфільні» ПАВ (бола – метална зброя з закріпленими ремінем шарами, форму якої нагадують дані структури): 1,10-біс(1,2,4-триазоліл)декан і 1,12-біс(1,2,4-триазоліл)додекан. Показано, що обидві сполуки являються інгібіторами катодного типу, їх ефективність в концентрації 0,01М складає відповідно, 83 і 93%.

В роботі [52] досліджено інгібіторні властивості синтезованих N-арил-N-(6,7,8,9-тетрагідро-5Н-[1,2,4]триазоло[4,3-а]азепін-3-ілметил)амінів на корозію сталі 45 в кислому середовищі. Вивчено також їх біоцидну дію на сульфатредуційні бактерії.

Автори [53] запропонували в якості інгібіторів корозії синтезовані 3-феніл- і 3-метил-1,2,4-триазол-5-тіон і похідних: монополярних, біполярних і біланцюгових ПАВ.

Автори [54] запатентували новий інгібіторний склад на основі 1,2,3-бензотриазолу (I), оксиду

алкілдиметиламіну (II), пропіленгліколю (III) і диметилформаміду (IV) в співвідношенні компонентів, мас. %: I – 1,0 – 10,0; II – 1,0 – 25,0; III – 1,0 – 30,0; IV – 1,0 – 10,0, вода – решта. Технічним результатом являється підвищення ефективності роботи систем зворотного водопостачання за рахунок використання економічного складу, який володіє високими антикорозійними властивостями.

В роботі [82] досліджено антикорозійні властивості хіноїдних сполук бензотриазолу, а саме:

- 2-третбутиламіно-3-(бензотриазол-1-іл)-1,4-нафтохінон
- 2-(2'-метоксифеніламіно)-3-(бензотриазол-1-іл)-1,4-нафтохінон
- 2-(4'-хлорфеніламіно)-3-(бензотриазол-1-іл)-1,4-нафтохінон
- 4,4'-ди[3-(бензотриазол-1-іл)-1,4-нафтохінон-2-іл-аміно]дифеніл
- 5-оксо-6-(бензотриазол-1-іл)-5,6-Н-бензо-[а]-феназин

Доведено, що дані сполуки виступають інгібіторами корозії в кислому середовищі. Але порівняно з відомими промисловими інгібіторами вони виявляють досить низький інгібіторний ефект (γ=5,5-13,4). Автори пояснюють це поганою розчинністю їх в водносолянокислому середовищі. Збільшення розчинності для розглянутих амінохіноїдних структур в кислому середовищі автори добилися введенням в структуру вільних аміногруп. Було проведено взаємодію 2,3-дихлоро-1,4-нафтохінону, 2,3-ди(бензотриазол-1-іл)-1,4-нафтохінону з діетилентріаміном та β-оксіетилендіаміном. Отримані продукти забезпечували захист в солянокислому середовищі на рівні з багатьма промисловими інгібіторами (94,8-97,3%).

Триазольні системи являються ефективними інгібіторами в нейтральних водних та сольових середовищах. В кислому середовищі вони є менш ефективними порівняно з похідними піридину та імідазолу. Виступають переважно інгібіторами катодного та змішаного типу.

IV. Азотовмісні гетероцикли з O та S гетероатомами.

Особливо цікавими з практичної та теоретичної точки зору є інгібітори на основі гетероциклів з O та S гетеро атомами, представлені в основному тіазолами та оксазолами.

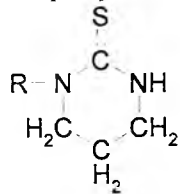
В роботі [55] гравіметричним і електрохімічними методами досліджено інгібіторну дію ізомерів 3-піридил-1,2,4-тіадазолу та 3-піридил-1,3,4-тіадазолу на корозію низьковуглецевої сталі в 1 М HCl і в 0,5 М H₂SO₄. В двох кислотах перший ізомер виступав ефективнішим інгібітором корозії, ніж другий, причому особливо ефективним він був в HCl. Обидва ізомери виступали як інгібітори змішаної дії в HCl і переважно катодного типу в H₂SO₄. Адаптація даних ізомерів на поверхні сталі в всіх випадках відповідає

ізотермі Ленгмюра.

В роботі [56] гравіметричними і електрохімічними методами досліджено вплив похідних тіофену на корозію сталі при 298-353 К в 0,5 М Н₂SO₄. Показано, що дані сполуки являються ефективними інгібіторами корозії катодного типу (ступінь захисту 98% при концентрації 2-тіофенетиламіна 0,005 М). Адсорбція 2-тіофенетиламіна і 3-тіофенетиламіна на поверхні сталі відповідає ізотермі Фрумкіна.

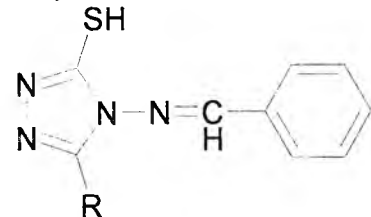
В роботі [57] запропоновано інгібітор корозії для нафтовидобувної промисловості на основі N-(2-гідроксиетил)-4-тіазолідинів. Даний продукт є ефективним для сталі марки Ст.3 в 1-% розчині хлориду натрію насиченому СО₂ і в присутності сірководню при температурі 60°C (95%). Недоліком його є зниження ефективності при збільшенні температури.

Автори [58] запропонували спосіб, по якому в якості інгібітора застосовують N-аліфатичний гексагідропіримідин-2-тіон загальної формули:



де R – аліфатичний вуглеводневий радикал від 6 до 22 атомів вуглецю. Інгібітор є ефективним в водних розчинах сірчаної, соляної, фосфорної, сульфамінової і лимонної кислот. В залежності від кислоти швидкість корозії зменшується в 100-200 раз.

В роботі [59] описано дослідження інгібіторної дії деяких похідних меркаптотріазола на корозію низьковуглецевої сталі в аерованій 1,0 М НСІ.



де R=H, CH₃, C₂H₅, C₆H₅

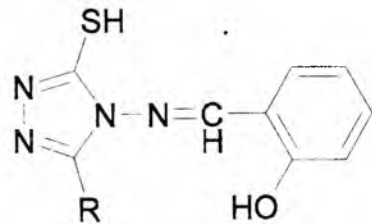
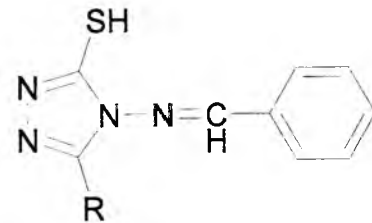
Всі досліджені сполуки діяли, як інгібітори змішаної дії, адсорбувалися на поверхні металу в відповідності з ізотермою Ленгмюра. Ефективність інгібування при концентрації інгібітора 0,4 г/л досягала 91-99% і збільшувалася в залежності від замісника в ряду Н<СН₃<С₂H₅<С₆H₅, що можна пояснити, напевне, збільшення гідрофобних властивостей в ряду.

В роботі [05,03-66,230] за допомогою гравіметричного, електрохімічними методами досліджено вплив синтезованих біциклічних ізооксазолідинів на корозію вуглецевої сталі в 1н Н₂SO₄ при 30-60°C. Показано, що досліджені ізооксазолідини являються ефективними інгібіторами змішаної дії, які адсорбуються на поверхні металу згідно ізотерми Ленгмюра.

Авторами [60] вивчено за допомогою електрохімічних методів інгібіторну дію

синтезованих 2,5-біс(4-диметиламінофеніл)-1,3,4-оксадіазола (1) і 2,5-біс(4-диметиламінофеніл)-1,3,4-тіадіазола (2) на корозію низьковуглецевої сталі в 1М НСІ та 0,5М Н₂SO₄ при 30°C. Показано, що 1 та 2 діють як інгібітори змішаного типу в НСІ і катодного типу в Н₂SO₄, адсорбуються на поверхні сталі відповідно ізотермі Ленгмюра. В концентрації 10⁻⁴М ефективність 2 складала до 94-95% в обох кислотах, тоді як ефективність 1 – 70% в Н₂SO₄ і 90% в НСІ. З допомогою квантовохімічних розрахунків показана кореляція між ефективністю та електронною структурою молекул.

В роботі [61] автори охарактеризували взаємозв'язок різних параметрів молекулярної і електронної структури з ефективністю наступних меркаптотріазолів:



де R=H, CH₃, C₂H₅, C₃H₇ або C₆H₅

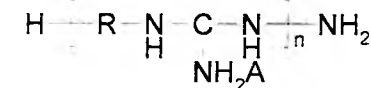
За допомогою електрохімічних та гравіметричного вимірювань і рентгенівської фотоелектронної спектроскопії досліджено інгібіторну дію 3,5-біс(2-тієніл)-1,3,4-тіадіазолу і 3,5-біс(3-тієніл)-1,3,4-тіадіазолу на корозію низько вуглецевої сталі в 1М НСІ. Для уточнення механізму адсорбції на поверхні сталі з імпедансних вимірювань був розрахований потенціал нульового заряду поверхні сталі. Показано, що обидві сполуки адсорбуються відповідно ізотермі Ленгмюра. За допомогою квантово-хімічних розрахунків виявлена кореляція між ефективністю інгібування і електронними властивостями молекул.

Як видно, азотовмісні гетероцикли з атомами сірки є особливо ефективними інгібіторами корозії при рН<7 та при підвищеній температурі, що пояснюється, напевне, утворенням міцних зв'язків S-поверхня металу. Дані сполуки виступають інгібіторами катодного та змішаного типу, адсорбуються на поверхні металу переважно згідно ізотермі Ленгмюра.

V. Ациклічні аміни.

Ациклічні аміни виступають менш ефективними інгібіторами порівняно гетеро циклами, однак багато з них знайшли широке практичне застосування та теоретичний інтерес. Особливо цікавими є похідні полігуанідину, етанол амінів, продукти конденсації кислот та етанол амінів та інші.

Так, наприклад, автори [62] запатентували ефективний інгібітор корозії на основі солі полігуанідину загальної формули:



де: R = -(CH₂)₆-, або -(CH₂)₂-, або -(CH₂)₂-NH-(CH₂)₂-, а

A = Cl⁻ або HSO₄⁻, або HPO₄²⁻, або HCO₃⁻, а n = 2-50 при такому співвідношенні компонентів: уротропін : сіль полігуанідину : вода = 18-25 : 1-15 : 81 : 60. Даний інгібітор є ефективним в розчинах сірчаної та соляної кислот. Ефективність його в сірчаній кислоті становить 99,4%, в соляній в залежності від концентрації кислоти та температури від 97,4 до 99,4%.

Схожий інгібітор на основі полігексаметиленгуанідинхлориду вивчили автори [63]. Інгібітор являє собою синергічну суміш полігексаметиленгуанідинхлориду, уротропіну та моноалкілфенолу при наступному співвідношенні компонентів:

уротропін	10-30
полігексаметиленгуанідинхлорид	1-20
моноалкілфенол	15-25
вода	решта

Дана суміш є ефективною в 20% хлористоводневій кислоті і ступінь захисту її становить від 92,7 до 97% в залежності від процентного співвідношення компонентів.

Цікавий інгібітор запропонували автори [64]. Як азотовмісну сполуку вони використали моноетаноламін, сконденсувавши його з кам'яновугільним фенолом, причому продукт конденсації містить надстехіометричну кількість вільного моноетаноламіну при наступному співвідношенні компонентів:

продукт конденсації МЕА і фенолу	85-90
одноатомні ізоспирти	решта

Ефективність його в залежності від складу, концентрації та рН середовища лежить в межах 80-95%.

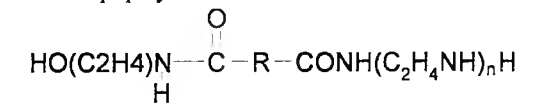
Авторами [65] запатентовано ефективний інгібітор, що являє собою вуглеводневий розчин продуктів високотемпературної конденсації жирних кислот легкого талового масла та амінів, а саме поліетиленполіаміну, ціанетилового етилендіаміну, триетаноламіну, або їх суміші. Також додатково містить каталізатор риформінгу, керосин КО-20 та високооктанову кисневмісну добавку до бензинів. Даний інгібітор є досить ефективним в 3-% розчині NaCl насиченому сірководнем. Найбільш близьким

до запропонованого інгібітора за технічною сутністю і ефекту, що досягається є інгібітор корозії металів, що являє собою розчин продуктів взаємодії жирних кислот талового масла й аміну з добавкою Неонолу АФ 9-6 у суміші технічного толуолу з Нефрасом марки А 120/200. однак його недоліком є седиментація активного компоненту при зберіганні більше 2 місяців, а відповідно і зниження ефекту внаслідок цього на 20-30% [66].

Відомим є також інгібіторний склад, який використовується для кислотних обробок свердловин соляною кислотою окремо, або в суміші з плавиковою чи оцтовою кислотою, який являє суміш амінів, таких як додециламін, алкілпіридини і ацетиленетаноли з пропаргіловим спиртом. Однак він недостатньо ефективний в малоокислих середовищах [67].

Проблема захисту чорних металів в нейтральному водному середовищі є досить актуальною в наш час. Найбільш відомим інгібітором корозії в циркуляційних системах охолодження є триполіфосфат натрію. У роботі [68] автори запропонували новий інгібіторний склад на основі триполіфосфату натрію з додаванням до нього моноетаноламіну, карбаміду та оксозолідону-2. Дані добавки містять вільні аміно- та гідроксильні групи, здатні адсорбуватися на активних центрах металу, значно збільшуючи при цьому захисні властивості інгібітора.

Цікавий інгібітор запропонували автори патенту [69] на основі алкілдіамідополіаміну жирної кислоти загальної формули:



де R – вуглеводневий радикал C₂₁ і вище; n – 1-3.

До його складу входить також поверхнево-активна речовина та розчинник (вода, спирт, вуглеводень). В якості ПАР використовуються оксигетильовані спирти і алкілфеноли.

В роботі [70] досліджено інгібіторну активність ортозаміщених анілінів на корозію заліза в 0,5М Н₂SO₄. При концентрації інгібіторів 0,001-0,01 М ефективність інгібування зростала в ряду о-толуїдин < 2-хлоранілін < 2-етиланілін < 2-фторанілін < 2-амінофенетол. Адсорбція інгібіторів на поверхні сталі відповідала ізотермі Ленгмюра.

В іншій роботі досліджено інгібіторні властивості діанілів для низьковуглецевої сталі в кислих розчинах. Для дослідження було взято п'ять заміщених діанілів. Показано, що досліджені сполуки, найефективнішим серед яких є 1,4-диціанаміліденамінофенілен, діють як інгібітори змішаного типу, адсорбуються на поверхні металу згідно ізотерми Тьомкіна.

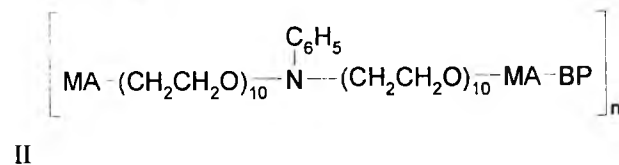
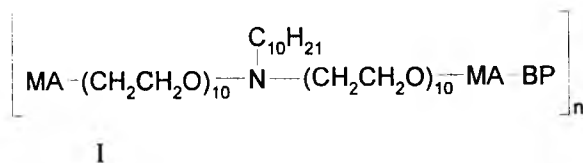
Авторами [71] досліджено в якості інгібіторів корозії сталі в розчині соляної кислоти альдіміни – N-метилен- (I), N-етиліден- (II) і N-пропіліденоксиламін (III). Встановлено, що синтезовані альдіміни виступають ефективними інгібіторами кислотної корозії низьковуглецевої сталі

змішаного типу, причому ефективність їх зменшується в ряду III>II>I. Адсорбція даних сполук підпорядковується ізотермі Тьомкіна.

В роботі [72] гравіметричним і електрохімічними методами досліджено інгібіторну дію наступних похідних етилендіаміна: N,N'-добензилденетилендіаміна, N,N'-ди(п-метоксibenзилден)етилендіаміна, N,N'-дисалициліденетилендіаміна, синтезованих реакцією конденсації етилендіаміна з відповідними альдегідами в присутності етанолу на корозію електролітичного цинку в 0,25М сірчаній кислоті. Досліджувані сполуки діють як інгібітори катодного типу, ефективність яких при рівних концентраціях зростає в ряду 1<2<3, причому ефективність 3 і 2 з збільшенням їх концентрації перевищує 99%.

В роботі [73] досліджено синергічний ефект між жирними амінами і сіллю фосфонокарбонової кислоти при протикорозійному захисті вуглецевої сталі. З різних досліджуваних концентрацій найвищий ефект було досягнуто для сумішей 200мг/л солі + 50мг/л жирного аміну. В присутності тільки аміну шар оксид Fe²⁺/гідроксид Fe залишався пористим і ефективність інгібіторної дії була не високою. Жирні аміни діяли, як водовідштовхуючий засіб, витісняючи воду з границі сталь/вода. Сіль фосфонокарбонової кислоти заповнювала пори оксидного шару шляхом утворення хелатів. Таким чином, ріст інгібіторного шару був обмежений, але ефективність інгібування була вищою ніж в випадку самого аміна. Для пояснення синергічного ефекту, автори запропонували механізм конкуруючої адсорбції.

В роботі [74] автори вивчили інгібіторні властивості деяких полімерних амінів структурні формули яких:



де МА- малеїновий ангідрид, ВР- блоксополімер поліоксетилену і поліоксипропілену.

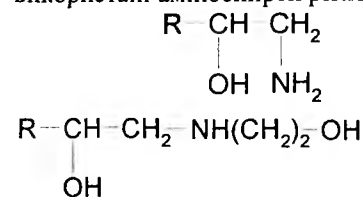
Було доведено, що вплив γ-випромінювання не впливає на ефективність інгібітора II, але помітно знижує ефективність першого.

В роботі [75] з метою отримання інгібіторів корозії вивчено взаємодію етилендіаміна, діетилентріаміна і тетраетиленпентааміна з 1,2- і 1,3-дихлорпропанами – відходами високотемпературного хлорування пропілену. Реакція проходить добре з утворенням відповідних змішаних етилен- і

пропіленполіамінів.

Авторами [76] дана оцінка можливості використання похідних меламіну в якості інгібіторів корозії металів.

В роботі [77] розроблений ряд інгібіторних композицій на основі алкіламіноспиртів і нафтових кислот для захисту від корозії і корозійно-механічних пошкоджень обладнання нафтовидобувної промисловості. Для отримання композиції були використані аміноспирти різної структури:



де, R – C₆ – C₁₆, а також синтетична α-метил-Δ³-циклогексенкарбонова і виділені з нафтових фракцій нафтонові кислоти. За допомогою гравіметричного та електрохімічного методів було вивчено інгібіторну дію даних композицій. Доведено, що при збільшенні долі спирту в композиції і в границі (в чистих спиртах) коефіцієнт інгібування досягає десятикратного значення (Z=88-90%) порівняно з оптимальним співвідношенням (від 1:1 до 1:0,5 – Z=95-99%).

Як видно, ациклічні аміни виступають переважно інгібіторами корозії в нейтральному середовищі, хоча похідні гуанідину є ефективними при рН<7.

VI. Уротропін.

Відомо багато інгібіторних складів на основі гексаметилентетрааміну (уротропіну). Відомо, що уротропін виступає інгібітором кислотної корозії сталі. Його довгий час використовували при кислотних обробках свердловин. В патенті [78] авторами запропоновано ефективний інгібіторний склад для захисту промислового обладнання та підземного обладнання експлуатаційних свердловин від корозії. Даний склад включає конденсований розчин вищих жирних кислот та водний розчин бішофіту. Містить в своєму складі також бішофіт та уротропін. Автори зазначають, що введення карбаміду та уротропіну забезпечує збільшення довготривалості захисту обладнання від корозії та підвищує поріг термостійкості інгібітора. Даний інгібітор є ефективним до 200°C.

Авторами [79] запропоновано композиційний інгібітор корозії сталі на основі уротропіну, який отримують шляхом алкілуванням уротропіну відходами виробництва хлоропрену – 1,3-дихлор-2-бутеном в присутності каталізатора (йодистої міді). Дана композиція забезпечує захист сталі 45 в 14%-ій технічній HCl 99,5% і пропонується для захисту обладнання свердловин при кислотних обробках пластів.

Ще одна цікава композиція на основі уротропіну була запропонована авторами [80]. Вона являє собою суміш уротропіну з трибензиламіном та

тіосечовиною. Запропонований спосіб забезпечує захист до 97%.

З вище сказаного видно, що уротропін використовується переважно як синергіст, тобто він підсилює інгібіторний ефект інших азотовмісних сполук, забезпечуючи при цьому більш високий інгібіторний ефект.

Проаналізувавши найновіші дослідження про азотовмісних інгібіторах корозії, можна зробити висновок, що азотовмісні гетероцикли з одним атомом азоту виступають ефективними інгібіторами в кислому середовищі, в той час як в нейтральному вони є менш ефективні порівняно з гетероциклами, що містять два і більше атомів азоту. Ми пояснюємо це тим, що при рН<7 гетероцикли з одним атомом азоту утворюють четвертинні солі, наприклад хлориди в соляній кислоті, які підсилюють адсорбційні властивості останніх. Збільшення атомів азоту в гетероциклі приводить до зменшення імовірності утворення четвертинної солі, а

відповідно і адсорбційних властивостей.

В нейтральному середовищі все навпаки, збільшення атомів азоту в гетероциклі приводить до посилення інгібіторних властивостей. Це пов'язано з покращенням адсорбційних властивостей у зв'язку з збільшенням кількості електрондонорних атомів. З іншої сторони збільшення кількості атомів азоту в гетероциклі приводить до того, що адсорбція останніх проходить по площині в якій знаходяться атоми азоту, в той час як, наприклад піридини, адсорбуються тільки одним атомом азоту.

Вишневський Р.М. – аспірант кафедри теоретичної та прикладної хімії;

Литвин Б.Л. – канд. хім. наук, доцент кафедри теоретичної та прикладної хімії;

Федорів А.С. – аспірант кафедри теоретичної та прикладної хімії.

- [1] Брегман Дж.И. *Ингибиторы коррозии*. - М.: Химия, (1966).
- [2] Алцыбеева А.Н., Левын С.З. *Ингибиторы коррозии металлов*. - Л.: Химия, (1968).
- [3] *Інгібітор корозії чорних металів у кислих середовищах*: Пат. 46988А, МКІ С23F11/04. Шелегов Б.В., Зуєв О.В., Гафаров Н.А. (Україна).- Оф. Бюлетень "Промислова власність", 6, (2002).
- [4] *Інгібітор корозії чорних металів у малокислих середовищах*: Пат. 40460А, МКІ С23F11/04. Шелегов Б.В., Мірошніченко Л.Є., Фонберг В.М. (Україна).- Оф. Бюлетень "Промислова власність", 6, (2001).
- [5] *Інгібітор корозії чорних металів у кислих середовищах*: Пат. 46988А, МКІ С23F11/04. Зуєв О.В., Кривошеєв В.Ф., Маркус В.А. (Україна).- Оф. Бюлетень "Промислова власність", 2, (2003).
- [6] Авторське свідоцтво СРСР №123816, кл. С23F11/10, опубл. 1959 р.
- [7] *Інгібирование анодного растворения латуни, меди и цинка в хлоридных растворах производными акридина*: Автореф. дис. на соиск. уч. степ. канд. хим. наук. Святая Н.М. Рост. гос. ун-т, Ростов-на-Дону, 24 с. (2004).
- [8] Shukla Jyotsna, Pitre K.S., Jain Praveen. *Study of corrosion kinetics a new voltammetric approach* // J.Indian.Chem.Soc., 81(5), pp.371-374 (2004)
- [9] *Corrosion behaviour of carbon steel in the presence of polyvinylpyrrolidone* / S.K. Selvaraj, A.J. Kennedy, A.J. Amalray, S.Rajendran // Corros. Revs., 22(3) pp.219-232 (2004)
- [10] Khaled K.F., Babic'-Samardija K., Hackerman N. *Piperidines as corrosion inhibitors for iron in hydrochloric acid* // J. Appl. Electrochem., 34(7), pp.697-704 (2004)
- [11] *Способ получения ингибитора коррозии-бактерецида*: Пат. №2243291 (Россия), МПК⁷ С23F, С07D 213/20. Пантелеева А.Р., Мухаметзянова Э.Х., Миннегалиев М.Г., Шермергорн М.И., Тимофеева И.Г.- №20031181005/04.-Заявл. 16.06.2003.- Опубл. 27.12.2004.
- [12] Scendo M., Poddebniak D., Malyszko J. *Indole and 5-chloroindole as inhibitors of anodic dissolution and cathodic deposition of copper in acidic chloride solutions* // J. Appl. Electrochem., 33(3), pp.287-293 (2003)
- [13] El-Shafei A.A., Adb El-Macsoud S.A., Fouda A.S. *The role of indole and its derivatives in the pitting corrosion of Al in neutral chloride solution* // Corros. Sci., 46(3), pp.579-590 (2004)
- [14] Moretti G., Guidi F., Grion G. *Tryptamine as a green iron corrosion inhibitor in 0,5 M deaerated sulphuric acid* // Corros. Sci., 46(2), pp.387-403 (2004)
- [15] Labari Lahcene, Harek Yahia. *Effect of iodide ions on corrosion inhibition of mild steel in 0.5M H₂SO₄* // Port. electrochim. acta., 22(3), pp.227-247 (2004)
- [16] Babic-Samardija K., Khaled K.F., Hackerman N. *N heterocyclic amines and derivatives as corrosion inhibitors for iron in perchloric acid* // Anti-corros. Meth. And Mater, 52 (1), pp.11-21 (2005).
- [17] *Інгібирование коррозии металлов производными пиридина* / В.А.Козловцев, А.Б.Голованчиков, О.А.Макаров, В.А.Навроцкий // Альманах-2005. Волгоград. Изд-во ВолГУ, сс.295-302 (2005)
- [18] *Композиционный ингибитор на основе хлористого (3-хлор-2-бутен)илхинолина и диметилетинилкарбинола* / В.Д.Бахтамян, Г.П.Оганесян, Н.К.Тагмазян, К.Ц.Тагмазян // Вест. гос. инж. ун-та Армении (Ереван), 2, сс.64-65 (2004)

- [19] *N*-карбалкоксиметилхинолиний и *N*-карбалкоксиметилизохинолиний хлорида в качестве ингибиторов сероводородной коррозии стали и бактерицидов, подавляющих рост сульфатовосстанавливающих бактерий: А.с. 1730200 (Россия), МКИ С23F11/10 / В.М.Балакин, И.М.Шермергон, В.Г.Бериндин, Э.Х.Мухаметзянова, Е.Я.Завьялова и А.Г.Теслер (Россия).-4849213/02; Заявлено 09.07.90; Опубл. 30.04.92.-Бюл.№26.
- [20] Дорошенко Т.Ф., Скрыпник С.Н., Ляшук С.Н. О природе различия ингибирующего эффекта метилпиридинов и их *N*-метилированных аналогов при кислотной коррозии стали // Защита металлов, **35**(3), сс.324-328 (1999)
- [21] Способ защиты металлов от кислотной коррозии: А.с 199630 (СССР), МКИ С23F11/10 / Э.М.Анфингер, Г.С.Парфенов, Б.А.,Луговик, и П.Б.Бородин (СССР).-1054023/23-26; Заявлено 08.02.66; Опубл. 30.06.78.-Бюл. №24.
- [22] 2-Пиридилзаміщені-5(6)-бензоілбензімідазоли та йодетилат 2-(піридин-4)-5(6)-бензоілбензімідазолу, як інгібітори корозії сталі в розчинах соляної кислоти: Пат.28832А (Україна), МКИ С23F11/14, С07D404/04 / І.В. Романенко (Україна).-Оф.бюл. "Промислова власність", 5, 3с. (2000).
- [23] Спосіб захисту від корозії обладнання установок підготовки та переробки нафти: Пат.39598А (Україна), МКИ С23F11/00 / С.А.Нестеренко, В.А.Кошій, Ю.Я.Богатчук, В.М.Бульбас, М.М.Дядик, Р.Ш.Сарімов (Україна).- Оф.бюл. "Промислова власність", 5,-3с. (2001)
- [24] Гідрати 2-хінолінзаміщених-5(6)-бензоілбензімідазолів, як інгібітори корозії сталі в розчинах соляної кислоти: Пат.28833А (Україна), МКИ С23F11/14, С07D404/04 / І.В. Романенко (Україна).-Оф.бюл. "Промислова власність", 5, 3с. (2000)
- [25] Lopez V.A., Simison S.N., De Sanchez S.R. The influence of steel microstructure on CO₂ corrosion // Electrochim. acta, **48** (7), pp.845-854 (2003)
- [26] Otmacic H., Stupnisek-Lisac E. Copper corrosion inhibitors in near neutral media // Electrochim. Acta, **48**, (8), pp.985-991 (2003)
- [27] Quraishi M.A., Sardan R. Corrosion inhibition of mild steel in acid solutions by some aromatic oxadiazoles // Mater. Chem. and Phys, **78**(2), pp. 425-431 (2003)
- [28] Abdallah M. Corrosion behaviour of 304 stainless steel in sulphuric acid solutions and its inhibition by some substituted pyrazolones // Mater. Chem. and Phys, **82**(3), pp.786-792. 2003
- [29] Zhou Yong-hong, Song Zhanqian, He Wen-shen, Xie Hui. Эффективность в качестве ингибитора коррозии растворимого в воде имидазолина, синтезированного из канифоли // Chem. and Ind. forest Prod, **23**(4), pp.7-10 (2003)
- [30] Волошин В.Ф., Скопенко В.С., Волошина В.В. Исследование влияния на электродные процессы четвертичных солей 2-алкилимидазолинов // Вопр. химии и хим. технол.-2003.-№5.-С.105-108
- [31] Волошин В.Ф., Скопенко В.С., Волошина В.В. Влияние 1-(21-аминоэтил)-2-гептадецил-2-имидазолина на кинетику катодного и анодного процессов железа-Армко в кислых электролитах // Вопр. химии и хим. Технол., 5, сс.100-104 (2003)
- [32] Bereket G., Pi A., Ogretir C. Benzimidazole-2-tione and benzoxazole-2-tione derivatives as corrosion inhibitors for aluminium in hydrochloric acid // Anti-Corros. Meth. and Mater., **51**(4), pp.282-293 (2004)
- [33] Lee Woo-Jin. Inhibiting effects of imidazole on copper corrosion in 1M HNO₃ // Mater. Sci. and Eng., **348** (1-2),pp.217-226. (2003)
- [34] Палатик Г.Ф. Особенности поведения промышленных амидо-имидазолиновых ингибиторов коррозии в водно-углеводородных средах: Авторефер. дис...канд. техн. наук.: Перм. гос.ун-т, Пермь, 20с (2004).
- [35] Christov M., Popova A. Adsorption characteristic of corrosion inhibitors from corrosion rate measurements // Corros. Sci, **46** (7) pp.1613-1620 (2004)
- [36] Characterization of a new tripyrazole derivate as inhibitor for the steel corrosion in acid solution / M. Elayyachi, M.Kodadi, B.Hammouti, A.Elidrissi // Pigm. and Resin Technol., **33**(6), pp.375-379 (2004)
- [37] Protective properties of an inhibitor layerformed on copper in neutral chloride solution / H.Otmacic, J.Telegdi, K.Papp, E.Stupnisek-Lisac // J. Appl. Electrochem., **34**(5), pp.545-550 (2004)
- [38] Fu Song-bao. Приготовление и свойства нафтеновых имидазолинов как ингибиторов коррозии и бактерицидов // Fine Chem. Intermediates., **34**(2), pp. 39-41 (2004)
- [39] Adsorption and inhibitive properties of benzimidazole derivatives in acid mild steel corrosion / A.Popova, M.Christov, S.Raicheva, E.Sokolova // Corros. Sci., **46**(6), pp.1333-1350 (2004)
- [40] Cruz J., Martines R., Genesca J., Garcia-Ochoa E. Experimental and theoretical study of 1-(2-ethylamino)-2-methylimidazole as an inhibitor of carbon steel corrosion in acid media // J. Electroanal. Chem., **566**(1), pp. 111-121 (2004)
- [41] Способ получения ингибитора сероводородной коррозии и наводороживания металлов: Пат.№2239671 (Россия), МПК С23F11/14. В.В.Лисицкий, Р.Ф.Гатауллин, З.Г.Расулев, Х.С.Вахитов, Ю.К.Дмитриев (Россия).-№2003106306/04; Заявл. 05.03.2003; Опубл. 10.11.2004.
- [42] Тримолібдат 1,2,3-бензотриазолу як інгібітор корозійно-втомленого руйнування металів в нейтральних середовищах: Пат. 42743 (Україна), МКИ 7С23F11/08. Н.Б.Врецена, З.В.Слободян, Г.В.Никифорович, Н.Г.Сопрунок, Г.О.Дзяна, Д.М.Завербний (Україна).-№96062205; Заявл. 05.06.1996; Опубл. 15.11.2001.-Оф. Бюл. "Промислова власність", 10, 5 с. (2001)
- [43] Інгібітор корозії металів і сплавів (ІКМД) для замкнутих рециркуляційних водних охолоджувальних систем: Пат. 3442 (Україна), МКИ 7С23F11/00. Ю.Я.Богатчук, С.А.Нестеренко, В.А.Кошій (Україна).-№2004031567; Заявл. 03.03.2004; Опубл. 15.11.2004.-Оф. Бюл. "Промислова власність", 11, 3 с. (2004)
- [44] Способ защиты металлов от кислотной коррозии: А.С. 366226 (СССР), МКИ С23F11/04. Г.Л.Немчанинова, К.Е.Передельский.-№1647204/23-26; Заявл. 20.04.1971; Опубл. 16.01.73Бюл.-№ 7.
- [45] Effect of sodium dodecylsulfate and benzotriazole on the interfacial behavior of Cu/Cu(II), H₂SO₄ / R.F.V.Villamil, G.G.O.Cordeiro, J.Matos, E.D'Eila // Mater. Chem. and Phys., **78**(2), pp.448-452 (2003)
- [46] Quraishi M.A., Sharma Hariom K. 4-Amino-3-butyl-5-mercapto-1,2,4-triazole: a new corrosion inhibitor for mild steel in sulphuric acid // Mater. Chem. and Phys., **78**(1), pp. 18-21 (2003)
- [47] Synthesis and comparative study of the inhibitive effect of some new triazole derivatives towards corrosion of mild steel in hydrochloric acid solution / El Mehdi, B.Mernari, M.Traisnel, F.Bentiss, M.Lagreneee // Mater. Chem. and Phys., **77**(2), pp. 489-496 (2003)
- [48] Wang Hui-Long, Fan Hong-Bo, Zheng Jia Zhen. Corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid solution by a mercapto-triazole compound // Mater. Chem. and Phys, **77**(3), pp. 655-661 (2003)
- [49] Ravichandran R., Nanjundan S., Rajendran N. Effect of benzotriazole derivatives on the corrosion of brass in NaCl solutions // Appl. Surface Sci., **236**(1-4)pp. 241-250 (2004)
- [50] Comparative study of inhibition effect of benzotriazole for metals in neutral solutions as observed with surface-enhanced / P.G.Gao, Y.L.Yao, J.W.Zheng, R.A.Gu, Z.Q.Tian // Langmuir, **18**(1)pp. 100-104 (2002)
- [51] Synthesis of bolaamphiphile surfactants and their inhibitive effect on carbon steel corrosion in hydrochloric acid medium / D.Chebabe, Z.Ait.Chikh, A.Dermaj, K.Rhattas, T.Jazouli // Corros. Sci., **46**(11), pp. 2701-2713 (2004)
- [52] Синтез противокоррозионная и биоцидная активность производных триазолоазетина / А.М.Демченко, К.Г.Назаренко, А.П.Макей, и др. // Ж. прикл. Химии, **77**(5), сс.794-797 (2004)
- [53] Synthesis of new surfactants mono and bipolar derived from 1,2,4-triazole-5-thione / D.Chebabe, Z.Ait.Chikh, A.Dermaj, A.Abidine, N.Hajjaji // Synth. Commun., **34**(22), pp.4189-4198 (2004)
- [54] Ингибитор коррозии латуни и углеродистых сталей: Пат. 2253697 (Россия), МПК С23F11/14 / Н.Б.Гаврилов (Россия).-№2004113280/02; Заявл. 29.04.2004; Опубл. 10.06.2005.
- [55] Khalil N. Quantum chemical approach of corrosion inhibition // Electrochim. acta., **48**(18), pp. 2635-2640 (2003)
- [56] Thiophene derivatives as effective inhibitors for the corrosion of steel in 0.5 M H₂SO₄ / M.Bouklah, B.Hammouti, A.Auoniti, T.Benhadda // Prog. Org. Coat., **49**(3), pp.225-228 (2004)
- [57] Баяндин В.В. Новые ингибиторы коррозии для нефтедобывающей промышленности // Вест. ИрГТУ., 1, сс.175-176 (2004)
- [58] Способ защиты металлов от кислотной коррозии: Пат. 290557 (США), МПК С23F11/04 / Р.Д.Бетти, Р.Э.Малек, Ч.Э.Типпетт (США).-№1190703/23-26; Заявл. 14.10.67; Опубл. 22.11.70.
- [59] Wang Hui-Long, Liu Rui-Bin, Xin Jian. Inhibiting effect of some mercapto-triazole derivatives on the corrosion of mild steel in 1.0M HCl medium // Corros. Sci., **46**(10), pp.2455-2466 (2004)
- [60] 2,5-Bis(4-dimethylaminophenyl)-1,3,4-oxadiazole and 2,5-bis(4-dimethylaminophenyl)-1,3,4-thiadiazole / F.Bentiss, M.Traisnel, H.Vezin. H.F.Hildebrand, M.Lagreneee // Corros. Sci., **46**(11), pp.2781-2792 (2004)
- [61] Wang Hui-Long, Xin Jian, Fan Hong-Bo. Анализ скрытых взаимосвязей между молекулярной структурой и эффективностью ингибирующего действия меркаптотриазолов // Chem. Res15, 2, pp.58-61 (2004)
- [62] Інгібітор кислотної корозії чорних металів: Пат. 38370А (Україна), МКИ С23F11/173 / В.Б.Образцов, В.С.Бурикіна, Г.В.Баліоз, В.А.Мінін (Україна). – Оф. Бюл. "Промислова власність", 4, 4 с (2001)
- [63] Інгібітор корозії металів: Пат. 64487А (Україна), МКИ С23F11/04, С23F11/14 / Н.Ю.Норвилло, В.Д.Носар, С.П.Панасенко (Україна).- Оф. Бюл. "Промислова власність", 2, 2с (2004)
- [64] Інгібітор корозії чорних металів в кислому середовищі: Пат. 41107А (Україна), МКИ С23F11/04, С23F11/14 / Б.В.Шелегов, О.В.Зуєв, Н.А.Гафаров, Н.С.Башатов. - Оф. Бюл. "Промислова власність", 7, 8с (2001)
- [65] Інгібітор корозії металів: Пат. 64793С2 (Україна), МКИ СF/14, С23С22/02 / Р.М.Матолич, І.Й.Михайлович, В.В.Бойко та ін. (Україна).-Оф. Бюл. "Промислова власність", 3, 4с (2004)
- [66] Пат. №2090655 (Россия), МПК С23F11/08, Опубл. 20.09.1997.
- [67] Пат. США №3815322, кл. С11D7/32, опубл. 1974.

- [68] *Склад для захисту від корозії чорних металів у нейтральних водних середовищах*: Пат. 10400А (Україна), МКІ С23F11/08 / Л.С.Козловська, В.Ф.Толстих, Г.Р.Ольхов, Р.О.Єремєєва (Україна).- №94052221; Заявлено. 16.05.94.-Опубл. 25.12.96.-Бюл.№4.
- [69] *Применение ингибиторов для защиты стального оборудования газоконденсатных скважин от коррозии*: А.С.1031250А (СССР), МКП С23F11/08 / В.Ф.Негреев и др.-№3379127/22-02; Опубл. 06.01.82.
- [70] Khaled K.F., Hackerman N. *Investigation of the inhibitive effect of ortho-substituted anilines on corrosion of iron in 0.5M H₂SO₄ solutions* // Mater. Chem. and Phys., **82**(3), pp.949-960 (2003)
- [71] *Aldimines – effective corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid solution* / A.Subramania, N.N.Sundaram, R.S.Oriya, K.Muralidharan, T.Vasudevan J. Appl. Electrochem., **34**(7), pp.693-696 (2004)
- [72] *Schiff bases of ethylenediamine as corrosion inhibitors of zinc in sulphuric acid* / Y.K.Agrawal, J.D.Talati, M.D.Shah, M.N.Desai, N.K.Shah Corros. Sci., **46**(3),pp.633-651 (2004)
- [73] Ochoa N., Moran F., Pebere N. *The synergistic effect between phosphonocarboxylic acid salts and fatty amines for the corrosion protection of a carbon steel* // J.Appl. Electrochem., **34**(5), pp.487-493 (2004)
- [74] Migahed M.A., Aly R.O., Al-Sabagh A.M. *Impact of gamma-ray-pre-irradiation on the efficiency of corrosion inhibition of some novel polymeric surfactants* // Corros. Sci., **46**(10), pp.2503-2516 (2004)
- [75] *Получение бис-имидазолинов на основе смешанных этилен- и пропиленполиаминов* / Р.Н.Загидуллин, Г.И.Ахмадеева, С.Н.Загидуллин, А.Т.Гильмутдинов // Тез. Докл. научн.-практ. конф. «Экологические технологии в нефтепереработке и нефтехимии».- Москва, 5 июня, 2003.-Уфа: Изд-во ИНХП, с.64, (2003)
- [76] *Verfahren zur Kristallisation von 6,6',6''-Melamintrisalkansäuren*: Заявка 10208591 (Німеччина), МПК⁷ C07D251/70 / A.G.Degussa, P.Werle, M.Trageser, Hans-Peter Krimmer (Німеччина).-№10208591.9; Заявлено 27.02.2007; Опубл. 27.02.2002.
- [77] Алиева Л.И. *Изучение ингибирующих свойств комплексов на основе алкиламиноспиртов и нефтяных кислот* // Защита металлов, **35**(5), сс.547-551 (1999)
- [78] *Інгібітор для захисту промислового обладнання та підземного обладнання експлуатаційних свердловин від корозії*: Пат. 66232А (Україна), МКІ С23F11/04 / А.Є.Шаповал, А.А.Свистун, М.Я.Бучинський, О.М.Золотоус (Україна)-Оф. юл. Промислова власність”, 2, 2с. (2004)
- [79] *Композиционный ингибитор кислотной коррозии стали на основе уротропина* / В.Д.Бахтамян, Г.П.Оганесян, Н.К.Тагмазян, К.Ц.Тагмазян // Материаловедение и термическая обработка металлов: Международный сборник научных трудов.- Магнитогорск.- Изд-во МГТУ, сс.4-6 (2004)
- [80] *Інгібітор кислотної корозії сталі*: А.с.489818 (СССР), МКП С23F11/10 / И.П.Анощенко, Г.И.Лукьянова, В.М.Матеекина.- №1979907/23-26; Заявлено 24.12.73; Опубл. 30.10.75.-Бюл.№40.
- [81] *Хіноїдні похідні бензотриазолу як нові інгібітори корозії металів у кислих середовищах* / Р.М.Вишневський, Б.Л.Литвин, А.Л.Романюк, О.В.Шийчук // Нафт. і газова пром-сть, 2, сс.48-50 (2006)

R.M. Vyshnevskyy, B.L. Lytvyn, A.S. Fedoriv

Cyclic and Uncyclic Amines, as Potential Inhibitors of Corrosion of Metals

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

In this article a review is done on inhibitor properties of nitrogen containing heterocycles, inhibitors is systematized on classes, the mechanisms of inhibitor defense are considered for different classes.

УДК 547.791.8, 539.27

ISSN 1729-4428

І.Ф. Миронюк, В.Л. Челядин, В.О. Коцюбинський, У.Я. Джура, Л.І. Миронюк

Одержання ортотитанової кислоти та дослідження її каталітичних властивостей

Прикарпатський національний університет ім. Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, e-mail: myrif@rambler.ru, тел: +(0342) 59-60-29

У даній роботі з'ясовані технологічні аспекти рідкофазного синтезу ортотитанової кислоти H₄TiO₄. При використанні в якості вихідної сировини TiCl₄ гідроліз прекурсора здійснювали соляною кислотою, а розкислення загідролізованих продуктів реакції проводили кристалічним NaHCO₃. Показано, що в такий спосіб формування структури ортотитанової кислоти проходить у результаті зрощення мономерних молекул Ti(OH)₄ за рахунок утворення між атомами кисня та атомами водню сусідніх OH груп водневого зв'язку.

Ксерогелевидні частинки кислоти є рентгеноаморфними, а їх питома поверхня становить ~ 320 м² · г⁻¹.

Виявлено, що в процесі солянокислотного гідролізу TiCl₄ відбуваються побічні реакції за участю супероксидного іона O₂⁻, які приводять до утворення в реакційному середовищі H₂O₂.

Відзначено, що гідроліз TiCl₄ здійснюється OH^{*} групами, що утворюються в результаті гомолітичного розриву зв'язку у молекулах H₂O.

З'ясовано, що H₄TiO₄ є ефективним каталізатором окислення органічних речовин.

Залучення для дослідження методу ЕПР та ІЧ спектроскопії дозволило виявити, що знебарвлення розчину метиленового блакитного в присутності H₂O₂ здійснюється молекулами озону, які утворюються за участю реакційним центрів >Ti³⁺OH поверхні наночастинок H₄TiO₄.

Дисперсії ортотитанової кислоти у водному розчині H₂O₂ можуть знайти використання в медицині для знезараження гнійних ран, хірургічного інструменту, в технологічних процесах очищення питної води.

Ключові слова: ортотитанова кислота, протонізований титанат, діоксид титану, тетрагидрохлорид титану, пероксид титану, супероксидний іон, озон, реакція окислення.

Стаття постуила до редакції 17.01.2009; прийнята до друку 15.03.2009.

Вступ

Гідратовані форми діоксиду титану, у порівнянні з безводними кристалічними поліморфними модифікаціями анатазом, рутилом та брукітом, є менш дослідженими щодо їх фізико-хімічних властивостей та функціональних можливостей.

За хімічним складом гідратовані форми діоксиду титану є протонованими політитанатними кислотами (скорочена назва Н-титанати). У науковій літературі їх ще називають гідроксидами, оксидгідроксидами титану.

Згідно даних авторів [1-6] у залежності від хімічної природи вихідного прекурсора, умов синтезу, можна одержати рентгеноаморфний або кристалічний Н-титанати.

Рентгеноаморфну форму Н-титанату одержують методом осадження із водних розчинів солей титану Ti(SO₄)₂; TiOSO₄; TiCl₄, змішуючи їх із лугом, та гідролізом органічних сполук титану Ti(OR)₄, де R – C₂H₅, C₃H₇, C₄H₉, [1,2].

Інший метод, що базується на лужній гідротермальній конверсії анатазного або рутильного TiO₂ дозволяє отримувати кристалічні модифікації Н-титанату у вигляді нанотрубок із бездоганною геометричною формою або пластинок [5].

Для заміщення іонів лужного металу в матеріалі на іони водню його витримують у розчині HNO₃ (рН=4) або HCl.

У зазначений спосіб отримують кристалічні протоновані політитанатні кислоти із загальною формулою H₂Ti_nO_{2n+1}, де n = 5; 6; 8.

Нанотрубочасті Н-титанати мають шарувату будову. У стінці нанотрубки може міститися від 2 до 10 атомних шарів.

Кристалічні форми Н-титанату є менш енергетично спроможними у порівнянні з рентгеноаморфними різновидами при їх використанні в якості електродного матеріалу літєвих джерел електричної енергії [2,7].

Нанотрубочасті Н-титанати володіють невеликою питомою поверхнею, а тому поступаються

рентгеноаморфним матеріалам щодо сорбції неорганічних речовин із водних розчинів [5,8].

У зв'язку з вищим ступенем гідроксильованості, більшою дисперсністю, рентгеноаморфні Н-титанати мають кращу перспективу щодо їх використання в якості селективного каталізатора окислення органічних речовин, сорбента для вилучення корисних або шкідливих мікрокомпонентів із великого об'єму розчину, наприклад, концентрування важких металів при очищенні питної води тощо.

Однак, відомі способи рідкофазного синтезу рентгеноаморфного Н-титанату забезпечують одержання переважно метатитанової кислоти H_2TiO_3 [1,2].

Зазначена речовина є оксигідроксидом $TiO(OH)_2$, у якому сусідні атоми титану з'єднані між собою містком $>Ti-O-Ti<$.

Технологічні умови одержання ортотитанової кислоти на даний час є нез'ясованими.

З метою одержання максимально гідроксильованого матеріалу, а саме H_4TiO_4 в якості гідролізуючого реагента для $TiCl_4$, ми вибрали концентровану соляну кислоту.

Раніше при дослідженні солянокислотного гідролізу тетрахлориду кремнію $SiCl_4$ ми виявили цікавий ефект, який полягав у тому, що десольватація молекул води і її участь в реакції гідролізу тетрахлориду кремнію супроводжується ендотермічним ефектом. Швидке заходження реакційного середовища уповільнює поліконденсаційні процеси і сприяє утворенню $Si(OH)_4$ [9,10].

Вибір соляної кислоти для гідролізу $TiCl_4$ пов'язаний з намаганням уповільнити швидкість конденсаційних процесів щодо швидкості реакції гідролізу $TiCl_4$.

Серед каталітичних систем при окисненні органічних речовин визначну роль відіграють пероксокомплекси на поверхні каталізатора.

В даний час практичне застосування знайшла система на основі титановмісних цеолітів і пероксиду водню у воднево-спиртовому середовищі, яка дозволяє ефективно гідроксильовати фенол і перетворювати його у гідрохінон і катехол, а також епоксидувати пропілен [11].

У редокс реакціях широко використовують фотокаталітичну активність TiO_2 . Практичне застосування знайшли плівкові каталізатори на основі TiO_2 , що працюють під дією ультрафіолетового (УФ) випромінювання [12-15]. При поглинанні каталізатором кванта електромагнітного випромінювання генерується пара – збуджений електрон \bar{e} у зоні провідності і дірка h^+ у валентній зоні TiO_2 [16].

Абсорбовані реакційним середовищем молекули кисню при зближенні із поверхнею каталізатора приєднують \bar{e} і перетворюються в супероксидний аніон – радикал $O_2^{\cdot-}$, а взаємодія дірки з молекулою води на поверхні TiO_2 приводить до утворення H^+ та OH^{\cdot} . Під дією OH^{\cdot} та $O_2^{\cdot-}$ здійснюється окислення і деструкція органічних речовин.

Фотокаталітична активність характерна також для окремих Н-титанатів. За даними [17], отримані гідротермальним методом нанолістові частинки $H_2Ti_2O_5 \cdot H_2O$ доповані Zn^{2+} , під дією м'якого ультрафіолетового випромінювання ефективно знебарвлюють метиленовий оранжевий, який обраний у якості органічного субстрату при моделюванні окислювальних реакцій.

Високу каталітичну активність щодо знебарвлення метиленового блакитного (МБ – $[(CH_3)_2NC_6H_3NSC_6H_3N(CH_3)_2]^+Cl^-$) у присутності H_2O_2 автори [18] виявили в гідратованому рентгеноаморфному TiO_2 (h- TiO_2). Його отримували суміщенням концентрованого водного розчину NH_3 і $TiCl_4$. Осаджений продукт відмивали дистильованою водою, сушили при температурі 105 °С протягом 2 годин. Висушений продукт містив ~ 5 мас.% кристалічного анатазу, а його питома поверхня, виміряна методом БЕТ, становила $237 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$. При нагріванні до температури 400 °С матеріал втрачав 14,2 мас.% води. Гідратованому продукту відповідала формула $TiO_2 \cdot 0,7H_2O$.

Характерно, що без УФ опромінення, при наявності H_2O_2 , h- TiO_2 знебарвлював МБ набагато ефективніше у порівнянні з пірогенним TiO_2 марки P25 фірми Degussa ($S_n = 51 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$). За фазовим складом P25 містить ~ 80% анатазу та 20% рутилу.

Дана інформація дозволяє передбачити, що рентгеноаморфні різновиди Н-титанату можуть володіти високою каталітичною активністю щодо окислення органічних речовин H_2O_2 .

Отже, в даній роботі ставилась мета одержати ортотитанову кислоту, H_4TiO_4 і дослідити її каталітичну активність щодо знебарвлення водного розчину МБ пероксидом водню.

I. Одержання дослідних зразків та методи їх дослідження

Вихідним прекурсором для одержання дослідних зразків Н-титанатів служив тетрахлорид титану $TiCl_4$ із вмістом 99,9 мас. % основної речовини (придбаний у фірми Merck). Гідролізуючим реагентом і одночасно реакційним середовищем була вода або концентрована соляна кислота із вмістом 36 % HCl .

Дослідні зразки Н-титанатів одержували рідкофазним методом шляхом по-краплинного введення $TiCl_4$ у соляну кислоту або дистильовану воду. 100 мл $TiCl_4$ суміщали з 50 мл гідролізуючого реагента.

Охолодження реакційного середовища під час гідролізу $TiCl_4$ і розкислення продуктів реакції здійснювали з допомогою водяної бані. Температуру води ~ -10 ÷ 0 °С у бані підтримували за допомогою льоду та за рахунок ендотермічного ефекту при розчиненні у ній $NaCl$.

Загідролізований продукт розбавляли дистильованою водою до густини $167 \text{ г} \cdot \text{дм}^{-3}$.

Розкислення загідролізованого продукту здійснювали кристалічним $NaHCO_3$ та водним

розчином $NaOH$.

Замішування порошкового $NaHCO_3$ у реакційне середовище при одержанні зразка 1 дозволяє підняти рН середовища із -3,5 до 5 + 6 без різкого зростання температури.

Осаджений гелевидний продукт відмивали дистильованою водою до відсутності у промивних водах $NaCl$.

Відмитий і відділений від води продукт висушували при температурі 18-24 °С у ексикаторі, в якому частина об'єму була заповнена попередньо дегідратованим силікагелем.

Технологічні умови одержання дослідних зразків показані в таблиці 1.

Інфрачервоні спектри (ІЧ спектри) Н-титанатів записували з допомогою Фур'є-спектрометра Thermo Nicolet. Для цього наважку зразка (4 мг) змішували з KBr у співвідношенні 1:100, подрібнювали у вібраційному млині 10 хвилин. Із приготовленої суміші пресуванням формували прозору пластинку розміром $20 \times 5 \text{ мм}^2$.

Морфологію ксерогелевидних наночастинок Н-титанату вивчали з допомогою трансмісійного електронного мікроскопа (ТЕМ), прилад JEM-100 CX II та растрового електронного мікроскопа (SEM), прилади JSM 6700F, і JSM 6490LV/HV фірми JEOL. Прискорююча напруга при роботі ТЕМ складала 100 кВ, а SEM – 10-30 кВ відповідно.

Рентгенофазовий аналіз (РФА) досліджуваних матеріалів проводили з використанням дифрактометра ДРОН-4-0,7 у випромінюванні мідного аноду. Фокусування рентгенівських променів здійснювалось за схемою Брега-Брентано.

Усереднений за об'ємом розмір областей когерентного розсіювання рентгенівського випромінювання (ОКР) дослідних зразків у напрямку, перпендикулярному до групи площин із індексами (hkl), визначали за рівнянням Шеррера [19]:

$$\langle d \rangle = \frac{0,9\lambda}{\beta_s \cos \theta}, \quad \text{де } \beta_s - \text{інтегральна ширина}$$

дифракційного рефлексу, уширення якого зумовлене впливом дисперсності зразка; λ – довжина хвилі рентгенівського випромінювання; θ – кут між дифрагованим і падаючим променями.

Термічну дегідратацію дослідних зразків вивчали методом дериватографії (дериватограф Q-1500D, фірма «МОМ», Угорщина) при швидкості нагріву $10 \text{ град} \cdot \text{хв}^{-1}$.

Питоми поверхню (S_n) синтезованих порошків вимірювали методом адсорбції аргону з потоку аргон-гелієвої суміші при температурі 77,2 К, використовуючи для обліку об'єму адсорбованого газу хроматограф. Похибка вимірів не перевищувала 6 %.

Прожарювання дослідних зразків ортотитанової кислоти здійснювали в електричній муфельній печі SNOL 7,2 / 1100. Жаростійкими контейнерами при відпалі порошкоподібного H_4TiO_4 служили пробірки, виготовлені з кварцового скла. Тривалість відпалу порошкового матеріалу становила 1 годину.

Спектри електронного парамагнітного резонансу (спектри ЕПР) в матеріалах реєстрували з допомогою приладу ELEXSYS 15/22.5 (Bruker). Частота джерела надвисокої частоти (НВЧ) у спектрометрі становила 9,857 ГГц. Модуляція магнітного поля здійснювалася з частотою 100 кГц.

Для графічного представлення експериментальних результатів використовували програму «Pest WinSim» на основі алгоритму оптимізації LMB1 [20]. При розрахунках використовували лоренцівську форму резонансних ліній.

Знебарвлення водного розчину МБ визначали з допомогою спектрофотометра SPECOL 211 (довжина хвилі 656 нм).

20 мл 10^{-4} М розчину МБ містив 10 мг Н-титанату та 0,4 мл одномолярного розчину H_2O_2 . Знебарвлення дисперсій здійснювали при їх перемішуванні з допомогою шейкера. Перед вимірюванням оптичної густини частинки Н-титанату в дисперсії осаджували шляхом центрифугування.

II. Результати та їх обговорення

Під час солянокислотного гідролізу $TiCl_4$ не спостерігається зменшення швидкості реакції в порівнянні з водним гідролізом тетрахлориду титану.

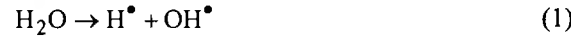
Гідроліз $TiCl_4$ і газовиділення HCl здійснюється зразу ж після суміщення тетрахлориду титану із солянокислотним середовищем. При цьому не реєструється зменшення температури реакційного середовища.

Оскільки утворення OH груп та атомарного водню здійснюється без десольватизації молекул води в солянокислотному реакційному середовищі, можна дійти висновку, що зазначені компоненти утворюються у результаті гомолітичного розриву

Таблиця 1
Умови синтезу дослідних зразків.

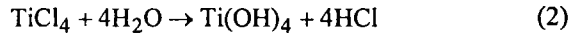
№ зразка	Титановмісний прекурсор	Реакційне середовище	Температура середовища при гідролізі, °С	рН середовища	Розкислювач	Температура середовища при розкисненні, °С
1	$TiCl_4$	Соляна кислота	-7 ÷ 15	-3,5	$NaHCO_3$	20 ÷ 30
2	$TiCl_4$	Соляна кислота	-7 ÷ 15	-3,5	$NaOH$	30 ÷ 50
3	$TiCl_4$	Вода	20 ÷ 50	-0,9	$NaOH$	40 ÷ 60

зв'язку в молекулі води:



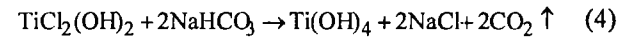
Роль каталізатора у даному процесі виконує тетрахлорид титану.

Характерно, що в результаті солянокислотного гідролізу тільки 70 % молекул TiCl_4 перетворюється в $\text{Ti}(\text{OH})_4$ (реакція 2), а решта 30% молекул утворюють гідроксидхлорид $\text{TiCl}_2(\text{OH})_2$ (реакція 3):

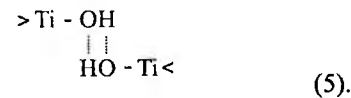


Молекули ортотитанової кислоти $\text{Ti}(\text{OH})_4$ або H_4TiO_4 у солянокислотному середовищі не взаємодіють між собою і не утворюють Ti-O-Ti зв'язків.

При розкисленні продуктів реакції содою завершується гідроліз гідроксидхлориду титану



і відбувається конденсація $\text{Ti}(\text{OH})_4$. Причому міжмолекулярне зрощення при формуванні рентгеноаморфних твердих наночастинок відбувається за рахунок водневих зв'язків між атомами кисню та атомами водню сусідніх гідроксильних груп



На рисунку 1 показаний ІЧ спектр продуктів реакції 2, 3 у реакційному середовищі.

ІЧ спектральні дослідження титановмісних продуктів реакцій 2, 3 вказують, що крім гідролізу TiCl_4 у реакційному середовищі здійснюється перебіг побічних реакцій, пов'язаних із утворенням супероксидного аніон-радикала O_2^- .

Співставлення наявних у спектрі частот смуг поглинання із частотами коливань мод кисеньвмісних молекул вказує на те, що інтенсивна смуга з максимумом при 882 cm^{-1} належить коливанням подвійного зв'язку між атомами кисню у молекулі H_2O_2 [21].

Смугу при 1629 cm^{-1} ми приписуємо деформаційним коливанням O-H зв'язку у молекулах $\text{Ti}(\text{OH})_4$, а смугу при 1609 cm^{-1} відповідно коливан

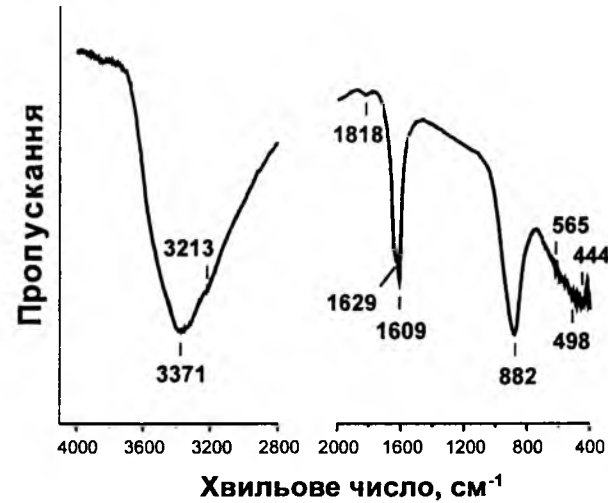


Рис. 1. ІЧ спектр продуктів реакцій 2,3 у реакційному середовищі.

ням воднево-кисневого зв'язку в молекулах води реакційного середовища.

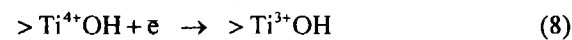
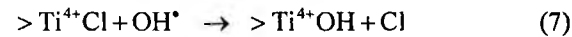
Валентні коливання O-H зв'язку молекул води реакційного середовища проявляються у спектрі широкою й інтенсивною смугою з максимумом при 3371 cm^{-1} . Максимум коливань вказаного зв'язку у молекулах чистої води реєструється при $3755-3610 \text{ cm}^{-1}$ [22].

Деформаційним коливанням зв'язку Ti-O у мономерних молекулах $\text{Ti}(\text{OH})_4$ належать смуги при 444 cm^{-1} та 565 cm^{-1} .

Інша смуга із максимумом при 498 cm^{-1} пов'язана з коливаннями зв'язку Ti-Cl [21].

З'ясуємо причини утворення значної концентрації пероксиду водню у реакційному середовищі.

Наявність в солянокислотному середовищі радикалів H^\bullet та OH^\bullet , утворених в результаті гомолітичного розриву зв'язків у молекулах H_2O , приводить до перебігу наступних реакцій:



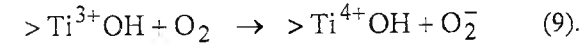
Залучення атомами титану молекул $\text{Ti}(\text{OH})_4$ на свою орбіту електронів із реакційного середовища зменшує їх електровалентність з 4 до 3.

Таблиця 2

Фізико-хімічні характеристики дослідних зразків.

№ зразка	Питома поверхня, $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	Насипна густина, $\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$	Втрата води при нагріванні до $600 \text{ }^\circ\text{C}$, мас. %	Наявність кристалічної фази, мас. %	Узагальнена формула матеріалу
1	310	135	35,3	-	H_4TiO_4
2	260	167	19,1	-	H_2TiO_3
3	320	189	15,4	~2	$\text{TiO}_2 \cdot 0,8\text{H}_2\text{O}$

Абсорбовані середовищем із атмосфери молекули кисню перетворюються у супероксид-іони:



Наявність супероксид-іонів O_2^- спричинює утворення пероксиду водню:



Фізико-хімічні характеристики дослідних зразків приведені у таблиці 2.

Хімічна природа гідролізуючого реагента, температура реакційного середовища, спосіб розкислення загідролізованого продукту впливають на ступінь гідроксильованості матеріалу, його питому поверхню та морфологію частинок.

Після висушування дослідні зразки мали різну насипну густина. Із зменшенням ступеня гідроксильованості рихлість матеріалу знижується.

Частинки ортотитанової кислоти та інші синтезовані матеріали є рентгеноаморфними (рис. 2).

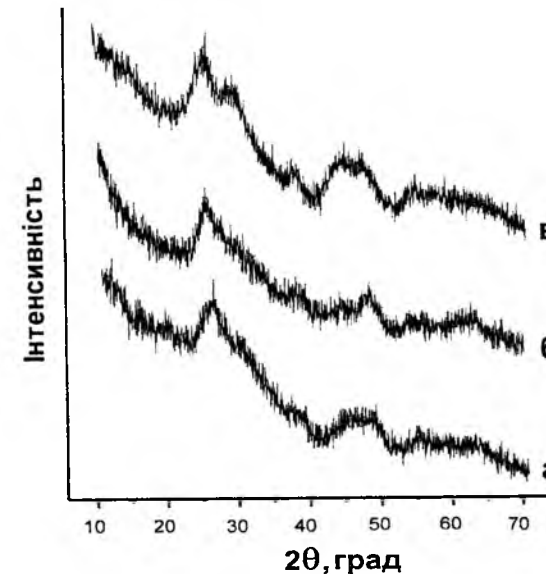


Рис. 2. Рентгенограми дослідних зразків 1(а), 2(б) та 3(в).

Фотографії частинок H_4TiO_4 показані на рисунку 3. На фотографіях, одержаних з допомогою растрового та трансмісійного електронного мікроскопів, можна побачити зернисті частинки розміром $100-200 \text{ nm}$, які сформовані із первинних частинок $3-5 \text{ nm}$ (рис. 3 (а,б)). У свою чергу скоагульовані зерна утворюють ксерогелевидні частинки $5-250 \text{ mkm}$ (рис. 3 (в,г)).

Нагрівання частинок ортотитанової кислоти супроводжується дегідратацією матеріалу. На гравіметричній залежності втрата маси (крива 1, рис. 4) в результаті вилучення води здійснюється в інтервалі температур $30-480 \text{ }^\circ\text{C}$. Максимальна швидкість дегідратації реєструється при температурі $125 \text{ }^\circ\text{C}$ (крива 2, рис. 4).

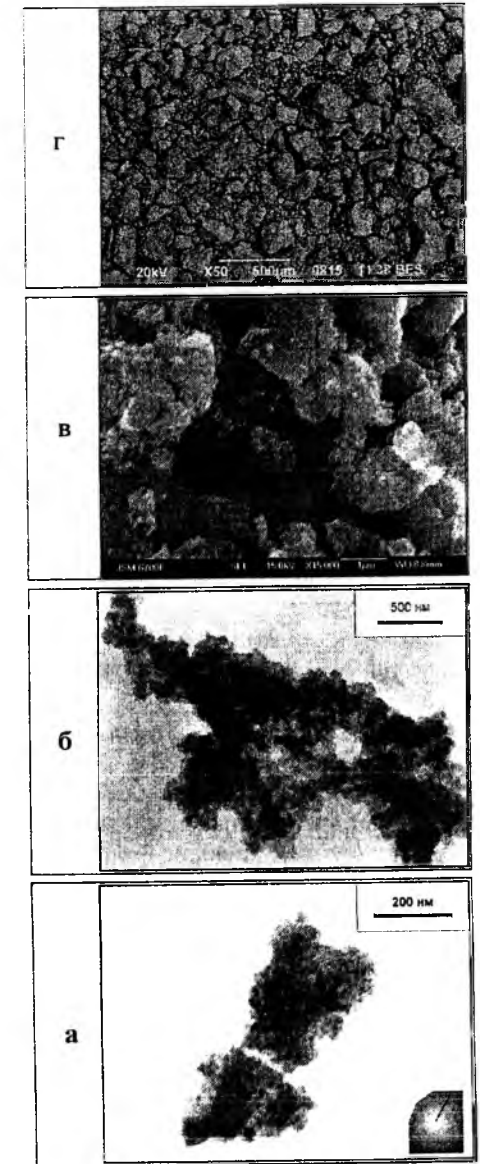


Рис. 3. Зображення частинок H_4TiO_4 . У нижньому правому куті фотографії (а) показана електронорама матеріалу.

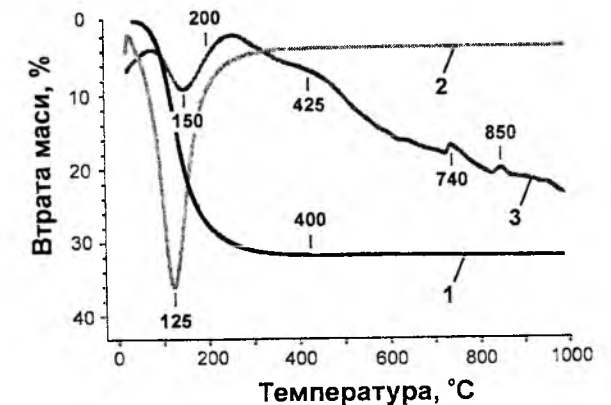
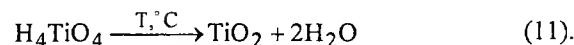


Рис. 4. Термогравіметрична (1), диференціально-термогравіметрична (2) та диференціально-термічна залежності (3) одержані в результаті дериватографічного аналізу H_4TiO_4 .

На кривій диференціально-термічного аналізу (крива 3, рис. 4) екзотермічний ефект у температурному інтервалі 200÷425 °С обумовлений структурною перебудовою матеріалу, а саме утворенням містків >Ti-O-Ti< між сусідніми атомами титану та зміною тетраедричного оточення атомів титану щодо атомів кисню на октаедричне оточення, яке характерне для всіх кристалічних модифікацій TiO₂.

Дегідратація H₄TiO₄ приводить до утворення діоксиду титану



Кристалізація TiO₂ на диференціально-термічній залежності проявляється двома незначними екзотермічними ефектами з максимумами при температурі 740 та 850 °С.

Ізотермічний нагрів H₄TiO₄ при температурах 200, 400 та 600 °С протягом 1 години дозволяє більш детально з'ясувати особливості кристалізації TiO₂.

На рентгенограмах зразка 1, прожареного при температурі 200 та 400 °С, реєструється кристалічна фаза анатазу.

Прожарювання матеріалу при 600 °С сприяє утворенню анатазу та брукіту.

Ми з'ясували, що розміри ОКР анатазної фази у зразках, прожарених при температурі 200, 400 та 600 °С, становлять відповідно 3÷5, 6÷10 та 5÷10 нм.

У таблиці 3 приведені структурні характеристики кристалічних фаз, що утворюються під час прожарювання H₄TiO₄ при різних температурах.

На рисунку 5 представлені ІЧ-спектри дослідних зразків 1-3.

Смуги поглинання в спектрах зразків 1-3 у довгохвильовій області, а саме з максимумами при 500-531 см⁻¹ та 669-752 см⁻¹, пов'язані з деформаційними коливаннями зв'язку Ti-O в Н-титанатах та гідратованому TiO₂ [22-24].

У спектрах дослідних зразків поглинання при 875-885 см⁻¹ та 1384-1397 см⁻¹ належить коливанням зв'язку O-O в адсорбованих молекулах H₂O₂, а смуги у інтервалі 1300-1000 см⁻¹ з максимумом при 1026 см⁻¹ спричинені коливаннями зазначеного зв'язку в адсорбованих молекулах озону [25].

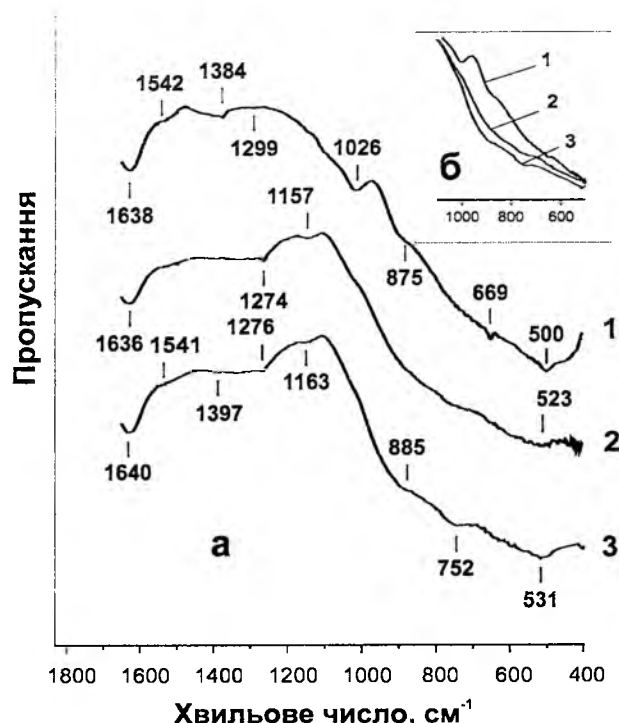


Рис. 5. ІЧ спектри дослідних зразків 1(1), 2(2) та 3(3): а – несуміщені; б – суміщені.

Смуги із максимумом при 1638-1640 см⁻¹ обумовлені деформаційними коливаннями ОН груп у досліджуваних матеріалах, а смугу при 1541-1542 см⁻¹ ми пов'язуємо з коливаннями ОН груп у молекулах H₂O₂.

Суміщення ІЧ спектрів зразків 1-3 (рис. 5,б) ілюструє зсув спектру поглинання в діапазоні 400-1100 см⁻¹ у короткохвильову область. Цей зсув пов'язаний із структурними змінами в матеріалах, а саме зменшенням довжини зв'язку Ti-O в результаті їх дегідратації.

Наявність у синтезованих матеріалах атомів та адсорбованих молекул, що містять неспарені електрони, повинна проявитися вибіркоким резонансним поглинанням електромагнітного випромінювання при їх дослідженні методом ЕПР.

Таблиця 3

Структурні характеристики матеріалу	Температура прожарювання ортотитанової кислоти, °С		
	200	400	600
Фазовий склад матеріалу та їх об'ємний вміст, %	Анатаз - 100	Анатаз - 100	Анатаз - 96 Брукіт - 4
Параметри комірки фаз, Å			
Анатаз	a=3,7921 c=9,5311	a=3,78946 c=9,47858	a*=3,78926 c*=9,4737
Брукіт	-	-	a=5,500 b=9,305 c=5,042
Похибка вимірювання	Δa=±0,0075 Δc=±0,0075	Δa=±0,00068 Δc=±0,00179	Δa*=±0,00084 Δc*=±0,0021

Даний метод широко використовується для вивчення хімічного оточення неспарених електронів у парамагнітній речовині [12-14].

На рисунку 6 представлені спектри ЕПР дослідних зразків 1-3. Явище ЕПР в дослідних матеріалах вивчали при температурі 20 °С.

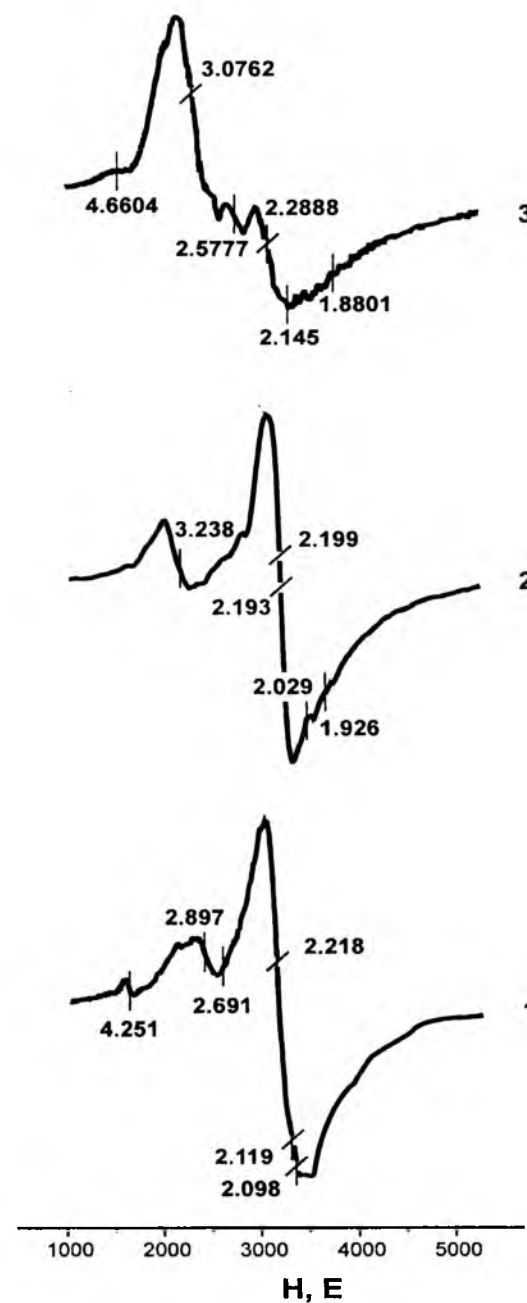


Рис. 6. Спектри ЕПР досліджуваних зразків 1(1), 2(2) та 3(3).

Значення g-фактора, напруженість магнітного поля (H), при якій зареєстроване резонансне поглинання та інтенсивність парціальної компоненти (I) в спектрах ЕПР досліджуваних матеріалів приведені в таблиці 4.

Аналіз приведених в таблиці параметрів дозволяє виявити, що найбільшу інтенсивність у спектрах ЕПР дослідних зразків 1-3 мають відповідно парціальні

компоненти з g=2,119 (I=56,6 %); g=2,199 (I=48,5 %) та g=4,238 (I=48,5 %).

Поглинання із g=2.029÷2.098 ми приписуємо неспареному електрону хемосорбованого іона O₂⁻, а з g=2.119÷2.218 – O₃⁻. Сигналу з g=1.926 у спектрі зразка 2 відповідає неспарений електрон у атомі Ti³⁺ [13].

Значна доля резонансного поглинання в спектрах зразків 1 та 3 відповідає g=2.406÷2,691. Підвищену рухливість електронів із вказаним g-фактором, ймовірно, демонструють адсорбовані радикали O₂H[•].

Резонансні поглинання з g=3.238÷4,238 належать колективізованим електронам в рідкій фазі адсорбованого електроліту.

Вивчення процесу знебарвлення розчину МБ пероксидом водню показало, що деструкція барвника здійснюється тільки при наявності у розчині каталізатора (досліджуваного матеріалу).

Таблиця 4

Параметри спектрів ЕПР дослідних зразків

№ поглинання	Зразок 1		
	g	H, E	I, %
1	2,098	3361	0,9
2	2,119	3327	56,6
3	2,218	3179	13,7
4	2,691	2620	27,1
5	2,897	2434	1,6
6	4,251	1659	0,1
Зразок 2			
1	1,926	3661	1,0
2	2,029	3474	1,1
3	2,193	3215	15,7
4	2,199	3207	48,5
5	3,238	2178	33,7
Зразок 3			
1	2,126	3317	3,3
2	2,201	3204	3,5
3	2,295	3072	1,0
4	2,406	2931	33,5
5	2,684	2627	10,1
6	4,088	1725	0,1
7	4,238	1664	48,5

Дослідні зразки виявили різну каталітичну активність, що зумовлено у першу чергу хімічною природою активних центрів на поверхні наночастинок, а також морфологією матеріалу.

Реакція знебарвлення МБ виявилася першого порядку. Тому для розрахунку константи її швидкості (K) і концентрації реагуючої речовини у будь-який момент часу (t) використовували рівняння

$$K = \frac{1}{t} \ln \frac{C}{C_0} \quad (12)$$

$$C = C_0 \exp(-Kt) \quad (13)$$

де C_0 – початкова концентрація МБ в розчині; C – концентрація у момент часу t .

Час напіврозпаду МБ ($t_{1/2}$), при якому $C = 0,5C_0$ визначали за формулою

$$t_{1/2} = \frac{1}{K} \ln \frac{C}{0,5C_0} = \frac{\ln 2}{2} = \frac{0,693}{K} \quad (14)$$

Графічні залежності $\ln C/C_0$ від часу знебарвлення МБ у результаті каталітичної дії зразків 1-3 показані на рисунку 7, а кінетичні параметри перебігу реакцій представлені в таблиці 5.

Отже, серед досліджуваних матеріалів найбільшу каталітичну активність щодо знебарвлення МБ за участю H_2O_2 проявляє ортотитанова кислота. Час напіврозкладу барвника метатитановою кислотою щодо часу напіврозкладу ортотитанової кислоти зростає у 2,3 рази, а час напіврозкладу за участю гідратованого TiO_2 – у 5,4 рази.

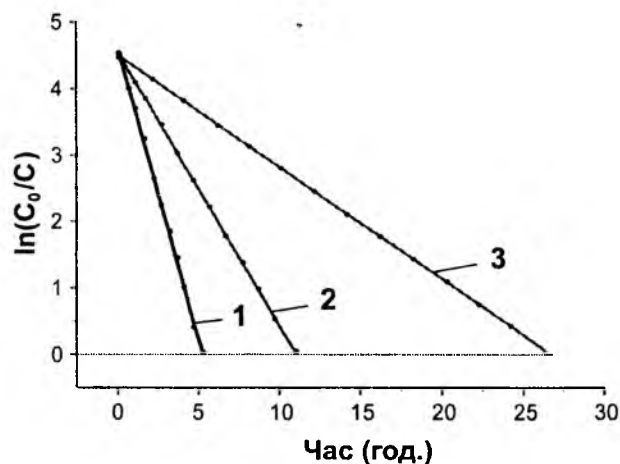


Рис. 7. Кінетика знебарвлення МБ пероксидом водню за участю дослідних зразків 1(1), 2(2) та 3(3).

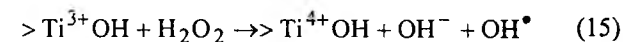
Таблиця 5

Кінетичні характеристики реакції знебарвлення

Найменування каталізатора	$K, \text{хв}^{-1}$	$t_{1/2}, \text{хв}$	Похибка вимірювання, %
Зразок 1	0,016	43	16
Зразок 2	0,007	99	6
Зразок 3	0,003	231	5

Під час знебарвлення МБ дослідні зразки 1-3 активно сорбують H_2O_2 і при цьому набувають яскраво-жовтого кольору.

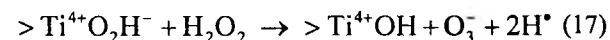
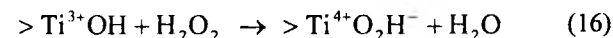
Автори [18] вважають, що знебарвлення МБ в присутності пероксиду водню здійснюється OH^\bullet групами, які утворюються у результаті реакції



Однак, окислення МБ може відбуватися більш ефективно за участю молекул озону. У

адсорбованому вигляді вони реєструються в ІЧ спектрах досліджуваних матеріалів.

Утворення озону здійснюється внаслідок перебігу наступних реакцій



При цьому конверсія атомарного водню в катіон за рівнянням (6) сприяє утворенню вільного електрону для поновлення на поверхні титановмісного каталізатора реакційних центрів $>Ti^{3+}OH$.

Висновки

Використання в якості гідролізуючого реагенту $TiCl_4$ соляної кислоти та розкислення загідролізованого продукту кристалічним $NaHCO_3$ дозволяє сформувати структуру ортотитанової кислоти без утворення $>Ti-O-Ti<$ зв'язків.

Зрощення мономерних молекул $Ti(OH)_4$ здійснюється за рахунок утворення між атомами кисню та атомами водню сусідніх OH груп водневого зв'язку.

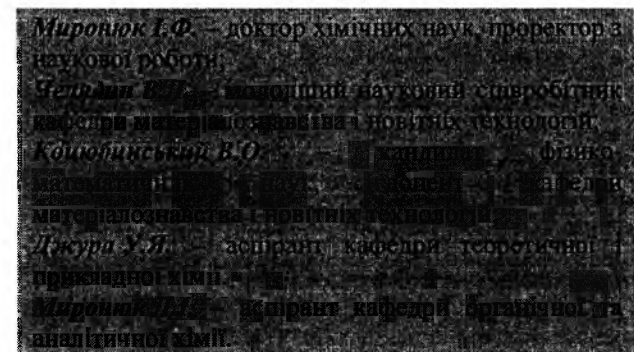
У процесі солянокислотного гідролізу $TiCl_4$ відбуваються побічні реакції за участю супероксидного іона O_2^- , які приводять до утворення в реакційному середовищі H_2O_2 .

З'ясовано, що гідроліз $TiCl_4$ здійснюється групами, які утворюються в результаті гомолітичного розриву зв'язку у молекулах H_2O .

Ортотитанова кислота є ефективним каталізатором окислення органічних речовин за участю H_2O_2 .

Встановлено, що знебарвлення розчину метиленового блакитного в присутності H_2O_2 здійснюється аніонами озону O_3^- . Їх утворення відбувається за участю реакційних центрів $>Ti^{3+}OH$ поверхні наночастинок H_4TiO_4 .

Дисперсії ортотитанової кислоти у водному розчині H_2O_2 можуть знайти використання в медицині для знезараження гнійних ран, хірургічного інструменту, в технологічних процесах очищення питної води та, наприклад, при хіміко-механічному поліруванні поверхні напівпровідникових монокристалів.



- [1] Я.Г. Горощенко. *Хімія титана*. Наук. Думка, К. 416 с. (1970).
- [2] І.Ф. Миронюк, В.Л. Челядин, Р.В. Ільницький, В.О. Кошобинський, У.Я. Джура. Синтез, будова та електрохімічні властивості рентгеноаморфного H_2TiO_3 // *Фізика і хімія твердого тіла*, **9**(1), сс. 36-50 (2008).
- [3] Y.Q. Wang, G.Q. Hu, X.F. Duan, H.L. Sun, Q.K. Xue. Microstructure and formation mechanism of titanium dioxide nanotubes // *Chemical Physics Letters*, **365**, pp. 427-431 (2002).
- [4] W. Wang, O.K. Varghese, M. Paulose, C.A. Grimes. A study on the growth and structure of titania nanotubes // *Journal of materials research*, **19**, pp. 417-422 (2004).
- [5] D.V. Bavykin, J.M. Friedrich, F.C. Walsh. Protonated titanates and TiO_2 nanostructured materials: Synthesis, Properties, and Applications // *Adv. Mater.*, **18**, pp. 2807-2824 (2006).
- [6] R. Ma, T. Sasaki, Y. Bando. Alkali metal cation intercalation properties of titanate nanotubes // *Chem. Commun.*, **5**, pp. 948 (2005).
- [7] A. Thorne, A. Kruth, D. Tunstall, J.T.S. Irvine, W. Zhou. Formation, structure, and stability of titanate nanotubes and their proton conductivity // *Journal of physical chemistry B*, **109**, pp. 5439-5444 (2005).
- [8] С.И. Печенюк. Современное состояние исследований сорбции неорганических соединений из водных растворов оксигидроксидами // *Успехи химии*, **61**(4), сс.711-733 (1992).
- [9] І.Ф. Миронюк. Особливості солянокислотного гідролізу тетраглідриду кремнію // *Укр.хім.журн.*, **66**(3), сс. 19-22 (2000).
- [10] І.Ф. Миронюк. Хімічні перетворення в системі $SiCl_4-H_2O$ при стехіометричному співвідношенні компонентів // *Укр.хім.журн.*, **66**(7), сс. 17-20 (2000).
- [11] Е.П. Талзи. Ключевые интермедиаты селективного окисления // *Соросовский образовательный журнал*, **6**(7), сс. 35-41 (2000).
- [12] D. Srinivas, P. Manikandan, S.C. Laha, R. Kumar, P. Ratnasamy. Reactive oxo-titanium species in titanosilicate molecular sieves: EPR investigations and structure-activity correlations // *Journal of Catalysis*, **217**, pp. 160-171 (2003).
- [13] C. Canevali, F. Morazzoni, R. Scotti, I.R. Bellobono, M. Giusti, M. Sommariva, M. D'Arienzo, A. Testino, A. Musinu, C. Cannas. Nanocrystalline TiO_2 with Enhanced Photoinduced Charge Separation as Catalyst for the Phenol Degradation // *International Journal of Photoenergy*, **2006**, p. 90809 (2006).
- [14] M.J. Coronado, J. Maira, J.C. Conesa, K.L. Yeung, V. Augugliaro, J. Soria. EPR Study of the Surface Characteristics of Nanostructured TiO_2 under UV Irradiation // *Langmuir*, **17**, pp. 5368-5374 (2001).
- [15] V.M. Gun'ko, J.P. Blitz, V.I. Zarko, V.V. Turova, E.M. Pakhlov, O.I. Oranska, E.V. Goncharuk, Y.I. Gornikov, V.S. Sergeev, T.V. Kulik, B.B. Palyanytsya and R.K. Samala. Structural and adsorption characteristics and catalytic activity of titania and titania-containing nanomaterials // *Journal of Colloid and Interface Science*, **330**(1), pp. 125-137 (2009).
- [16] Е.В. Гончарук, В.Н. Мищенко, В.И. Зарко, В.М. Гунько. Влияние состава и строения титанокремнеземов на их фотокаталитическую активность в реакции деструкции метиленового голубого // *Теорет. и эксперим. химия*, **42**(1), сс. 23-28 (2006).
- [17] ZhiQiang Song, HaiYan Xu, KunWei Li, Hao Wang, and Hui Yan. Hydrothermal synthesis and photocatalytic properties of titanium acid $H_2Ti_2O_5 \cdot H_2O$ nanosheets // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **239**(1-2), pp. 87-91 (2005).
- [18] C. Random, S. Wongnawa, P. Boonsin. Bleaching of Methylene Blue by Hydrated Titanium Dioxide // *ScienceAsia*, **30**, pp. 149-156 (2004).
- [19] D.R. Duling. Simulation of Multiple Isotropic Spin Trap EPR Spectra // *Journal of Magnetic Resonance, Series B*, **104**, pp. 105-110 (1994).
- [20] Н. Р. Klug and L. E. Alexander. *X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials*. 2nd Ed., Wiley, New York, 966p. (1954).
- [21] *Молекулярные постоянные неорганических соединений* // Под ред. докт.хим.наук Краснова К.С. – Л.Химия, 448с. (1979).
- [22] Г.В. Юхневич. *Инфракрасная спектроскопия воды*. Наука, М. 207с. (1973).
- [23] A.J. Maira, J.M. Coronado, V. Augugliaro, K.L. Yeung, J.C. Conesa, and J. Soria. Fourier transform infrared study of the performance of nanostructured TiO_2 particles for the photocatalytic oxidation of gaseous toluene // *Journal of Catalysis*, **202**, pp. 413-420 (2001).
- [24] G. Busca, G. Ramis, J.M. Gallardo Amores, V.S. Escribano, P. Piagglo. FT Raman FTIR studies of titanias and metatitanate powders // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **90**(20), pp. 3181-3190 (1994).
- [25] Weijun Zheng, David Jewitt, and Ralf I. Kaiser. Formation of Hydrogen, Oxygen, and Hydrogen Peroxide in Electron Irradiated Crystalline Water Ice // *The Astrophysical Journal*, **639**, pp. 534-548 (2006).

Preparation of Orthotitanic Acid and Analysis of Its Catalytic Properties

*Precarpathian National University named after V. Stefanyk, 57, Shevchenko Vul., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine
e-mail: myrif@rambler.ru, phone: +(0342) 59-60-29*

This work determines the technological aspects of liquid-phase synthesis of orthotitanic acid (H_4TiO_4). Using $TiCl_4$ as feedstock, the hydrolysis of precursor was performed with muriatic acid, and the deoxidization of hydrolyzed reaction products was performed with crystalline $NaHCO_3$. It has been proved that in such a way, the structure of orthotitanic acid is formed as a result of accretion of monomeric $Ti(OH)_4$ molecules due to formation of hydrogen connection between the oxygen atoms and hydrogen atoms of adjacent OH groups.

Xerogel-type particles of acid are X-ray-amorphous, and its specific surface makes $\sim 320 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

It is discovered that in the process of muriatic hydrolysis of $TiCl_4$ there are side reactions with the participation of superoxide ion O_2^- , which result in the formation of H_2O in the reactionary environment.

It is shown that the hydrolysis of $TiCl_4$ is performed with OH^\bullet groups, which are formed as a result of homolytic release in the molecules of H_2O .

It is found out that H_4TiO_4 is the effective catalyst of organic matters oxidization.

The application of the EPR method and IR spectroscopy made it possible to discover that discolouring of blue methylene solution in the presence of H_2O_2 is performed by ozone molecules, which are formed with the participation of reactionary centers $>Ti^{3+}OH$ of H_4TiO_4 nanoparticles surface.

Orthotitanic acid dispersions in water solution of H_2O_2 can be used in medicine for disinfection of septic wounds, surgical armaments, in technological processes of drinking water treatment.

Keywords: orthotitanic acid, protonic titanate, titanium dioxide, titanium tetrachloride, titanium peroxide, superoxide ion, ozone, reaction of oxidization.

Ю.А. Шафорост¹, С.А. Неділько², О.Г. Зенькович², М.А. Зеленько²
Заміщення в ВТНП-системах $Ln_{1-x}Ln'_xBa_2Cu_3O_{7\pm\delta}$
(Ln, Ln'=Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu)

¹Черкаський національний університет ім.Б.Хмельницького, хімічний факультет,
18031, м. Черкаси, бульв. Шевченка, 81, e-mail: ZdorYulia@ukr.net

²Київський національний університет імені Тараса Шевченка, хімічний факультет,
01033, м. Київ, вул. Володимирська, 60, e-mail: nedilko@univ.kiv.ua

Твердофазним методом синтезовано керамічні матеріали складу $Ln_{1-x}Ln'_xBa_2Cu_3O_{7\pm\delta}$ (Ln, Ln'=Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu). Досліджено процеси утворення високотемпературних надпровідних сполук складу $LnBa_2Cu_3O_7$, встановлено вплив заміщення на температуру переходу в надпровідний стан для системи $Ln_{1-x}Ln'_xBa_2Cu_3O_{7\pm\delta}$ (Ln, Ln'=Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu).

Ключові слова: високотемпературна надпровідність, рідкісноземельні елементи, тверді розчини, критична температура.

Стаття постуила до редакції 02.10.2008; прийнята до друку 15.03.2009.

Вступ

Интерес до вивчення ВТНП сполук викликаний тим, що вони вже знайшли застосування в мікроелектроніці, медицині, при створенні ефективних систем виробництва, накопичення та передачі електроенергії. ВТНП сполуки складу $YBa_2Cu_3O_{7\pm\delta}$ (Y123) з критичною температурою $T_c \approx 92 \text{ K}$ у вигляді плівок знайшли своє практичне застосування при виготовленні сквідів, балотометрів та різноманітних НВЧ приладів [1]. На основі Y123 створена надпровідна піна, яка може стати основою для практично ідеальних обмежувачів небезпечних струмів в електроенергетиці [2].

Однією з проблем, що привертає увагу дослідників - оптимізація умов синтезу та фізико-хімічних властивостей надпровідних сполук. Встановлення впливу заміщення Ln/Ln' в сполуках типу Ln-123 є актуально, перш за все, для розуміння властивостей цих сполук та оптимізації їх надпровідних та фізико-хімічних параметрів, важливих з точки зору практичного застосування ВТНП матеріалів. Тверді розчини типу $Ln_{1-x}Ln'_xBa_2Cu_3O_y$, $LnBa_2Cu_3O_7$ (Ln123), де Ln = Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu є структурними аналогами ВТНП-купрату $YBa_2Cu_3O_{7\pm\delta}$ (Y123) [3].

Одержання полікристалічної кераміки Ln123 вимагає детального знання фазових рівноваг типу склад-температура-парціальний тиск кисню в системах Ln-Ba-Cu-O. Особливий інтерес викликає киснева стехіометрія в матеріалах на основі

надпровідної кераміки складу Ln123 [4]. Саме вміст, тип та ступінь впорядкованості атомів кисню в кристалічній ґратці суттєво впливають на електрофізичні і структурні властивості цих складних оксидів [5]. Киснева стехіометрія ж визначається температурою, парціальним тиском кисню, а також часом термічної обробки, ступінем заміщення x, тобто зміна цих параметрів дає змогу контролювати вміст кисню в широких межах. Встановлення впливу заміщення Ln/Ln' в сполуках типу Ln-123 є актуально, перш за все, для розуміння властивостей цих сполук та оптимізації їх надпровідних та фізико-хімічних параметрів, важливих з точки зору практичного застосування ВТНП матеріалів.

Тому дослідження процесу утворення ВТНП сполук складу $LnBa_2Cu_3O_7$, встановлення впливу Ln/Ln' та кисневої стехіометрії на температуру переходу в надпровідний стан дозволять одержати нові дані, необхідні не тільки для розуміння природи та механізму високотемпературної надпровідності, а також для визначення методів покращення фізико-хімічних властивостей надпровідних сполук.

I. Об'єкт та мета дослідження

В роботі досліджено властивості та структуру ВТНП-матеріалів складу $LnBa_2Cu_3O_7$ та $Ln_{1-x}Ln'_xBa_2Cu_3O_y$ ($1 \geq x \geq 0$), де Ln, Ln' = Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu. Синтез зразків проводили за керамічною технологією [6]. Усі

Таблиця
Параметри елементарної комірки кристалічної ґратки для сполук у системі $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, $\text{Ln}_{1-x}\text{Ln}'_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ($\text{Ln}, \text{Ln}' = \text{Y}, \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$)

Склад	Параметри кристалічних ґраток			
	a, нм	b, нм	c, нм	ΔV , нм ³
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	3,835(5)	3,896(6)	11,682(2)	173,7(2)
$\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	3,908(5)	3,924(6)	11,82(1)	181(1)
$\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	3,91(2)	3,93(2)	11,70(2)	180(2)
$\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	3,917(9)	3,92(4)	11,78(2)	180(2)
$\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	3,859(2)	3,919(2)	11,763(7)	176,5(1)
$\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	3,906(2)	3,856(2)	11,732(4)	176,7(3)
$\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	3,908(3)	3,846(4)	11,724(8)	175(1)
$\text{DyBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	3,897(6)	3,829(2)	11,684(3)	174,4(4)
$\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	3,902(4)	3,833(5)	11,662(5)	173,7(4)
$\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	3,888(4)	3,815(2)	11,668(3)	173,1(3)
$\text{TmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	3,875(2)	3,812(2)	11,656(5)	172(2)
$\text{YbBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	3,888(5)	3,795(5)	11,66(1)	172,1(6)

вихідні сполуки, що було використано в даній роботі мали кваліфікацію не гірше ніж "ч.д.а". Як вихідні речовини використовувались оксиди РЗЕ – Y_2O_3 , La_2O_3 , Sm_2O_3 , Eu_2O_3 , Gd_2O_3 , Dy_2O_3 , Ho_2O_3 , карбонати – $\text{Pr}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Tm}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Lu}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, нітрати – $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, барій карбонат BaCO_3 та купрум (II) оксид CuO . Вихідні речовини перевірялись перед використанням на вміст основного компоненту методами хімічного аналізу [7]. Рідкоземельні елементи аналізували за допомогою методу трилонометричного титрування в уротропіновому буфері з індикатором ксиленовим оранжевим, мідь – в амміачному середовищі з мурексидом [8]. Вміст Ba^{2+} визначали гравіметричним методом [7]. Стехіометричну суміш відповідних оксидів, нітратів або карбонатів металів ретельно гомогенізували в агатовій ступці. Спикання зразків проводили при температурі $100\text{-}900^\circ\text{C}$ протягом 5 годин з поступовим підвищенням температури $100^\circ/30$ хв. Одержану шихту перетирали і витримували при температурі 900°C на протязі 20 годин для розкладу карбонатів. Наявність карбонатів контролювали методом ІЧ-спектроскопії на UR-10 в області $1200\text{-}1800\text{ см}^{-1}$, пресуючи таблетки з КВг. Одержану кераміку знову перетирали і пресували в таблетки масою $\approx 0,5$ грамів, діаметром 10 мм і товщиною 1-2 мм, які спікали протягом 20-30 годин на повітрі при температурі 900°C . Потім таблетки відпалювали протягом 6 годин в атмосфері кисню з поступовим зниженням температури з 900°C до 450°C і охолоджували разом з піччю.

Рентгенографічні дослідження зразків $\text{Ln}_{1-x}\text{Ln}'_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($1 \geq x \geq 0$), $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ проведено на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-8 в автоматичному дискретному режимі з шагом сканування $0,1^\circ$, Fe_{Ka} випромінювання з Mn-фільтром. Дифрактограма оброблена програмою первинної обробки DIFWIN, яка виконала процедуру сгладжування спектра, відділення фону і обчислення параметрів максимумів.

Резистивні властивості одержаних зразків

вимірювали стандартним чотирьохконтактним методом з використанням індій-галієвої евтектики в інтервалі температур $300\text{-}78\text{ K}$.

II. Результати та їх обговорення

Рентгенографічний аналіз показав, що в системах $\text{La}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($0 \leq x \leq 1$), де $\text{Ln} = \text{Y}, \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$ утворюються неперевні ряди твердих розчинів. Всі одержані зразки та $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Dy}$) однофазні, мають орторомбічну структуру, пр.гр. $\text{R}2\text{mm}$ та відповідають Y-123 фазі. Дифракційні піки, що відповідають оксидам або іншим фазам відсутні. Розрахунок параметрів елементарних комірок показав, що в системах $\text{La}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($0 \leq x \leq 1$), де $\text{Ln} = \text{Y}, \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$ із збільшенням x параметри a, b, c зменшуються (табл. 1), відповідно зменшується і об'єм елементарної комірки кристалічної ґратки. Залежність зміни об'єму елементарної комірки від ступеню заміщення Ln/Ln' наведена на рис. 1. Зменшення об'єму елементарної комірки можна пояснити тим, що іонний радіус La^{3+} більше за іонні радіуси $\text{Y}^{3+}, \text{Pr}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Gd}^{3+}, \text{Dy}^{3+}, \text{Ho}^{3+}, \text{Er}^{3+}$

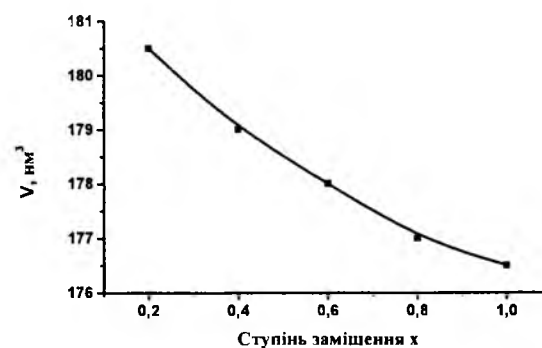


Рис. 1. Залежність об'єму комірки кристалічної ґратки V від ступеня заміщення x для системи $\text{Sm}_x\text{La}_{1-x}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$.

та $\text{Yb}^{3+}, \text{Lu}^{3+}$.

В системах $\text{Ln}_{1-x}\text{Lu}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{La}$) за даними рентгенографічного аналізу утворюються обмежені ряди твердих розчинів. Спроба синтезувати сполуку $\text{LuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ виявилася невдалою. Утворення однофазних зразків в системі $\text{La}_{1-x}\text{Lu}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ можливо в межах $0,2 \geq x \geq 0$, а в системі $\text{Y}_{1-x}\text{Lu}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ – лише в межах $0,1 \geq x \geq 0$. Виходячи з даних експерименту можна зробити висновок, що зі зменшенням радіусу заміщаючого іону можливість утворення структури Y-123 зменшується.

Вимірювання резистивних властивостей показало, що всі однофазні зразки $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ та

$\text{Ln}_{1-x}\text{Ln}'_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ проявляли властивості високотемпературних надпровідників. Проведені дослідження показали, що температура переходу до надпровідного стану при температурі вище 77 K спостерігається майже для всіх $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ та $\text{Ln}_{1-x}\text{Ln}'_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$, але дещо відрізняється між собою та знаходяться в межах від 0 до 1, крім Lu. Для гомогенних зразків в системах $\text{Ln}_{1-x}\text{Ln}'_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ критична температура переходу в надпровідний стан $T_c < 90\text{ K}$.

- [1] Ю.Д. Третьяков, Е.А. Гудилин Химические принципы получения металлоксидных сверхпроводников // *Успехи химии*, **69**(1), с.1-34 (2000).
- [2] E. Sudhakar Reddy, G.J. Schmitz. Superconducting foams. // *Supercond. Sci. Technol.*, **15**, pp. L21-24 (2002).
- [3] B.N. Lin, Y.M. Lin, H.M. Luo. Crystallographic and physical properties of new orthorhombic $\text{Cu-1212 R} \text{Ba}_2\text{-xR}'_x\text{Cu}_3\text{O}_{7+y}$ system ($\text{R}, \text{R}' = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$) // *Physica C*, **341**, pp. 407-410 (2000).
- [4] A.M. Umarji, S. Somasundaraman. Structure and superconducting properties of lanthanide barium cooper oxide ($\text{Ln}_{1-x}\text{Ba}_{2+x}\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$) and yttrium barium cooper oxide ($\text{Y}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$) // *Mod.Lett.B*, **3**, p.735 (1989).
- [5] F. Prado, A. Caneiro, A. Serquis. High temperature thermodynamic properties, orthorhombic/tetragonal transition and phase stability of $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ and related R 123compounds. // *Physica C*, **295**, pp. 235-249 (1998).
- [6] А.П. Можаяев, В.И. Першин, В.П. Шабатин. Методы синтеза высокотемпературных сверхпроводников // *Журнал всеоюзного химического общества им. Д.И.Менделеева*, XXXIV(4), сс. 504-508 (1989)/
- [7] Г. Шарло. *Методы аналитической химии*: Пер. с франц. Химия, М. 972 с. (1965).
- [8] Г. Шварценбах, Г. Флашка. *Комплексонометрическое титрование*: Пер. с нем. Химия, М. 360с. (1970).

Y.A. Shaforost¹, S.A. Nedilko², O.G. Zenkovich², M.A. Zelenko²

Substitution in HTSC-systems $\text{Ln}_{1-x}\text{Ln}'_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7\pm\delta}$ ($\text{Ln}, \text{Ln}' = \text{Y}, \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$)

¹Bogdan Khmelnytskyi Cherkassy National University, Department of Chemistry, Shevchenko av., 81, 18031, Cherkassy, Ukraine, ZdorYulia@ukr.net

²Taras Shevchenko Kyiv National University, Department of Chemistry, Volodymyrska str., 60, 01033, Kyiv, Ukraine, nedilko@univ.kiev.ua

The ceramic materials $\text{Ln}_{1-x}\text{Ln}'_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7\pm\delta}$ ($\text{Ln}, \text{Ln}' = \text{Y}, \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$) were synthesized using the ceramic technique. Formation high-temperature superconducting materials $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, dependence substitution on critical temperature for $\text{Ln}_{1-x}\text{Ln}'_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7\pm\delta}$ ($\text{Ln}, \text{Ln}' = \text{Y}, \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$) was studied.

УДК 537.311.322

ISSN 1729-4428

В.В. Ромака¹, Р.Є. Гладішевський¹, Л.П. Ромака¹, Е.К. Хліл², Р.В. Крайовський³,
Ю.К. Гореленко¹

Особливості інтерметалічного напівпровідника n -ZrNiSn. I. Критерій розчинності атомів рідкісноземельних металів в n -ZrNiSn

¹Львівський національний університет ім. І.Франка, вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005, Львів, Україна,
E-mail: romakav@yahoo.com;

²Лабораторія Нееля Національного центру наукових досліджень, ВР 166, 38042 Гренобль, Франція;

³Національний університет "Львівська політехніка", вул. С. Бандери, 12, 79013, Львів, Україна.

Досліджені кристалічна та електронна структури інтерметалічного напівпровідника n -ZrNiSn, а також твердих розчинів заміщення $Zr_{1-x}R_xNiSn$, $R = Y, Dy, Ho, Er$ ($N_A^R \approx 9,5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ($x = 0,005$) $\div 9,5 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ ($x = 0,5$)). Показано, що кристалічна структура n -ZrNiSn є неупорядкованою. Легування n -ZrNiSn атомами рідкісноземельних металів супроводжується зайняттям ними позицій атомів Zr, упорядкуванням кристалічної структури та її трансформацією, а також генерацією дефектів акцепторної природи. Встановлені області існування твердих розчинів $Zr_{1-x}R_xNiSn$, сформульований критерій розчинності атомів рідкісноземельних металів у ZrNiSn, визначена природа "априорного легування" ZrNiSn "донорними домішками", досліджені залежності між концентрацією домішки та напрямом і швидкістю дрейфу рівня Фермі, переходом провідності діелектрик-метал.

Ключові слова: кристалічна структура, напівпровідник, акцепторна домішка.

Стаття постуила до редакції 25.04.2008; прийнята до друку 15.03.2009.

Вступ

Інтерметалічні напівпровідники MNiSn (M-Ti, Zr, Hf), p -TiCoSb та RNiSb (R – рідкісноземельний метал) входять у коло термоелектричних матеріалів, що інтенсивно вивчаються у світових дослідницьких центрах на предмет використання у процесі перетворення теплової енергії в електричну, щоб зробити його економічно виправданим [1-3], а також як термометричний матеріал засобів вимірювання температури [4]. Оптимізація параметрів інтерметалічних напівпровідників здійснюється шляхом відповідного їх легування донорними і/або акцепторними домішками.

Попередні дослідження показали, що процес легування інтерметалічних напівпровідників є важко передбачуваним, залежить як від сорту легуючого компоненту, особливостей кристалічної структури нелегованого напівпровідника, так і режимів гомогенізуючого відпалу. Автори роботи [5], досліджуючи вплив тривалості відпалу ZrNiSn на структурні та електрокінетичні характеристики, припустили, що атоми Zr та Sn частково заміщають один одного, а склад сполуки має вигляд $(Zr_xSn_{1-x})Ni(Sn_xZr_{1-x})$. Однак, у рамках цієї моделі

важко пояснити низку експериментальних результатів, зокрема, природу "априорного легування" ZrNiSn "донорними домішками" [6], що проявляється від'ємними знаками коефіцієнта термо-ЕРС та постійної Холла. Дослідження кристалічної структури ZrNiSn методом комбінованого рентгенівського випромінювання [7] дозволило авторам робіт [8-11] запропонувати модель структури ZrNiSn, в якій позиції атомів Zr зайняті лише на 90,0% атомами Zr, а позиції атомів Ni – на 91,6% атомами Ni. Реалізується ситуація так званої локальної аморфізації інтерметалічного напівпровідника [12]. Як наслідок, при легуванні MNiSn атоми домішки, у залежності від їх атомного радіусу, мають можливість зайняти різні вакантні кристаліграфічні позиції, генеруючи дефекти акцепторної або донорної природи. У процесі заміщення, окрім генерації дефектів, також відбувається деформація кристалічної ґратки, яка руйнується при певних концентраціях домішки (межі існування твердого розчину).

Однак, модельні уявлення [8-11] про наявність у кристалі n -ZrNiSn вакантними ~ 10% позицій атомів Zr та ~8% позицій атомів Ni сьогодні видаються дискусійними. У запропонованій роботі ми покажемо, що "априорне легування" ZrNiSn

донорними домішками зумовлене перерозподілом атомів Zr та Ni у кристаліграфічній позиції Zr. Ми також сформулюємо та обґрунтуємо критерій розчинності атомів рідкісноземельних металів у структурі ZrNiSn - до межі існування твердого розчину $Zr_{1-x}R_xNiSn$ відбувається трансформація кристалічної структури, що проявляється у зміні міжатомних відстаней та розподілі електронної густини.

Враховання локальної аморфізації інтерметалічних напівпровідників, зокрема, ступеню зайнятості кристаліграфічних позицій тим чи іншим атомом, важливе також при розрахунках розподілу електронної густини (DOS) та зонного спектру. У цьому зв'язку зауважимо, що автори переважної кількості усіх відомих нам робіт, зокрема [13], при розрахунках електронної структури ZrNiSn припускали 100% зайняття атомами своїх позицій, властивих структурному типу MgAgAs (просторова група $F43m$), що часто давало принципово невірний результат, представляючи нелегований ZrNiSn як напівпровідник діркового типу провідності.

П. Ларсон із співробітниками [14] спробували отримати інформацію про кристалічну структуру ZrNiSn та TiNiSn із результатів розрахунку їх зонної структури при різних комбінаціях розташування атомів у вузлах елементарної комірки. Істинним обирався варіант розташування атомів, при якому результати розрахунків максимально корелювали з експериментальними даними. Одержані в [14] результати вказували на неупорядкованість структури ZrNiSn, наявність деформацій комірки. Ми привертасмо увагу до цієї роботи ще й тому, що її результати яскраво засвідчують взаємодоповнюючий характер класичних структурних досліджень, розрахунку електронної структури кристалу та експериментальних результатів фізичних властивостей матеріалу.

Запропонована робота в основному вирішує вищезгадані проблемні питання. У даній статті, яка є першою частиною роботи, наведені результати рентгеноструктурних досліджень та розрахунку електронної структури нелегованого інтерметалічного напівпровідника ZrNiSn, а також при легуванні атомами Y, Dy, Ho, Er. Результати електрокінетичних досліджень будуть предметом розгляду іншої статті. Методики отримання зразків,

режими гомогенізуючого відпалу, розрахунку кристалічної та електронної структур наведені у [8].

I. Дослідження кристалічної структури $Zr_{1-x}R_xNiSn$

Однією з головних ідей даного дослідження було максимально точно встановити кристалічну структуру нелегованого напівпровідника ZrNiSn і на цій основі вивчати процеси трансформації як кристалічної, так і електронної структур напівпровідникових твердих розчинів $Zr_{1-x}R_xNiSn$. Для прецизійного уточнення періодів елементарної комірки і встановлення кристаліграфічних параметрів: координат атомів, теплових параметрів, зайнятості кристаліграфічних позицій використовувалися масиви даних, одержані як методом порошку на автоматичному дифрактометрі HZG-4a з джерелом CuK_α – випромінювання з покровою реєстрацією інтенсивностей відбиття, так методом монокристалу на автоматичному дифрактометрі Enraf-Nonius CAD-4 з джерелом MoK_α – випромінювання. Всі розрахунки, пов'язані з розшифруванням та уточненням кристалічної структури методами порошку та монокристалу [7], здійснювалися з використанням пакету програм CSD [15]. Фазовий та хімічний склад зразків контролювався за допомогою скануючої електронної мікроскопії та мікрозондового аналізу (електронний скануючий мікроскоп JEOL-840A) і показав, що станід ZrNiSn містить 28,6(8)% Zr, 35,8(6)% Ni та 35,6(4)% Sn. Рентгенівські фазовий та структурний аналізи також показали, що досліджувані зразки $Zr_{1-x}R_xNiSn$ є однофазними, брегівський фактор невідповідності R_{Br} моделі кристалічної структури експериментальним результатам рентгенівських відбиття від кристаліграфічних площин не перевищує 7%, а для випадку, наприклад, $Zr_{0,92}Y_{0,08}NiSn$, $R_{Br} = 2,2\%$.

У таблиці наведені результати уточнення кристалічної структури нелегованого напівпровідника ZrNiSn методами порошку та монокристалу (уточнювались одночасно ізотропні (метод порошку) та еквівалентні (метод монокристалу) параметри атомного зміщення та зайнятості позиції 4b статистичною сумішшю атомів

Таблиця

Розподіл і параметри теплового коливання атомів у структурі ZrNiSn, визначені методом порошку ($a = 0,610941(3)$ нм, $R_{Br} = 5,04\%$) та монокристалу ($a = 0,61023(3)$ нм, $R_F = 4,10\%$)

Атоми	ПСТ	x/a	y/b	z/c	$B_{100} \cdot 10^2, \text{нм}^2$	
					полікристал	монокристал
*Zr	4b	0	0	0	0,23(2)	0,22(4)
Ni	4c	1/4	1/4	1/4	0,42(2)	0,23(6)
Sn	4a	1/2	1/2	1/2	0,27(1)	0,12(2)
Зайнятість позицій атомів					*Zr = 0,90(3)Zr + 0,10(3)Ni	*Zr = 0,91(5)Zr + 0,09(5)Ni

Zr та Ni). Результати цих досліджень показали, що найменші значення R -фактору одержані для моделі кристалічної структури ZrNiSn, у якій кристаліграфічна позиція атомів Zr частково зайнята атомами Ni. Даний висновок кореспондується з результатами мікрозондового аналізу для полікристалічних та монокристалічних зразків, знятий як з різних граней монокристалу, так і зерен полікристалічних зразків, який показав надлишок атомів Ni (до 2%) та недостачу атомів Zr (до 5%). Більш детальне уточнення кристалічної структури з фіксацією ізотропних/еквівалентних параметрів атомного зміщення та складу статистичної суміші в позиції $4b$ при різних співвідношеннях атомів Zr та Ni (з кроком 0,002), показало, мінімум на значеннях R -фактору досягається при співвідношенні Zr/Ni \approx 0,99/0,01. У той же час, для випадку моделі упорядкованої кристалічної структури ZrNiSn з 100% зайняттям атомами своїх позицій R -фактор для методів порошку та монокристалу є дещо більшим і складає, відповідно, $R_B = 5,24\%$ та $R_F = 4,16\%$.

Окрім того, нами здійснений розрахунок моделі кристалічної структури ZrNiSn для випадку можливого часткового зайняття (до 1%) кристаліграфічної позиції атомів Zr атомами Sn (подібно до моделі, запропонованій у роботі [5]). Однак, не дивлячись на близькість атомних радіусів Zr ($r_{Zr} = 0,1602$ нм) та Sn ($r_{Sn} = 0,1623$ нм), що робить можливим таке заміщення, результат уточнення кристалічної структури є негативним. Очевидно, атомам Sn важко «влізти» у кристаліграфічну позицію дещо меншого атому Zr. Слід відзначити, що саме відповідність результатів рентгеноструктурних та мікрозондових досліджень нелегованого напівпровідника ZrNiSn слугували однією з підстав для вибору моделі його кристалічної структури.

Іншою підставою є узгодженість моделі кристалічної структури та результатів електрокінетичних досліджень ZrNiSn. Як ми

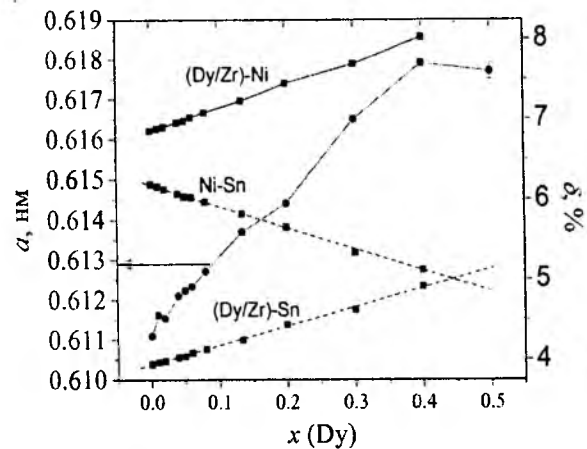


Рис. 1. Зміна значень періоду елементарної комірки $a(x)$, відносного закорочення міжатомних відстаней $\delta(x)$ у кристалічній структурі $Zr_{1-x}Dy_xNiSn$: 1 – Ni–Zr(Dy), 2 – Sn–Ni, 3 – Sn–Zr(Dy) (a) та залежність протяжності області розчинності атомів рідкісноземельних металів у n -ZrNiSn від значень атомних радіусів R (b).

згадували, значення коефіцієнтів термо-ЕРС та Холла вказують на електронний тип провідності нелегованого напівпровідника. Якщо врахувати, що атоми Ni ($3d^84s^2$) та Sn ($4d^{10}5s^25p^2$) є донорами у відношенні до атомів Zr ($4d^25s^2$), то зайняття атомами Ni або Sn $\sim 1\%$ кристаліграфічних позицій атомів Zr супроводжується генеруванням у кристалі дефектів донорної природи, концентрація яких відповідає концентрації зайнятих атомами Ni або Sn “чужих” місць. Таким чином, з наведеного можемо стверджувати, природа “априорного легування” ZrNiSn “донорними домішками” полягає у перерозподілі атомів Zr та Ni у кристаліграфічній позиції Zr.

Рентгеноструктурні дослідження також показали, що легування n -ZrNiSn домішками R = Y, Dy, Ho, Er супроводжується упорядкуванням кристалічної структури напівпровідника, “заліковуванням” структурних дефектів та 100% зайняттям правильної системи точок атомів Zr(R) та Ni. Значення періодів елементарних комірок $Zr_{1-x}R_xNiSn$ майже монотонно зростають у певному концентраційному діапазоні при збільшенні концентрації атомів більшого розміру (R). На рис. 1, для прикладу, наведені дані для $Zr_{1-x}Dy_xNiSn$. При концентраціях атомів Dy, що відповідають складам $Zr_{1-x}Dy_xNiSn$, $x > 0,40$, залежність $a(x)$ відхиляється від лінійної, а досліджувані зразки стають багатофазними; склад твердого розчину $Zr_{0,6}Dy_{0,4}NiSn$ фіксує межу його існування. Нами було встановлено, що у твердих розчинах $Zr_{1-x}R_xNiSn$ для всіх досліджених атомів рідкісноземельних металів ця межа є різною.

Звертаємо увагу на наявність двох лінійних ділянок на залежності $a(x)$: $0 \leq x \leq 0,01$ та $x \geq 0,01$. Така, на перший погляд, незначна особливість у поведінці $a(x)$ є характерною для всіх досліджених твердих розчинів $Zr_{1-x}R_xNiSn$ і слугує додатковим підтвердженням правильності запропонованої нами моделі кристалічної структури нелегованого ZrNiSn. Дійсно, якщо у вихідній структурі ZrNiSn позиції атомів Zr частково зайняті атомами меншого розміру Ni, то при легуванні напівпровідника атомами рідкісноземельного металу на ділянці $0 \leq x \leq 0,01$ відбувається витіснення атомів меншого розміру ($r_{Ni} = 0,124$ нм) атомами значно більшого розміру (наприклад, Dy, $r_{Dy} = 0,177$ нм). При концентраціях домішки $x \geq 0,01$ всі атоми Ni будуть витіснені з позицій атомів Zr ($r_{Zr} = 0,160$ нм) і буде мати місце заміщення сумірних за атомними радіусами атомів Zr на R. У такому разі, амплітуда зміни періоду елементарної комірки $Zr_{1-x}R_xNiSn$ на ділянках $0 \leq x \leq 0,01$ та $x \geq 0,01$ буде різною; у першому випадку ця зміна буде більшою, на що вказує більший кут нахилу залежності $a(x)$, а це можливе лише при частковій зайнятості позицій атомів Zr атомами меншого розміру Ni.

Розрахунки кристалічної структури показали також, що міжатомні відстані Ni–Zr(R), Sn–Ni та Sn–Zr(R) (рис. 1) є меншими, ніж сума відповідних атомних радіусів, що вказує на наявність ковалентної складової у хімічних зв'язках і пояснює напівпровідникові властивості $Zr_{1-x}R_xNiSn$. При

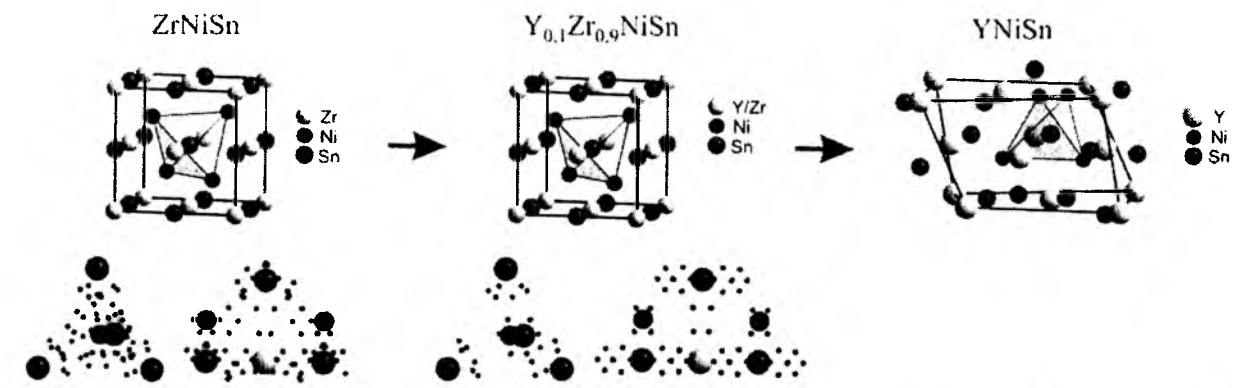


Рис. 2. Еволюція структури типу MgAgAs у твердому розчині $Zr_{1-x}Y_xNiSn$; а – еволюція елементарної комірки, б – еволюція електронної густини.

збільшенні вмісту атомів R, для прикладу Dy, у структурі $Zr_{1-x}Dy_xNiSn$, значення відносного закорочення (δ) між атомами Ni–Zr(R) та Sn–Zr(R) збільшуються, а між атомами Sn–Ni – зменшуються. Іншими словами, значення міжатомних відстаней у структурі $Zr_{1-x}R_xNiSn$ між різними атомами змінюються з різними тенденціями; міжатомні відстані Sn–Ni змінюються з тенденцією, яка наближає їх до відстані між ізольованими атомами, засвідчуючи зменшення частки ковалентної складової. Це, у свою чергу, приводить до збільшення значень періоду комірки, як це показано на рис. 1. Тенденція зміни міжатомних відстаней Ni–Zr(R) та Sn–Zr(R) засвідчує посилення ковалентних зв'язків, що мало би призвести до зменшення періоду комірки $Zr_{1-x}R_xNiSn$. Однак, як слідує з рис. 1, значення періоду $a(x)$ лише зростають.

Отже, заміщення атомів Zr на R у n -ZrNiSn супроводжується деформаціями елементарної комірки: у напрямках Zr(R)–Ni та Sn–Zr(R) діє деформація стиску, а у напрямі Sn–Ni – розтягу. На рис. 1 також показано результат апроксимації (штрихова лінія) відносних закорочень до значень $x = 0,5$. Можемо прогнозувати, що заміщення атомів Zr на атоми Dy у структурі $Zr_{1-x}Dy_xNiSn$ без зміни типу кристалічної ґратки буде мати місце до значень $x < 0,45$ – межі існування твердого розчину. При повній заміні атомів Zr на Dy реалізується сполука DyNiSn (структурний тип TiNiSi, просторова група $Pnma$).

Одержані результати дозволили побудувати модель трансформації елементарної комірки $Zr_{1-x}R_xNiSn$, а на рис. 2а, для прикладу, наведені результати для $Zr_{1-x}Y_xNiSn$. Аналіз карт електронної густини сполуки ZrNiSn (рис. 2б) показав декілька додаткових максимумів між атомами Ni та Sn, які вказують на часткову ковалентність зв'язку між атомами Ni та Sn. При цьому також видно, що атоми Zr додатково зв'язані з атомами Sn, хоч і значно слабше, ніж у випадку Ni–Sn. Варто зауважити, що не виявлено жодних подібних максимумів між атомами Ni–Zr. У базовій сполуці виявлено також сильне закорочення відстані Ni–Zr і пояснюється тим, що атоми Zr додатково притягуються до атомів Sn, а останні, у свою чергу, утворюють міцний тетрадричний каркас навколо атомів Ni.

При легуванні ZrNiSn атомами рідкісноземельного металу на карті електронної

густини зразка $Zr_{1-x}Y_xNiSn$, $x \approx 0,1$, кількість максимумів між атомами Ni та Sn зменшується, а між Zr(Y)–Sn навпаки, зростає, що свідчить про послаблення ковалентного зв'язку між атомами Ni та Sn і посилення зв'язку Zr(Y)–Sn. Це може призвести до погіршення напівпровідникових властивостей $Zr_{1-x}R_xNiSn$ при збільшенні концентрації R. Посилення закорочення відстані Ni–Zr(R) спричинене сильнішим притягуванням атомів R до міцного тетрадричного каркасу з атомів Sn, всередині якого знаходиться міцно зв'язаний атом Ni. При певній концентрації R ($x = 0,443$), коли закорочення відстаней Zr(R)–Sn та Ni–Sn стають однаковими (рис. 1, точка перетину залежностей δ_{Ni-Sn} та $\delta_{Zr(R)-Sn}$), структура типу MgAgAs перестав існувати і переходить у більш стабільну типу TiNiSi.

Виявилось, що протяжність області розчинності атомів рідкісноземельних металів у кристалічній структурі n -ZrNiSn лінійно залежить від їх атомних радіусів, і може слугувати критерієм такої розчинності (рис. 3).

Таким чином, кристалічна структура n -ZrNiSn є неупорядкованою, кристаліграфічні позиції атомів Zr на $\sim 1\%$ зайняті атомами Ni, що пояснює донорну природу дефектів нелегованого напівпровідника. Легування n -ZrNiSn атомами рідкісноземельних

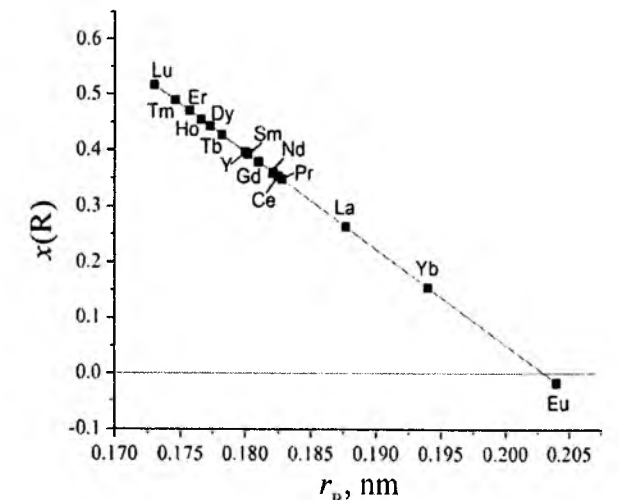
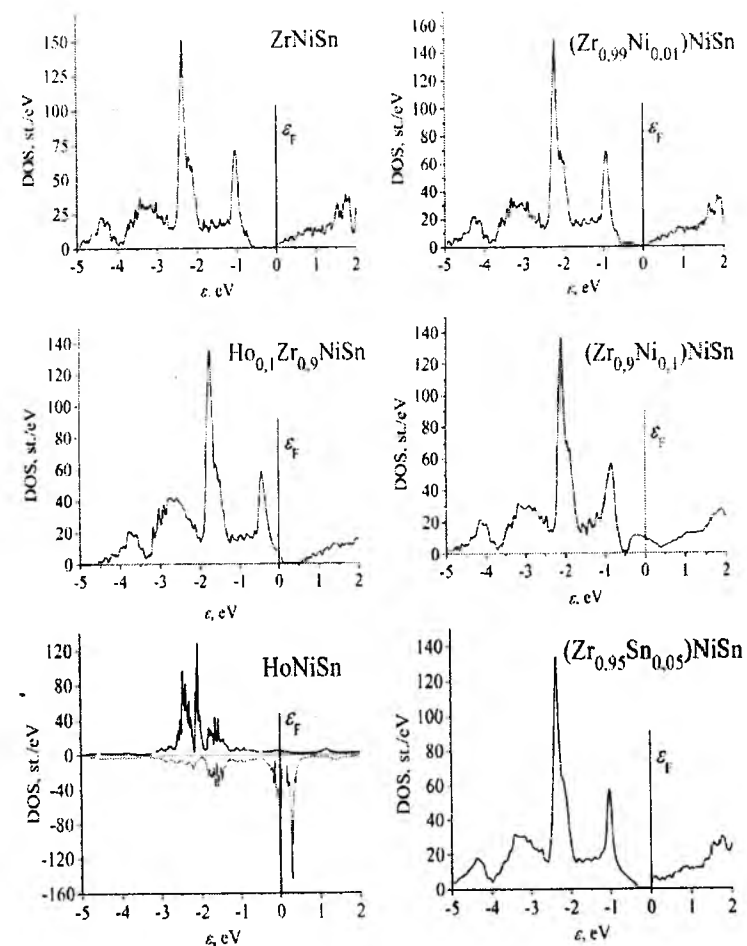


Рис. 3. Залежність протяжності області розчинності атомів рідкісноземельних металів у n -ZrNiSn від значень їх атомних радіусів.

Рис. 4. Розподіл електронної густини $Zr_{1-x}Ho_xNiSn$.

металів супроводжується упорядкуванням кристалічної структури, атоми R заміщають лише кристаліграфічні позиції атомів Zr, генеруючи дефекти акцепторної природи, що дозволяє прогнозувати концентрацію та тип домішок $Zr_{1-x}R_xNiSn$ до межі існування твердого розчину. Останнє дозволить керувати основними фізичними закономірностями функцій перетворення термоелектричних та термометричних матеріалів на основі n -ZrNiSn.

II. Розрахунок електронної структури $Zr_{1-x}R_xNiSn$

Для прогнозування поведінки рівня Фермі (ϵ_F), значень електропровідності та коефіцієнту термо-ЕРС при легуванні інтерметалічного напівпровідника n -ZrNiSn домішками рідкісноземельних металів здійснено розрахунок розподілу електронної густини (рис. 4). Для початку, опираючись на нові результати структурних досліджень ZrNiSn, ставилося завдання встановлення його електронної структури, щоб на цій основі вивчати процеси її трансформації при легуванні, зокрема, атомами рідкісноземельних металів. Було здійснено розрахунок розподілу електронної густини (DOS) для різних варіантів: нелегованого ZrNiSn, у якого всі кристаліграфічні

позиції зайняті у відповідності до структурного типу MgAgAs (упорядкований варіант); з урахуванням результатів структурних досліджень ZrNiSn, які передбачають заміщення 1% позицій атомів Zr атомами Ni та гіпотетичний варіант з 10% таких заміщень; часткового зайняття (до 1%) кристаліграфічної позиції атомів Zr атомами Sn. Окрім того, було розраховано DOS для випадку 10% та 100% заміщення позицій атомів Zr атомами рідкісноземельного металу, а на рис. 4, як приклад, наведено результати для $Zr_{1-x}Ho_xNiSn$.

Розрахунок DOS для упорядкованого варіанту показує, що ZrNiSn є вузькозонним напівпровідником, у якого рівень Фермі розташовується у забороненій зоні біля дна зони провідності; електронна густина вище рівня Фермі визначається головним чином d -станами Zr, у той час валентна зона визначається d -станами Ni, які перекриваються з d -станами Zr та p -станами Sn. Ширина забороненої зони складає $\epsilon_g \approx 650$ меВ. При врахуванні заміщення атомами Ni 1% позицій атомів Zr рівень Фермі фіксується утворенням донорним домішковим рівнем біля дна зони провідності, а ширина забороненої зазнає суттєвого зменшення і складає $\epsilon_g \approx 450$ меВ. Подібний результат, який призводить до ще більшого зменшення ширини забороненої зони до значень $\epsilon_g \approx 250$ меВ, отримується для варіанту часткового зайняття (до 1%) кристаліграфічної позиції атомів Zr атомами Sn.

Варіант DOS із заміщенням атомами Ni 1% позицій атомів Zr, на відміну від упорядкованого варіанту та випадку часткового зайняття (до 1%) кристаліграфічної позиції атомів Zr атомами Sn, є більш достовірним, оскільки він опирається на результати розрахунків кристалічної структури ZrNiSn.

В усіх трьох випадках електрони є основними носіями ZrNiSn, а в експерименті знак коефіцієнта термо-ЕРС буде від'ємним. На температурних залежностях питомого електроопору та коефіцієнту термо-ЕРС будуть мати місце активаційні ділянки, пов'язані як з стрибковою провідністю по локалізованих станах, так і активацією електронів із рівня Фермі на рівень протікання зони провідності. Заміщення 10% атомів Zr атомами Ni призводить до виникнення домішкової зони значних розмірів, яка практично перекриває заборонену зону, перетворюючи напівпровідник у метал.

Легування n -ZrNiSn домішкою рідкісноземельного металу супроводжується дрейфом рівня Фермі у напрямку валентної зони, що призведе до зміни типу основних носіїв струму – від електронів до дірок, що в експерименті має призвести до зміни знаку коефіцієнта термо-ЕРС. Окрім того, буде мати місце зменшення значень енергії активації із рівня Фермі на край рухливості валентної зони у міру наближення рівня Фермі до стелі валентної зони. Розрахунок густини станів на рівні Фермі засвідчує, що для незначних концентрацій домішки R густина станів визначається d -елекtrонам Zr з вкладом d -станів Ni. При збільшенні концентрації R визначальним є внесок d -електронів R. Перетин рівнів Фермі та протікання валентної зони $Zr_{1-x}R_xNiSn$ буде мати місце в районі $x \approx 0,15$ і буде супроводжуватися переходом провідності діелектрик-метал, що є переходом Андерсона, оскільки рівень Фермі знайде у зону неперервних

енергій напівпровідника [11]. Відомо, що перехід Андерсона настає тоді, коли склад твердого розчину $Zr_{1-x}R_xNiSn$ змінюється таким чином, що $\epsilon_V - \epsilon_F = \Delta\epsilon$ змінює знак:

а) у n -ZrNiSn ϵ_F розташовується у забороненій зоні і $\epsilon_V - \epsilon_F < 0$;

в) у $Zr_{1-x}R_xNiSn$ при $x \geq 0,15$ $\epsilon_V - \epsilon_F > 0$.

При заміщенні атомами R всіх атомів Zr сполуки RNiSn є металами, а їх електропровідність буде мати неактиваційний (металічний) характер. Отже, уведення акцепторної домішки R у кристалічну структуру n -ZrNiSn супроводжується перерозподілом електронної густини, монотонним рухом рівня Фермі від краю зони провідності до валентної зони і дрейфом по зоні неперервних енергій. Для концентрацій домішки R, при яких рівень Фермі розташовується нижче рівнів протікання зони провідності чи валентної зони, у $Zr_{1-x}R_xNiSn$ буде мати місце механізм стрибкової провідності.

Висновки

Таким чином, легування n -ZrNiSn домішкою R дозволяє прогнозувати отримувати термоелектричні та термометричні матеріали з наперед заданими властивостями, керувати їх характеристиками, що дозволить реалізовувати термоелементи з максимальними значеннями термоелектричної добротності.

Робота виконана в рамках грантів Національної академії наук України (№ 0106U000594) та Міністерства освіти і науки України (№ 0109U002069, № 0109U001151).

- [1] T.M. Tritt, M.A. Sabramanian. Thermoelectric Materials, Phenomena, and Applications: A Bird's Eye View // *MRS Bulletin*, 31(3), pp. 188-198 (2006).
- [2] Y. Kawaharada, K. Kurosaki, H. Muta, M. Uno, S. Yamanaka. Thermophysical properties of NiZrSn_{1-x}Sb_x half-Heusler compounds // *Journ. Alloys and Comp.*, 381, pp. 9-11 (2004).
- [3] S. Katsuyama, R. Matsuo, M. Ito. Thermoelectric properties of half-Heusler alloys Zr_{1-x}Y_xNiSn_{1-y}Sb_y // *Journ. Alloys and Comp.*, 428, pp. 262-267 (2006).
- [4] В.А. Ромака. Фізичні засади розроблення термометричних елементів на основі інтерметалічних напівпровідників: Автореф. дис. ... д.т.н. // НУ "Львівська політехніка", Львів, 37 с. (2008).
- [5] Ф.Г. Алиев, Р.В. Сколоздр. Кристаллические и физические свойства интерметаллических соединений с вакансионными решетками // *V Всес. конф. по кристаллохимии интерметалл. соединений* / Тез. докл., Львов, с. 10 (1989).
- [6] C. Uher, J. Yang, S. Hu, D.T. Morelli, G.P. Meisner. Transport Properties of pure and doped MNiSn (M = Zr, Hf) // *Phys. Rev. B.*, 59(13), pp. 8615-8621 (1999).
- [7] V.K. Pecharsky, P.U. Zavalij. *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*. Springer, NY, 713 p. (2005).
- [8] В.А. Ромака, М.Г. Шалаяпина, Д. Фрушарт, Ю.В. Стадник, Ю.К. Гореленко, Л.П. Ромака, В.Ф. Чекурін. Особливості механізмів провідності інтерметалічного напівпровідника n -ZrNiSn, сильно легуваного Mn. I. Розрахунок електронної структури // *Фіз. і хім. тв. тіла.*, 8(4), с. 688-693 (2007).
- [9] В.А. Ромака, Ю.В. Стадник, D. Fruchart, Л.П. Ромака, А.М. Горынь, Ю.К. Гореленко, Т.И. Доминюк. Особенности структурных, электрокинетических и магнитных свойств сильно легированного полупроводника n -ZrNiSn. Акцепторная примесь Fe // *Физ. и техн. полупров.*, 43(3), с. 297-303 (2009).

- [10] В.А. Ромака, D. Fruchart, В.В. Ромака, Е.К. Нліл, Ю.В. Стадник, Ю.К. Гореленко, Л.Г. Аксельруд. Особенности структурных, электрокинетических и магнитных свойств сильно легированного полупроводника ZrNiSn. Акцепторная примесь Dy // *Физ. и техн. полупров.*, **43**(1), сс. 11-17 (2009).
- [11] V.V. Romaka E.K. Hlil, A.M. Horyn. Features of Zr for Dy substitution in *n*-ZrNiSn intermetallic semiconductor // *16th International Conference on Solid Compounds of Transition Elements*. Coll. Abstr., Dresden (Germany), p. 251 (2008).
- [12] В.А. Ромака, Ю.В. Стадник, Л.Г. Аксельруд, В.В. Ромака, D. Fruchart, P. Rogl, В.Н. Давыдов, Ю.К. Гореленко. Механизм локальной аморфизации сильно легированного интерметаллического полупроводника $Ti_{1-x}V_xCoSb$ // *Физ. и техн. полупров.*, **42**(7), сс. 763-776 (2008).
- [13] S. Ögut, K.M. Rabe. Band gap and stability in the ternary intermetallic compounds NiSnM (M = Ti, Zr, Hf): A first-principles study // *Phys. Rev. B.*, **51**(16), p. 10443-10452 (1995).
- [14] P. Larson, S.D. Mahanti, M.G. Kanatzidis. Structural stability of Ni-containing half-Heusler compounds // *Phys. Rev. B.*, **62**(19), p. 12754-12762 (2000).
- [15] L.G. Akselrud, Yu.N. Grin, P.Yu. Zavaliy, V.K. Pecharsky, V.S. Fundamenskii. CSD - universal program package for single crystal or powder structure data treatment // *12 Eur. Crystallogr. Meeting* / Coll. Abstr., Vol. 3, Nauka, M. p. 155 (1989).

V.V. Romaka¹, R.E. Gladyshevskii¹, L.P. Romaka¹, E.K. Hlil²,
R.V. Krajovskii³, Yu.K. Gorelenko¹

Features of *n*-ZrNiSn Intermetallic Semiconductor.

I. Criterion of Solubility of Atoms of Rare Earth Metals in *n*-ZrNiSn

¹Ivan Franko Lviv National University, 6, Kyryl and Mefodii Str., Lviv 79005, Ukraine;

²Laboratoire de Neel, CNRS, BP 166, 38042 Grenoble Cedex 9;

³National University "Lvivska Politechnika", 12, Bandera Str., Lviv 79013, Ukraine

The crystal and electronic structures of the *n*-ZrNiSn intermetallic semiconductor, (so called *half-Heusler* phases), and the $Zr_{1-x}R_xNiSn$ substitution solid solutions, (where R is rare earth metal) were investigated. It was shown that the crystal structure of the *n*-ZrNiSn was disordered and "a priori doping" of it by donor impurities was caused by the redistribution of the Zr and Ni atoms in the Zr crystallographic positions. Doping of the *n*-ZrNiSn by rare earth metals is accompanied with the occupation of the Zr atomic positions by the R atoms, the ordering of the crystal structure and its transformation, and with the generation of the acceptor-like defects as well. The range of extension of the $Zr_{1-x}R_xNiSn$ solid solutions was defined. The criterion of the solubility of rare earth metals in the ZrNiSn was formulated. Dependences between the impurity concentration and the rate and direction of the Fermi level drift and the transition of conductivity insulator-metal were studied.

Key words: crystal structure, half-Heusler phases, intermetallic semiconductor, acceptor impurity.

УДК 537.311.322

ISSN 1729-4428

К.Є. Левицька, Т.А. Войтенко, С.А. Неділько

Надпровідність в системі $Y_xYBa_{2-x}Cu_4O_{8\pm\delta}$

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
вул. Володимирська, 60, 01033, Київ
kia_goth@ukr.net

Синтезовано ряд зразків складу $YBa_2Cu_4O_{8\pm\delta}$, тверді розчини складу $Y_xYBa_{2-x}Cu_4O_{8\pm\delta}$ ($x = 0,05-0,2$) методами співосадження та керамічним. Досліджено характер зміни параметрів і симетрії кристалічних ґраток $Y_xYBa_{2-x}Cu_4O_8$ від складу. Досліджено електропровідність синтезованих зразків. Показано, що надпровідний перехід при температурі вище 77 К в системах $Y_xYBa_{2-x}Cu_4O_{8\pm\delta}$ спостерігається для всіх зразків.

Ключові слова: високотемпературна надпровідність, рідкісноземельні елементи, критична температура, твердофазний синтез, метод сумісного осадження.

Стаття поступила до редакції 07.10.2008; прийнята до друку 15.03.2009.

Вступ

Високотемпературні надпровідні матеріали знаходять дедалі ширше застосування в мікроелектроніці, медицині, при створенні ефективних систем виробництва, накопичення та передачі енергії [1-3]. Науковцями всього світу проводиться подальший пошук сучасних надпровідних матеріалів із оптимальними властивостями та стійких у час і вдосконалення технологічних характеристик вже відкритих ВТНП.

Фаза $YBa_2Cu_4O_{8\pm\delta}$ (Y124) була відкрита як дефект фази $YBa_2Cu_4O_{7\pm\delta}$ (Y123). На відміну від Y123 вона характеризується постійною стехіометрією, не має дефектів по кисневим позиціям, містить подвійний Cu-O зв'язок, критична температура T_c фази Y124 є дещо нижчою, ніж у Y123, і становить приблизно 75-80 К. Проте Y124 є більш стійкою до кисневого обміну з середовищем і, на відміну від Y123, вміст кисню в цій фазі практично не змінюється з часом. Тому в технологічному застосуванні сполука Y124, має більший потенціал, ніж Y123 [4-6].

I. Об'єкт та мета дослідження

Метою даної роботи було знаходження оптимального способу синтезу фази $YBa_2Cu_4O_8$ та твердих розчинів складу $Y_xYBa_{2-x}Cu_4O_8$ ($x = 0,05-0,2$) і дослідження їхніх фізико-хімічних властивостей.

Серії зразків було синтезовано твердофазним методом [6-7]. Як вихідні речовини для синтезу зразків $YBa_2Cu_4O_8$ та $Y_xYBa_{2-x}Cu_4O_8$ ($0,05 \leq x \leq 0,2$),

були взяті порошки $Ba(CO_3)_2$, CuO та Y_2O_3 . Вміст катіонів рідкісноземельних елементів та міді визначали методом прямого трилонометричного титрування [8], вміст Ba^{2+} -ваговим методом [9]. Компоненти змішували, розтирали та прожарювали протягом 12 годин при температурі 900°C для розкладу карбонатів. Наявність карбонатів металів контролювалася методом ІЧ-спектроскопії. Потім зразки знову перетирали, пресували в таблетки та прожарювали протягом 24 годин при температурі 920 С з проміжним перетиранням та пресуванням у таблетки. Після цього зразки прожарювали протягом 24 годин у тоці кисню при температурі 920°C.

ІЧ-спектри поглинання продуктів відпалювання записували на спектрофотометрі UR-10 в області 1200-1800 cm^{-1} , пресуючи таблетки з KBr.

Фазовий склад і параметри кристалічних ґраток визначали рентгенографічним методом на порошках (ДРОН-3М; $Cu_{K\alpha}$ випромінювання з Ni-фільтром). Дифрактограми записували зі швидкістю 1 град./хв.

Просвічуючу електронну мікроскопію (ПЕМ) проводили на електронному мікроскопі SEI 25kV.

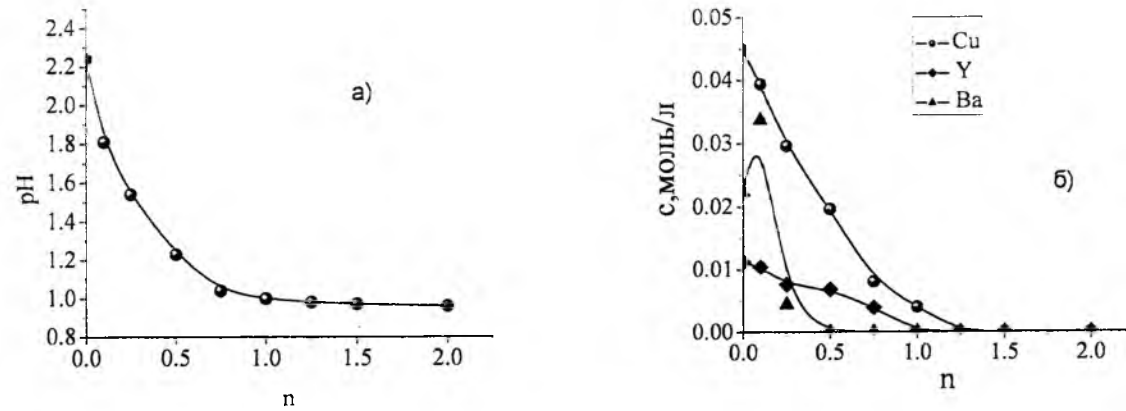
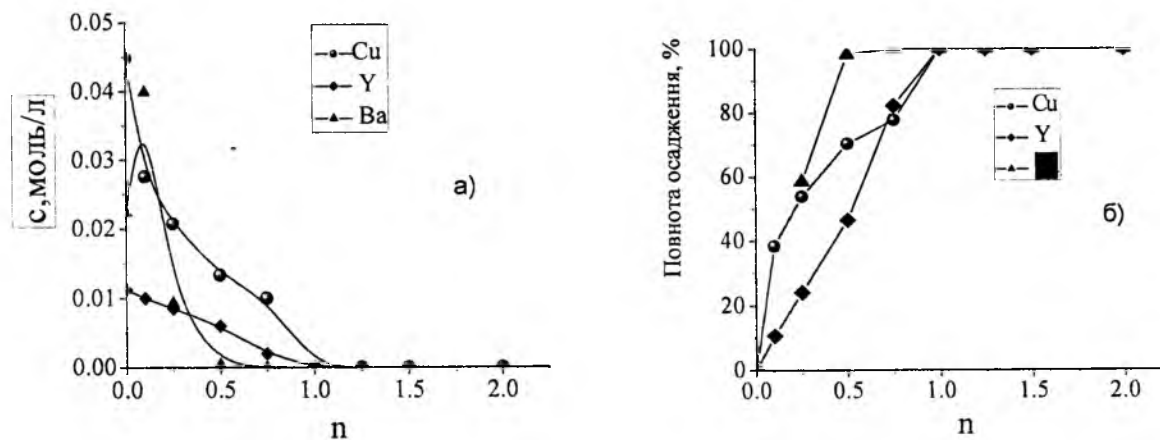
Резистивні вимірювання проводили стандартним чотирьохконтактним зондовим методом в інтервалі температур 300-78 К з використанням індій галієвої евтектики.

II. Результати та їх обговорення

Властивості металооксидних надпровідних матеріалів в більшості випадків суттєво залежать від технології та умов синтезу. З метою знаходження

Параметри елементарної комірки, критична температура та розмір зерен для системи $Y_xYBa_{2-x}Cu_4O_8$

Склад	a, нм	b, нм	c, нм	V, нм ³	D, мкм	T _c , К
$YBa_2Cu_4O_{8\pm\delta}$	0,3830(3)	0,3851(4)	2,710(2)	0,400(9)	7,14	96
$Y_{1,05}Ba_{1,95}Cu_4O_{8\pm\delta}$	0,3828(3)	0,3859(5)	2,710(2)	0,400(5)	10,3	112
$Y_{1,1}Ba_{1,9}Cu_4O_{8\pm\delta}$	0,3830(1)	0,3857(1)	2,714(2)	0,401(9)	10,2	107
$Y_{1,15}Ba_{1,85}Cu_4O_{8\pm\delta}$	0,3832(1)	0,3857(1)	2,714(1)	0,401(3)	8,84	99
$Y_{1,2}Ba_{1,8}Cu_4O_{8\pm\delta}$	0,3845(2)	0,3860(2)	2,715(1)	0,402(7)	11,9	98

Рис.1 Осадження ітрію, барію, та міді в системі $Y(NO_3)_3-Ba(Ac)_2-Cu(Ac)_2-H_2C_2O_4-H_2O$: залежності: а) зміни рН від n; б) зміни концентрації іонів від n;Рис.2 Осадження ітрію, барію, та міді в системі $Y(NO_3)_3-Ba(Ac)_2-Cu(Ac)_2-H_2C_2O_4-CH_3COCH_3-H_2O$: залежності: а) зміни концентрації іонів від n; б) зміни повноти осаження від n;

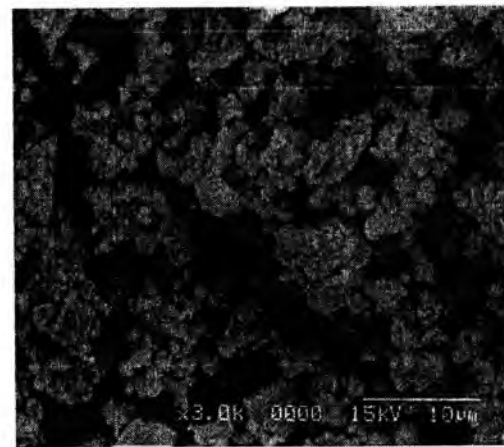
оптимальних умов проведення синтезу були вивчені умови осаження як окремих компонентів, так і їх сумішей. Як вихідні речовини, використовувались $Y(NO_3)_3$, $Ba(Ac)_2$ та $Cu(Ac)_2$. Для синтезу ВТНП складу Y124 методом співосаження, як осаждувач була вибрана оксалатна кислота, переваги якої полягають у тому, що осад, які утворюються при осаженні оксалатною кислотою не містять сторонніх іонів, добре фільтруються і досить легко розкладаються при нагріванні. Тому було вивчено умови осаження оксалатною кислотою окремих компонентів з водних та водно-ацетонових розчинів.

Оптимальним виявилось співвідношення ацетон-вода 1:1 (при цьому досягається найповніше осаження елементів). Повне осаження міді оксалатною кислотою з водного розчину відбувається при $n = 1,25$ та $pH = 1,00$; барію при $n = 0,5$ та $pH = 1,23$; ітрію при $n = 1$ та $pH = 1,00$ (рис. 1). Повне осаження міді оксалатною кислотою з водно-ацетонового розчину відбувається при $n = 1$; барію при $n = 0,5$; ітрію при $n = 1$ (рис. 2).

Таким чином, у системі $Y(NO_3)_3-Ba(Ac)_2-Cu(Ac)_2-H_2C_2O_4-CH_3COCH_3-H_2O$ практично повного осаження компонентів з водних розчинів можна досягти використовуючи водно-ацетоновий розчин і великий надлишок оксалатної кислоти.

Однак, цим методом не завжди гарантовано можна досягти повного співосаження всіх компонентів системи, що не сприяє утворенню шихти стехіометричного складу. Тому нами для порівняння одночасно був застосований метод твердофазного синтезу.

Рентгенографічні дослідження для систем $YBa_2Cu_4O_{8\pm\delta}$ та $Y_xYBa_{2-x}Cu_4O_{8\pm\delta}$ показали, що всі

Рис. 3 ПЕМ фотографії зразка складу $YBa_{2-x}Cu_4O_{8\pm\delta}$.

одержані зразки мали шарувату перовскітоподібну орторомбічну структуру з просторовою групою симетрії *Amm*.

Для уточнення складу фаз за даними рентгенографічного аналізу було досліджено мікроструктуру зразків в системах $Y_{1+x}Ba_{2-x}Cu_4O_{8\pm\delta}$ методом просвічуючої електронної мікроскопії.

Одержані результати показали, що структура зразків є досить однорідною і для них характерні достатньо чіткі зерна (рис. 3). Середній розмір зерен для систем $Y_{1+x}Ba_{2-x}Cu_4O_{8\pm\delta}$ становить 7-10 мкм (табл. 1).

Порівняння даних рентгенографічного аналізу і просвічуючої електронної мікроскопії дозволяє говорити про те, що склад зразків відповідає фазі Y124. Зі збільшенням ступеня заміщення x , наряду з більш крупними зернами фази Y124 з'являються дрібні зерна, які можна ідентифікувати як домішкові фази. При значенні ступеня заміщення $x \geq 0,2$ у зразках $Y_{1+x}Ba_{2-x}Cu_4O_{8\pm\delta}$ (Y124ss) поряд з основною надпровідною фазою Y124 спостерігається наявність домішок зеленої ненадпровідної фази $BaCuO_2$, а також в деяких випадках купрум (II) оксиду, при цьому відбувається зміна параметрів кристалічної решітки в порівнянні з чистою Y124 фазою.

Ці дані узгоджуються з результатами рентгенографічного аналізу.

Показано (табл. 1), що для системи $Y_xYBa_{2-x}Cu_4O_8$ спостерігається несуттєве збільшення

параметрів a , b , c зі збільшенням ступеня заміщення x , а також збільшення об'єму (V) елементарної комірки, але ці зміни відбуваються практично в межах похибки вимірювання. Це пов'язано з невеликим ступенем заміщення.

Резистивні вимірювання зразків в системі $Y_xYBa_{2-x}Cu_4O_{8\pm\delta}$ в інтервалі температур 300-78 К показали (табл. 1), що надпровідний перехід при температурі вище 77 К спостерігається для зразків з $x = 0, 0,05, 0,1, 0,15, 0,2$.

Таким чином, в результаті роботи синтезовано зразки складу $YBa_2Cu_4O_{8\pm\delta}$, тверді розчини складу $Y_xYBa_{2-x}Cu_4O_{8\pm\delta}$ ($x = 0,05-0,2$) методами співосаження та керамічним. Відпрацьовано та уточнено оптимальні умови синтезу ВТНП матеріалів складу $YBa_2Cu_4O_{8\pm\delta}$. Показано, що використання методу сумісного осаження не завжди дозволяє досягти повного осаження одночасно всіх компонентів системи, що не сприяє утворенню гомогенної шихти стехіометричного складу. Досліджено характер зміни параметрів симетрії кристалічних ґраток та електропровідності синтезованих зразків $Y_xYBa_{2-x}Cu_4O_8$ від їх складу. Показано, що надпровідний перехід при температурі вище 77 К в системах $Y_xYBa_{2-x}Cu_4O_{8\pm\delta}$ спостерігається для всіх зразків.

- [1] Ю.Д. Третьяков, Е.А. Гудилин. Химические принципы получения металлооксидных сверхпроводников // *Успехи химии*, **69**(1), сс. 1-34 (2000).
- [2] Yu.D. Tret'yakov, E.A. Goodilin. Fundamental chemical aspects of the synthesis of neodymium-barium cuprates // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, **46**(3), pp. S203-S234 (2001).
- [3] N. Kagawa, T. Ishida, K. Okuda, S. Adachi, S. Tajima. Superconducting anisotropy in double-chain $YBa_2Cu_4O_8$ single crystals // *Physica C*, **357-360**, pp. 302-304 (2001).
- [4] B. Shoofs, V. Cloet, P. Vermeir. A water-based sol-gel technique for chemical solution deposition of $(RE)Ba_2Cu_3O_7$ ($RE = Nd$ and Y) superconducting thin films. // *Supercond. Sci. Technol.*, **19**(3), pp. 1178-1184 (2006).
- [5] X.G. Qiu, V.V. Moshchalkov, Y. Bruyseraeder, J. Karpinski, Y. Segawa. Vortex melting and decoupling transitions in $YBa_2Cu_4O_8$ single crystals // *Physica C*, **341-348**, pp. 1057-1058 (2000).
- [6] H. Matsui, H.G. Zheng, S. Tanaka, M. Suzuki, T. Hoshino. Fabrication and characterization of Y124 wires // *Physica C*, **282-287**, pp. 2565-2566. (1997).
- [7] L.C. Pathak, S.K. Mishra. A review on the synthesis of Y-Ba-Cu-oxide powder // *Supercond. Sci. Technol.*, **18**(9), pp. R67-R89 (2005).
- [8] Г. Шарло. *Методы аналитической химии*, Химия, М. 972с. (1965).
- [9] Г. Шварценбах, Г. Флашка. *Комплексонометрическое титрование*, Химия, М. 360 с. (1970).

K.E. Levitska, T.A. Voitenko, S.A. Nedilko

Superconducting in the System $Y_xYBa_{2-x}Cu_4O_{8\pm\delta}$ Taras Shevchenko Kyiv National University, Department of Chemistry
60, Volodymyrska str., 01033, Kyiv, Ukraine
kia_goth@ukr.net

$YBa_2Cu_4O_{8\pm\delta}$ and $Y_xYBa_{2-x}Cu_4O_{8\pm\delta}$ ($x = 0.05-0.2$) systems were synthesized using co-precipitation and ceramic methods. Dependence of parameters and kinds of lattice symmetry of $Y_xYBa_{2-x}Cu_4O_{8\pm\delta}$ from the displacement degree x was studied. At research of electric conductivity of samples $Y_xYBa_{2-x}Cu_4O_{8\pm\delta}$ ($x = 0.05-0.2$) it is positioned, that all samples pass in a superconducting condition at temperatures above 77 K.

УДК 535.3, 535.5

ISSN 1729-4428

Д.М. Фреїк, В.М. Бойчук, Л.В. Туровська, В.В. Борик

**Дефектна підсистема та кристалохімічні механізми
утворення твердих розчинів PbTe-CrTe**Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, Україна, 76025, e-mail: freik@pu.if.ua

На основі моделі складного спектра точкових дефектів у кристалах n- і p-PbTe запропоновані кристалоквазіхімічні формули для різних механізмів утворення твердих розчинів PbTe-CrTe. Розраховано залежності концентрацій точкових дефектів і холлівської концентрації носіїв струму від складу.

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

Стаття постуила до редакції 15.09.2008.; прийнята до друку 15.03.2009.

Вступ

Плюмбум телурид привертає до себе увагу у першу чергу через широке його використання в інфрачервоній техніці і термоелектричних пристроях [1]. Він кристалізується у структурі типу NaCl⁰ ($a = 6,461 \text{ \AA}$) і характеризується двосторонньою областю гомогенності [2]. Згідно [3], CrTe має гексагональну структуру типу NiAs, яка переходить у моноклінну (деформовану NiAs) при 54,55 ат. % Te. Встановлено [4, 5], що стехіометричного CrTe не існує. Розчинність CrTe в PbTe є невелика і слабо змінюється з температурою (рис. 1). Система PbTe-CrTe квазібінарна [6]. Виявлена температурна залежність розчинності хром телуриду в пльомбум телуриді, яка становить 1 мол. % при 500 К і 2 мол. % при 1100 К. Друга фаза являє собою хром телурид.

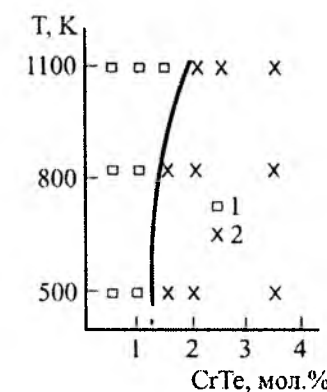


Рис. 1. Температурна залежність границі області гомогенності сплавів системи PbTe-CrTe (1 – однофазні, 2 – двофазні сплави) [6].

Із збільшенням вмісту хром телуриду у твердому розчині PbTe-CrTe стала кристалічної ґратки спочатку зменшується і після досягнення межі розчинності залишається практично незмінною (рис. 2 – крива – 1). Встановлено, що для області гомогенності із зростанням вмісту хром телуриду концентрація основних носіїв струму зменшується (рис. 2 – крива 2).

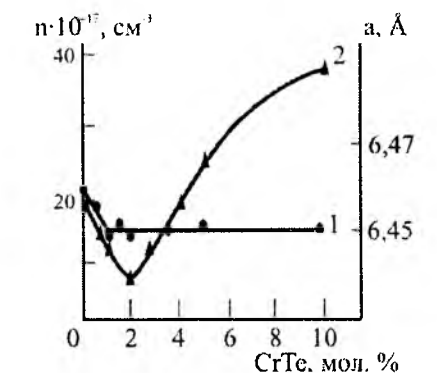


Рис. 2. Залежність параметра ґратки (1) та концентрації носіїв (2) від вмісту CrTe у системі PbTe-CrTe.

Що стосується електрофізичних параметрів при 1100 К, то встановлено (рис. 3), що із збільшенням вмісту хром телуриду коефіцієнт термо-е.р.с. (α) зростає (рис. 3 – крива 1), а питома термоелектрична потужність ($\alpha^2\sigma$) і питома електропровідність спадають (σ) (рис. 3 – криві 2 і 3). При досягненні межі розчинності спостерігається протилежний хід вказаних величин. Зразки володіють електронною провідністю.

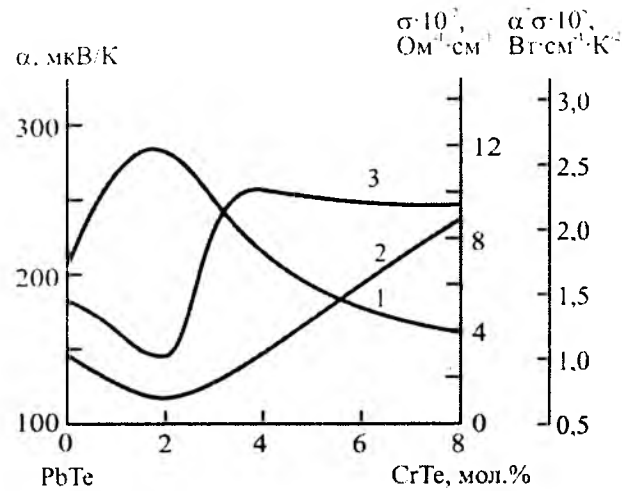


Рис. 3. Залежність коефіцієнта термо-е.р.с. $(1 - \alpha)$, питомої електропровідності $(2 - \sigma)$ і питомої термоелектричної потужності $(3 - \alpha^2 \sigma)$ від вмісту CrTe у системі PbTe-CrTe.

I. Кристалоквазіхімічні формули твердих розчинів

В основу методу кристалоквазіхімічного аналізу

$$\left[\text{Pb}_{1-\alpha\sigma}^x \text{V}_{\alpha\sigma(1-\delta)}'' \text{V}_{\alpha\sigma\delta}^{\prime} \right]_{\text{Pb}} \left[\text{Te}_{1-\alpha}^x \text{V}_{\alpha}^{\prime\prime} \right]_{\text{Te}} (\text{Pb}_{\alpha\sigma}^{\prime\prime})_i + (2\alpha + \alpha\sigma\delta)e^{\prime} \quad (2)$$

Її суперпозиція з легуючим кластером (1) представить кристалоквазіхімічну формулу твердого роз-

$$(1-x) \left\{ \left[\text{Pb}_{1-\alpha\sigma}^x \text{V}_{\alpha\sigma(1-\delta)}'' \text{V}_{\alpha\sigma\delta}^{\prime} \right]_{\text{Pb}} \left[\text{Te}_{1-\alpha}^x \text{V}_{\alpha}^{\prime\prime} \right]_{\text{Te}} (\text{Pb}_{\alpha\sigma}^{\prime\prime})_i + (2\alpha + \alpha\sigma\delta)e^{\prime} \right\} + x \left\{ \text{Cr}_{\text{Pb}}^x \text{Te}_{\text{Te}}^x \right\} \rightarrow \\ \rightarrow \left[\text{Pb}_{(1-\alpha\sigma)(1-x)}^x \text{Cr}_{\alpha\sigma(1-\delta)(1-x)}^x \text{V}_{\alpha\sigma(1-\delta)(1-x)}'' \text{V}_{\alpha\sigma\delta(1-x)}^{\prime} \right]_{\text{Pb}} \left[\text{Te}_{(1-\alpha)(1-x)+x}^x \text{V}_{\alpha(1-x)}^{\prime\prime} \right]_{\text{Te}} (\text{Pb}_{\alpha\sigma(1-x)}^{\prime\prime})_i + (2\alpha + \alpha\sigma\delta)(1-x)e^{\prime} \quad (3)$$

Тут x – мольна частка CrTe у твердому розчині, α – величина початкового відхилення від стехіометрії на бік Pb, δ – коефіцієнт диспропорціонування зарядового стану вакансій Плюмбуму $\text{V}_{\text{Pb}}^{1-}, \text{V}_{\text{Pb}}^{2-}$, σ – частка міжвузлових атомів Плюмбуму Pb_i^{2+} , e^{\prime} – електрони,

$$\left[\text{Pb}_{1-\beta}^x \text{V}_{\beta(1-\delta)}'' \text{V}_{\beta\delta}^{\prime} \right]_{\text{Pb}} \left[\text{Te}_{1-\beta\gamma}^x \text{V}_{\beta\gamma}^{\prime\prime} \right]_{\text{Te}} (\text{Te}_{\beta\gamma}^x)_i + \beta(2-2\gamma-\delta)h^{\ast} \quad (4)$$

а твердого розчину:

$$(1-x) \left\{ \left[\text{Pb}_{1-\beta}^x \text{V}_{\beta(1-\delta)}'' \text{V}_{\beta\delta}^{\prime} \right]_{\text{Pb}} \left[\text{Te}_{1-\beta\gamma}^x \text{V}_{\beta\gamma}^{\prime\prime} \right]_{\text{Te}} (\text{Te}_{\beta\gamma}^x)_i + \beta(2-2\gamma-\delta)h^{\ast} \right\} + x \left\{ \text{Cr}_{\text{Pb}}^x \text{Te}_{\text{Te}}^x \right\} \rightarrow \\ \rightarrow \left[\text{Pb}_{(1-\beta)(1-x)}^x \text{Cr}_{\beta(1-\delta)(1-x)}^x \text{V}_{\beta(1-\delta)(1-x)}'' \text{V}_{\beta\delta(1-x)}^{\prime} \right]_{\text{Pb}} \left[\text{Te}_{(1-\beta\gamma)(1-x)+x}^x \text{V}_{\beta\gamma(1-x)}^{\prime\prime} \right]_{\text{Te}} (\text{Te}_{\beta\gamma(1-x)}^x)_i + [\beta(2-2\gamma-\delta)(1-x)]h^{\ast} \quad (5)$$

Тут β – величина початкового відхилення від стехі-

метричного складу на бік Te, γ – частка міжвузлових атомів Телуру Te_i^{\ast} .

Механізм В (вкорінення). Легуючий кластер: $\text{V}_{\text{Pb}}'' \text{V}_{\text{Te}}^{\prime\prime} + \text{Cr}^{2+} \text{Te}^{2-} \rightarrow \text{Cr}_{\text{Pb}}^x \text{Te}_{\text{Te}}^x$. Кристалоквазіхімічна формула n-PbTe зі складним спектром точкових дефектів у катіонній підґратці (одно- і двозарядні вакансії Плюмбуму $\text{V}_{\text{Pb}}^{\prime}, \text{V}_{\text{Pb}}^{\prime\prime}$), згідно [8], має вигляд:

Механізм А (заміщення вакансій). Легуючий кластер: $\text{V}_{\text{Pb}}'' \text{V}_{\text{Te}}^{\prime\prime} + \text{Cr}^{2+} \text{Te}^{2-} \rightarrow \text{Cr}_{\text{Pb}}^x \text{Te}_{\text{Te}}^x$.

Кристалоквазіхімічна формула n-PbTe зі складним спектром точкових дефектів у катіонній підґратці (одно- і двозарядні вакансії Плюмбуму $\text{V}_{\text{Pb}}^{\prime}, \text{V}_{\text{Pb}}^{\prime\prime}$), згідно [8], має вигляд:

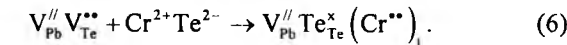
h^{\ast} – дірки.

Аналогічно для твердих розчинів p-PbTe-CrTe. Кристалоквазіхімічна формула p-PbTe:

ометричного складу на бік Te, γ – частка міжвузло-

вих атомів Телуру Te_i^{\ast} .

Механізм В (вкорінення). Легуючий кластер:



Тоді кристалоквазіхімічна формула для n-PbTe-CrTe:

$$(1-x) \left\{ \left[\text{Pb}_{1-\alpha\sigma}^x \text{V}_{\alpha\sigma(1-\delta)}'' \text{V}_{\alpha\sigma\delta}^{\prime} \right]_{\text{Pb}} \left[\text{Te}_{1-\alpha}^x \text{V}_{\alpha}^{\prime\prime} \right]_{\text{Te}} (\text{Pb}_{\alpha\sigma}^{\prime\prime})_i + (2\alpha + \alpha\sigma\delta)e^{\prime} \right\} + x \left\{ \text{V}_{\text{Pb}}'' \text{Te}_{\text{Te}}^x (\text{Cr}^{\prime\prime})_i \right\} \rightarrow \\ \rightarrow \left[\text{Pb}_{(1-\alpha\sigma)(1-x)}^x \text{V}_{\alpha\sigma(1-\delta)(1-x)}'' \text{V}_{\alpha\sigma\delta(1-x)}^{\prime} \right]_{\text{Pb}} \left[\text{Te}_{(1-\alpha)(1-x)+x}^x \text{V}_{\alpha(1-x)}^{\prime\prime} \right]_{\text{Te}} (\text{Pb}_{\alpha\sigma(1-x)}^{\prime\prime})_i (\text{Cr}_{\alpha\sigma}^{\prime\prime})_i + \\ + (2\alpha + \alpha\sigma\delta)(1-x)e^{\prime} \quad (7)$$

Аналогічно кристалоквазіхімічна формула для твердих розчинів p-PbTe-CrTe:

$$(1-x) \left\{ \left[\text{Pb}_{1-\beta}^x \text{V}_{\beta(1-\delta)}'' \text{V}_{\beta\delta}^{\prime} \right]_{\text{Pb}} \left[\text{Te}_{1-\beta\gamma}^x \text{V}_{\beta\gamma}^{\prime\prime} \right]_{\text{Te}} (\text{Te}_{\beta\gamma}^x)_i + \beta(2-2\gamma-\delta)h^{\ast} \right\} + x \left\{ \text{V}_{\text{Pb}}'' \text{Te}_{\text{Te}}^x (\text{Cr}^{\prime\prime})_i \right\} \rightarrow \\ \rightarrow \left[\text{Pb}_{(1-\beta)(1-x)}^x \text{V}_{\beta(1-\delta)(1-x)}'' \text{V}_{\beta\delta(1-x)}^{\prime} \right]_{\text{Pb}} \left[\text{Te}_{(1-\beta\gamma)(1-x)+x}^x \text{V}_{\beta\gamma(1-x)}^{\prime\prime} \right]_{\text{Te}} (\text{Te}_{\beta\gamma(1-x)}^x)_i (\text{Cr}_{\beta\gamma}^{\prime\prime})_i + \\ + [\beta(2-2\gamma-\delta)(1-x)]h^{\ast} \quad (8)$$

II. Розрахунок концентрації дефектів і носіїв струму

Запропонований механізм утворення твердих розчинів, а також кристалоквазіхімічні формули (3), (5), (7) і (8) дають можливість визначити як концентрації окремих точкових дефектів, так і носіїв

$$q_n n + q_{\text{V}_{\text{Pb}}''} [\text{V}_{\text{Pb}}''] + q_{\text{V}_{\text{Pb}}^{\prime}} [\text{V}_{\text{Pb}}^{\prime}] = q_p p + q_{\text{V}_{\text{Te}}^{\prime\prime}} [\text{V}_{\text{Te}}^{\prime\prime}] + q_{\text{Pb}_i^{\prime\prime}} [\text{Pb}_i^{\prime\prime}], \quad (3')$$

де $p = 0$, $n = A(2\alpha + \alpha\sigma\delta)(1-x)$,
 $[\text{V}_{\text{Pb}}^{\prime}] = A\alpha\sigma(1-\delta)(1-x)$, $[\text{V}_{\text{Pb}}^{\prime\prime}] = A\alpha\sigma\delta(1-x)$,
 $[\text{V}_{\text{Te}}^{\prime\prime}] = A\alpha(1-x)$, $[\text{Pb}_i^{\prime\prime}] = A\alpha\sigma(1-x)$.

За умови, що заряди дефектів мають цілочислове значення $q_n = q_{\text{V}_{\text{Pb}}''} = q_p = 1$, $q_{\text{V}_{\text{Pb}}^{\prime}} = q_{\text{V}_{\text{Te}}^{\prime\prime}} = q_{\text{Pb}_i^{\prime\prime}} = 2$, рівняння (3') прийме вигляд:

$$A(2\alpha + \alpha\sigma\delta)(1-x) + 2A\alpha\sigma(1-\delta)(1-x) + A\alpha\sigma\delta(1-x) = 2A\alpha(1-x) + 2A\alpha\sigma(1-x) \quad (3'')$$

Тут $A = \frac{2Z}{a^3}$, Z – число структурних одиниць в елементарній комірниці, a – параметр ґратки. Холлівська концентрація носіїв струму $n_H = |n - p|$ буде визначатися як:

$$q_n n + q_{\text{V}_{\text{Pb}}''} [\text{V}_{\text{Pb}}''] + q_{\text{V}_{\text{Pb}}^{\prime}} [\text{V}_{\text{Pb}}^{\prime}] = q_p p + q_{\text{V}_{\text{Te}}^{\prime\prime}} [\text{V}_{\text{Te}}^{\prime\prime}], \quad (5')$$

де $n = 0$, $p = A\beta(2-2\gamma-\delta)(1-x)$,

$$n_H = A(2\alpha + \alpha\sigma\delta)(1-x) \quad (3''')$$

Аналогічно для p-PbTe-CrTe, згідно (5), повне рівняння електронейтральності матиме вигляд:

$$[\text{V}_{\text{Pb}}^{\prime}] = A\beta(1-\delta)(1-x), \quad [\text{V}_{\text{Pb}}^{\prime\prime}] = A\beta\delta(1-x),$$

$$[V_{Te}^{2+}] = A\beta\gamma(1-x), \quad q_n = q_{V_{Pb}^{2-}} = q_p = 1,$$

$$q_{V_{Pb}^{2-}} = q_{V_{Te}^{2+}} = 2.$$

$$2A\beta(1-\delta)(1-x) + A\beta\delta(1-x) = A\beta(2-2\gamma-\delta)(1-x) + 2A\beta\gamma(1-x), \quad (5'')$$

а холлівська концентрація:

$$n_H = A\beta(2-2\gamma-\delta)(1-x). \quad (5''')$$

Аналогічні розрахунки можна провести для механізму В.

Результати проведених розрахунків холлівської концентрації та концентрації точкових дефектів наведено на рис. 4–6.

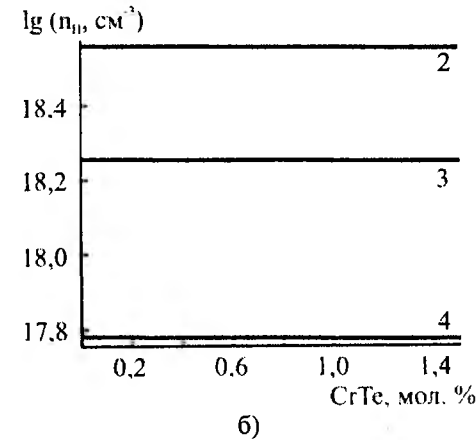
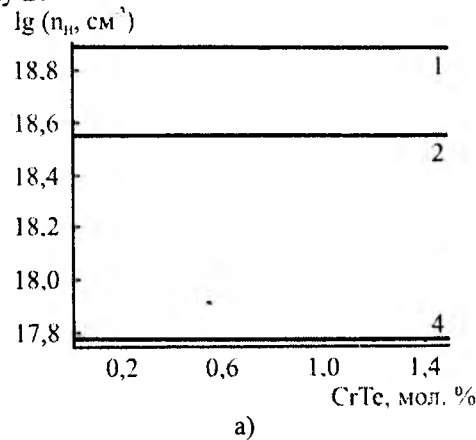


Рис. 4. Залежність холлівської концентрації носіїв струму (n_H) для кристалів p-PbTe-CrTe (а) та n-PbTe-CrTe (б) від складу для різного значення початкового відхилення від стехіометрії α (β): 0,013 (1); 0,006 (2); 0,003 (3), 0,001 (4); механізм А (ат. %: $\delta = 0,8$, σ (γ) = 0,4).

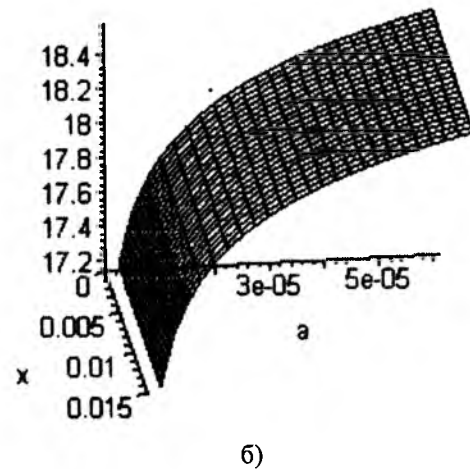
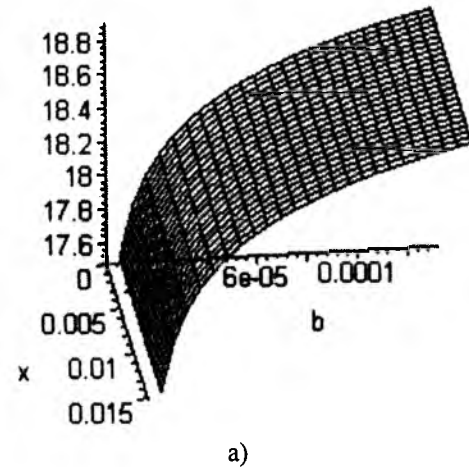


Рис. 5. Просторові діаграми залежності холлівської концентрації носіїв струму (n_H) для кристалів p-PbTe-CrTe (а) і n-PbTe-CrTe (б) від складу (x) і початкового відхилення від стехіометрії α (β): механізм А (ат. %: $\delta = 0,8$, σ (γ) = 0,4).

III. Результати досліджень та їх обговорення

Аналіз отриманих даних (рис. 4, 5) свідчить про відсутність відмінності у загальних тенденціях зміни холлівської концентрації носіїв заряду для розглянутих механізмів. У випадку p-PbTe-CrTe (рис. 4, а) зміна холлівської концентрації зі збільшенням вмісту CrTe незначна, і її значення тим більші, чим більше відхилення від стехіометрії. Для n-PbTe-CrTe

(рис. 4, б) холлівська концентрація слабо зменшується.

Особливості, що спостерігаються у зміні холлівської концентрації носіїв заряду (рис. 4, 5), зв'язані з характерними співвідношеннями між окремими точковими дефектами (рис. 6). Так, зокрема, для механізму А концентрації дефектів змінюються незначно (рис. 6, а, б). Суттєвий вплив на холлівську концентрацію для р-типу мають двозарядні вакансії Плюмбуму V_{Pb}^{2-} (рис. 6, а), а для п-типу – вакансії халькогена V_{Te}^{2+} (рис. 6, б).

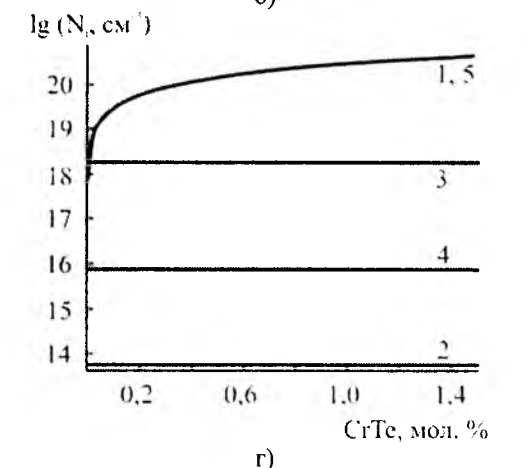
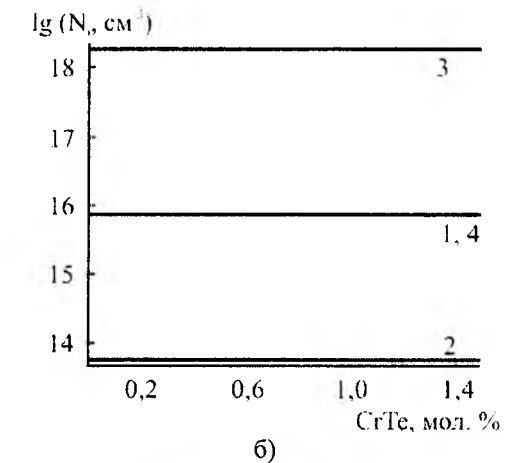
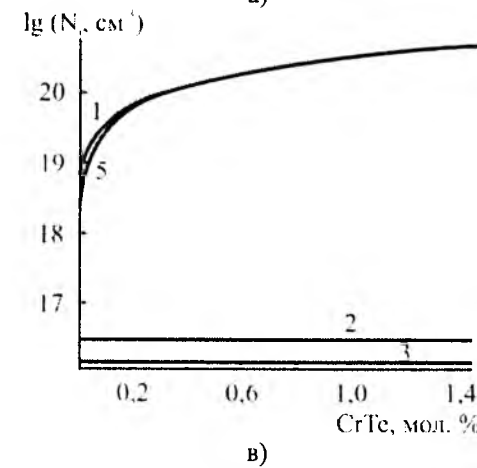
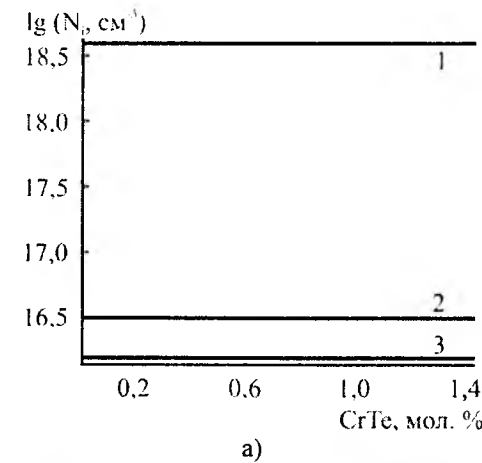


Рис. 6. Залежність концентрації дефектів (N_i) для кристалів p-PbTe-CrTe (а – механізм А, в – механізм В) (ат. %: $\beta = 0,013$, $\delta = 0,8$, $\gamma = 0,4$) і n-PbTe-CrTe (б – механізм А, г – механізм В) (ат. %: $\alpha = 0,006$, $\delta = 0,8$, $\sigma = 0,4$): від складу: 1 – [V_{Pb}^{2-}], 2 – [V_{Pb}^{+}], 3 – [V_{Te}^{2+}]; 4 – [Pb_i^{2+}], 5 – [Cr_i^{2+}].

Зазначимо, що для механізму В у випадку р-типу провідності значний внесок в холлівську концентрацію вкладають точкові дефекти V_{Pb}^{2-} та Cr_i^{2+} (рис. 6, в). Для п-типу помітну роль відіграють дефекти V_{Pb}^{2-} , Cr_i^{2+} , V_{Te}^{2+} , концентрація яких зростає із збільшенням вмісту CrTe (рис. 6, г).

Кристалоквазіхімічний аналіз процесів дефектоутворення у твердих розчинах PbTe-CrTe вказує на можливість реалізації як механізму заміщення (3), (5), так і механізму вкорінення (7), (8) Хрому, які для електронного плюмбум телуриду виявляють акцепторну дію – обумовлюють зменшення концентрації електронів (рис. 4, б), що спостерігається на експерименті (рис. 2 – крива 2).

Аналізуючи дані експерименту (рис. 2) та теоретичні розрахунки (рис. 4 – б), а також порівнюючи значеннями атомних і ковалентних радіусів Pb і Cr, можна зробити висновок про переважання того чи іншого механізму утворення твердих розчинів. Так як іонний радіус Хрому значно менший за іонний радіус Плюмбуму:

$r_{Cr^{2+}} < r_{Pb^{2+}}$ ($r_{Cr^{2+}} = 0,83 \text{ \AA}$, $r_{Pb^{2+}} = 1,26 \text{ \AA}$) [9], то реалізація механізму заміщення буде причиною зменшення параметра ґратки. Механізм вкорінення в свою чергу буде спричиняти зростання параметра ґратки, що суперечить експерименту (рис. 2 – крива 1). Отже, домінуючим є механізм заміщення.

Висновки

1. Представлено залежність фізико-хімічних властивостей твердого розчину PbTe-CrTe від складу.
2. Виконано кристалохімічний аналіз механізмів утворення твердого розчину.
3. Запропоновано кристалоквазіхімічні формули твердих розчинів n-PbTe-CrTe та p-PbTe-CrTe, які враховують складний спектр точкових дефектів у плюмбум телуриді.
4. Розраховано залежності холлівської концентрації носіїв струму та точкових дефектів твердих розчинів від складу та початкового відхилення від стехіометрії в основній матриці.
5. Показано, що у твердому розчині PbTe-CrTe реалізується механізм заміщення Плюмбуму атомами Хрому.

Фрейк Д.М. – заслужений діяч науки і техніки України, академік Академії наук вищої школи України, доктор хімічних наук, професор, директор Фізико-хімічного інституту, завідувач кафедри фізики і хімії твердого тіла;
Бойчук В.М. – кандидат хімічних наук, доцент;
Туровська Л.В. – студент фізико-технічного факультету;
Борик В.В. – інженер патентознавець I категорії.

- [1] В.М. Шперун, Д.М. Фреїк, Р.І. Запукляк. *Термоелектрика телуриду свинцю та його аналогів*. Плай, Івано-Франківськ. 250 с. (2000).
- [2] Н.Х. Абрикосов, Л.М. Шалимова. *Полупроводниковые материалы на основе соединений $A^{IV}B^{VI}$* . Наука, М. 196 с (1975).
- [3] I. Oftedal. Uber einige Kristallstrukturen vom Typus NiAs // *Z. Phys. Chem*, **128**, pp. 135–153 (1927).
- [4] M. Chevreton, E.F. Bertuat, F. Jellinek. Quelques remarques sur le systeme Cr–Te CrTe // *Acta Crystallogr.*, **16**, pp. 431–435 (1963).
- [5] T. Hiron, S. Chiba. On the Magnetic Anisotropy of Single Crystal of Chromium Telluride // *J. Phys. Soc. Jpn.*, **15** (11), pp. 1991–1994 (1960).
- [6] С.А.Стравпанидис, А.А. Куция, Р.А. Маркелия, Г.А. Кейян, Ю.А. Мальцев. Система PbTe-CrTe // *Неорганические материалы*, **22** (5), сс. 744–746 (1986).
- [7] С.С. Лісняк, Д.М. Фреїк, М.О. Галушак, В.В. Прокопів, І.М. Іванишин, В.В. Борик. Кристалоквазіхімія дефектів у халькогенідах свинцю // *Фізика і хімія твердого тіла*, **1** (2), сс. 131-134 (2000).
- [8] В.М. Бойчук, О.В. Ткачик, Л.В. Туровська, Н.І. Дикун. Кристалоквазіхімічні формули нестехіометричного пльомбум телуриду із складним спектром точкових дефектів і процеси самолегування // *Фізика і хімія твердого тіла*, **8** (2), сс. 366-373 (2007).
- [9] С.А. Семилетов. Тетраэдрические и октаэдрические ковалентные радиусы // *Кристаллография*, **21** (4), сс. 752-758 (1976).

D.M. Freik, V.M. Boychuk, L.V. Turovska, V.V. Boryk

Defective Subsystem and Crystal-Chemical Mechanisms of Formation of PbTe-CrTe Solid Solutions

Vasyl Stefanyk PreCarpathian National University
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine, e-mail: freik@pu.if.ua

On the basis of model of the difficult spectrum of point defects in n-and p-PbTe crystals crystal-quasichemical formulas for different mechanisms of formation of PbTe-CrTe solid solution are offered. Dependences of concentrations of point defects and Holl's concentration of transmitters of current from composition are calculated.

PACS 77.22.CH, 77.22.GM, 77.65.-J, 77.84.FA, 77.65.FS

ISSN 1729-4428

Р.Р. Левицький¹, І.Р. Зачек², А.С. Вдович¹

Поперечна релаксація в сегнетоелектриках з водневими зв'язками сім'ї KN_2PO_4

¹Інститут фізики конденсованих систем НАН України,
вул. Свенціцького, 1, Львів, 79011, Україна, E-mail: vas@ph.icmp.lviv.ua
²Національний університет "Львівська політехніка"
вул. С. Бандери 12, 79013, Львів, Україна

У рамках модифікованої моделі протонного впорядкування з врахуванням лінійних за деформаціями ϵ_6 і ϵ_4 внесків в енергію протонної системи в наближенні чотиричастинкового кластера за короткосяжними і середнього поля за далекосяжними взаємодіями розраховано поперечні динамічні діелектричні характеристики для механічно затиснутих і механічно вільних кристалів типу KD_2PO_4 . Проведено ґрунтовний числовий аналіз отриманих результатів. Знайдено оптимальний набір мікропараметрів, який дав змогу на належному рівні описати наявні експериментальні дані для сегнетоелектриків KN_2PO_4 , $\text{K}(\text{H}_{0,07}\text{D}_{0,93})_2\text{PO}_4$, KN_2AsO_4 і RbH_2PO_4 .

Ключові слова: сегнетоелектрики, кластерне наближення, поперечна динамічна проникність, п'єзоелектричний резонанс.

Стаття поступила до редакції 15.07.2008; прийнята до друку 15.03.2009.

Вступ

Сегнетоелектрики типу MD_2XO_4 ($M = \text{K}, \text{Rb}; X = \text{P}, \text{As}$) у параелектричній фазі кристалізуються в класі $\bar{4} \cdot m$ тетрагональної сингонії (просторова група $I\bar{4}2d$ з нецентросиметричною точковою групою D_{2d}) і тому вони володіють п'єзоелектричними властивостями. При прикладанні відповідних електричних полів і зсувних напруг певної симетрії є можливість вивчати роль п'єзоелектричних взаємодій у фазовому переході та їх вплив на фізичні характеристики цих кристалів. Важливим є також і те, що в цих кристалах при сегнетоелектричному фазовому переході виникає спонтанна деформація $\epsilon_6 = \epsilon_{12}$, яка приводить до зміни їх симетрії.

Фундаментальні результати для сегнетоактивних сполук сім'ї KN_2PO_4 отримані в роботах [1-8]. При цьому для деформованих кристалів типу KN_2PO_4 вперше було модифіковано [1,2], врахувавши деформацію ϵ_6 , гамільтоніан протонної моделі, який містить деформаційне молекулярне поле і враховує лише розщеплення енергій бічних протонних конфігурацій. Пізніше в роботах [3,4], врахувавши усі можливі розщеплення енергій протонних конфігурацій, які зумовлені деформацією ϵ_6 , було вперше розраховано і досліджено термодинамічні, діелектричні, п'єзоелектричні та пружні характеристики

сегнетоелектриків типу KD_2PO_4 . Було досліджено фазовий перехід і вплив напруги σ_6 та поля E_3 на фізичні характеристики кристалу $\text{K}(\text{H}_{0,12}\text{D}_{0,88})_2\text{PO}_4$. Дослідження термодинамічних і поздовжніх п'єзоелектричних та пружних характеристик сегнетоелектриків типу KN_2PO_4 з врахуванням тунелювання та п'єзоелектричної взаємодії проведено в роботах [5,6]. Показано, що при належному виборі параметрів теорії має місце добрий кількісний опис запропонованої теорією відповідних експериментальних даних для цих характеристик. Слід також відзначити, що в роботі [7] проведено ґрунтовне дослідження механізму виникнення спонтанної деформації ϵ_6 у сегнетоелектриках типу KN_2PO_4 та вплив на неї взаємодії протонів з акустичними коливаннями ґратки. Робота [8] присвячена дослідженню в рамках модифікованої протонної моделі теплових і поздовжніх діелектричних, п'єзоелектричних та пружних характеристик кристалів типу $\text{M}(\text{H}_x\text{D}_x)_2\text{XO}_4$ без врахування тунелювання. Крім того, вивчено релаксаційні явища в механічно затиснутих і механічно вільних кристалах цього типу, а також розраховано для них поглинання і швидкість ультразвуку. Було встановлено, що п'єзоелектрична взаємодія слабо впливає на величину спонтанної поляризації і молярної теплоємності, але приводить до відмінності між діелектричними проникностями механічно

затиснутого і вільного кристалів.

Актуальним є дослідження фізичних характеристик сегнетоелектриків MD_2XO_4 при прикладанні до них поперечних зовнішніх електричних полів E_1 і E_2 та зсувних напруг σ_4 і σ_5 , які незалежно індують відповідні внески в поляризації P_1 і P_2 та деформації ϵ_4 і ϵ_5 цих кристалів із врахуванням при цьому наявності в них спонтанної деформації ϵ_6 . Слід відзначити, що в переважній більшості робіт, присвячених дослідженню поперечних діелектричних характеристик кристалів MD_2XO_4 , п'єзоелектричні взаємодії не враховувались.

Поперечна релаксація в сегнетоелектриках типу KD_2PO_4 в рамках моделі протонного впорядкування вивчалась в роботах [9-11]. У наближенні чотиричастинкового кластера, нехтуючи далекосяжними взаємодіями, було розраховано поперечні статичну і комплексну діелектричні проникності та часи релаксації KD_2PO_4 . Була зроблена спроба обговорення на основі запропонованої теорії експериментальних даних робіт [12,13], але вона не була реалізована на належному рівні. Пізніше поперечна релаксація в сегнетоелектриках типу KD_2PO_4 вивчалась і в роботах [14-18]. У цих роботах у наближенні чотиричастинкового кластера з врахуванням короткосяжних та далекосяжних взаємодій було розраховано поперечні статичні та динамічні характеристики сегнетоелектриків типу KD_2PO_4 . Було показано, що при належному виборі параметрів теорії має місце задовільний кількісний опис запропонованою теорією наявних експериментальних даних [17-19].

В роботах [20-22] була розвинена більш послідовна теорія динамічних явищ в сегнетоактивних сполуках сім'ї KN_2PO_4 з врахуванням в рамках кластерного наближення тунелювання. Було вперше встановлено, що динамічні характеристики в цих кристалах визначаються ефективним параметром тунелювання, перенормованим короткодією. Слід відзначити, що ефективне тунелювання є значно меншим від відповідного параметра, який входить в гамільтоніан моделі. Фактично, має місце суттєве пригнічення тунелювання протонів на водневих зв'язках в сегнетоактивних сполуках сім'ї KN_2PO_4 .

У роботі [23] вперше було модифіковано протонну модель сегнетоактивних сполук сім'ї KN_2PO_4 шляхом врахування лінійних за деформаціями ϵ_4 і ϵ_5 внесків в енергію протонної системи. В наближенні чотиричастинкового кластера з врахуванням тунелювання було розраховано діелектричні, п'єзоелектричні та пружні характеристики сегнетоелектрика KN_2PO_4 та антисегнетоелектрика $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. Для парафазі отримано добре узгодження результатів розрахунку цих характеристик з відповідними експериментальними даними.

У цій роботі в рамках модифікованої моделі з врахуванням лінійних за деформаціями ϵ_4 і ϵ_6 внесків в енергію протонної системи, але без врахування

тунелювання протонів на водневих зв'язках у наближенні чотиричастинкового кластера будуть розраховані поперечні динамічні характеристики механічно вільних та механічно затиснутих сегнетоелектриків типу KD_2PO_4 . Буде проведено детальний числовий аналіз отриманих результатів та їх порівняння з наявними експериментальними даними для цього типу кристалів.

I. Гамільтоніан кристалу

Розглянемо систему дейтронів, які рухаються на O-D...O зв'язках в дейтерованих сегнетоелектричних ортофосфатах (ДСОФ). Примітивна комірка гратки Браве ДСОФ складається з двох тетраедрів PO_4 разом з чотирма водневими зв'язками, що відносяться до одного з них (тетраедра типу "А"); водневі зв'язки, які підходять до другого тетраедра (типу "В"), належать чотирьом найближчим структурним елементам, які його оточують (рис. 1). Тут ①, ②, ③ і ④ – водневі зв'язки, 1, 2 – положення дейтронів на цих

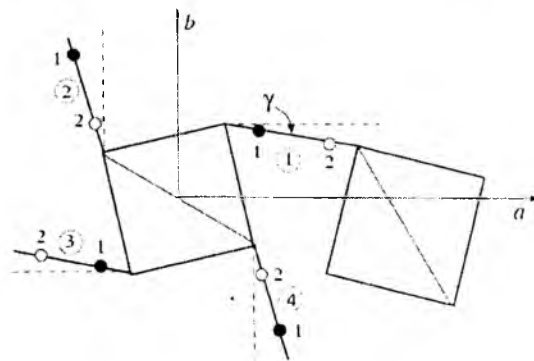


Рис. 1. Примітивна комірка гратки Браве ДСОФ. Показано одну з числа можливих сегнетоелектричних протонних конфігурацій.

зв'язках.

Гамільтоніан дейтронної системи ДСОФ з врахуванням короткосяжних і далекосяжних взаємодій при наявності одновісної напруги $\sigma_4 = \sigma_{23}$ кристалу в площині (b, c) під кутом $\frac{\pi}{4}$ до осей, коли виникає деформація $\epsilon_4 = \epsilon_{23}$ і при прикладанні зовнішнього поля E_1 , напрямленого вздовж кристалографічної осі a , складається із "затравочної" та псевдоспінової частин:

$$\hat{H} = NH^0 + \hat{H}_s, \quad (2.1)$$

де N – загальна кількість примітивних комірок. "Затравочна" частина енергії примітивної комірки, яка виражається через деформації ϵ_j ($j = 4, 6$) і електричне поле E_1 , включає в себе пружну, п'єзоелектричну та діелектричну складові:

$$H^0 = \frac{\bar{V}}{2}(c_{44}^{E_0}\epsilon_4^2 + c_{66}^{E_0}\epsilon_6^2) - \bar{V}e_{14}^0\epsilon_4 E_1 - \frac{\bar{V}}{2}\chi_{11}^{E_0}E_1^2. \quad (2.2)$$

Перші два доданки в правій частині (2.2) –

пружна енергія, яка не залежить від розміщення дейтронів на водневих зв'язках ($c_{66}^{E_0}, c_{44}^{E_0}$ – "затравочні" пружні сталі); третій – енергія взаємодій між поляризацією, що виникає за рахунок п'єзоелектричного ефекту при деформації ϵ_4 без врахування водневих зв'язків і полем E_1 (e_{14}^0 – "затравочний" коефіцієнт п'єзоелектричної напруги); четвертий доданок відповідає енергії, яка зумовлена поляризацією, що індуквана зовнішнім електричним полем незалежно від конфігурації дейтронів на водневих зв'язках ($\chi_{11}^{E_0}$ – "затравочна" діелектрична сприйнятливості), $\bar{V} = \frac{V}{k_B}$, V – об'єм примітивної комірки, k_B – стала Больцмана.

Псевдоспінова частина гамільтоніану має вигляд

$$\hat{H}_s = \frac{1}{2} \sum_{qq'} J_{qq'}(qq') \frac{\langle \sigma_{qq'} \rangle}{2} \frac{\langle \sigma_{qq'} \rangle}{2} - \sum_{qq'} 2\mu F_q \frac{\sigma_{qq'}}{2} + \hat{H}_{s,s} - \sum_{qq'} \mu_j F_j \frac{\sigma_{qq'}}{2} \quad (2.3)$$

Перші два доданки в (2.3) – гамільтоніан середнього поля за далекосяжними диполь-дипольними взаємодіями і непрямыми через коливання гратки міждейтронними взаємодіями, а також середнього поля, індукованого п'єзоелектричною взаємодією, причому

$$\begin{aligned} \bar{H}_q^{(4)} = & (-\delta_{s6}\epsilon_6 - 2\delta_{16}\epsilon_6) \left(\frac{\sigma_{q1}\sigma_{q2}\sigma_{q3}}{2 \cdot 2 \cdot 2} + \frac{\sigma_{q1}\sigma_{q2}\sigma_{q4}}{2 \cdot 2 \cdot 2} + \frac{\sigma_{q1}\sigma_{q3}\sigma_{q4}}{2 \cdot 2 \cdot 2} + \frac{\sigma_{q2}\sigma_{q3}\sigma_{q4}}{2 \cdot 2 \cdot 2} \right) + \\ & + 2(\delta_{a4}\epsilon_4 - \delta_{14}\epsilon_4) \left(\frac{\sigma_{q1}\sigma_{q2}\sigma_{q4}}{2 \cdot 2 \cdot 2} - \frac{\sigma_{q2}\sigma_{q3}\sigma_{q4}}{2 \cdot 2 \cdot 2} \right) + (V + \delta_{a6}\epsilon_6) \left(\frac{\sigma_{q1}\sigma_{q2}}{2 \cdot 2} + \frac{\sigma_{q3}\sigma_{q4}}{2 \cdot 2} \right) + (V - \delta_{a6}\epsilon_6) \left(\frac{\sigma_{q2}\sigma_{q3}}{2 \cdot 2} + \frac{\sigma_{q4}\sigma_{q1}}{2 \cdot 2} \right) + \\ & + U \left(\frac{\sigma_{q1}\sigma_{q2}}{2 \cdot 2} + \frac{\sigma_{q2}\sigma_{q4}}{2 \cdot 2} \right) + \Phi \frac{\sigma_{q1}\sigma_{q2}\sigma_{q3}\sigma_{q4}}{2 \cdot 2 \cdot 2 \cdot 2} - \frac{1}{4}(\delta_{s6}\epsilon_6 - 2\delta_{16}\epsilon_6) \sum_{j=1}^4 \frac{\sigma_{qq'}}{2} - \frac{1}{2}(\delta_{a4}\epsilon_4 + \delta_{14}\epsilon_4) \left(\frac{\sigma_{q1}}{2} - \frac{\sigma_{q3}}{2} \right) - \sum_{j=1}^4 \frac{x_{j4}}{\beta} \frac{\sigma_{qq'}}{2}. \quad (2.4) \end{aligned}$$

Тут використані такі позначення:

$$V = -\frac{w_1}{2}, \quad U = \frac{w_1}{2} - \epsilon, \quad \Phi = 4\epsilon - 8w + 2w_1,$$

де $\epsilon = \epsilon_a - \epsilon_s$, $w = \epsilon_1 - \epsilon_2$, $w_1 = \epsilon_0 - \epsilon_5$ – т. зв. слетерівські енергії, а ϵ_s , ϵ_a , ϵ_1 і ϵ_0 – енергії конфігурацій дейтронів поблизу тетраедра PO_4 ; $\delta_{s6}, \delta_{16}, \delta_{a6}, \delta_{14}, \delta_{a4}$ – деформаційні потенціали;

$$\begin{aligned} x_{14} = & \beta[-\Delta_4 + 2v_1\eta_1^{(1)} + 2v_1\eta_3^{(1)} + 2v_2\eta_2^{(1)} + 2v_2\eta_4^{(1)} - 2\psi_6\epsilon_6 \pm 2\psi_4\epsilon_4 \pm \mu_1 \cos \gamma E_1], \\ x_{24} = & \beta[-\Delta_4 + 2v_2\eta_1^{(1)} + 2v_2\eta_3^{(1)} + 2v_1\eta_2^{(1)} + 2v_1\eta_4^{(1)} - 2\psi_6\epsilon_6 \pm \mu_2 \sin \gamma E_1], \end{aligned} \quad (2.5)$$

де Δ_4 – ефективне поле, яке створене сусідніми поза межами кластера зв'язками. Одночастинкові гамільтоніани дейтронів мають вигляд

$$\hat{H}_q^{(1)}(j) = \frac{\bar{x}_{j4}}{\beta} \frac{\sigma_{qq'}}{2}, \quad (2.6)$$

де

$$\bar{x}_{j4} = -\beta\Delta_4 + x_{j4}.$$

$$\begin{aligned} \mu F_1 = & v_1\eta_1^{(1)} + v_1\eta_3^{(1)} + v_2\eta_2^{(1)} + v_2\eta_4^{(1)} - \psi_6\epsilon_6 \pm \psi_4\epsilon_4, \\ \mu F_2 = & v_2\eta_1^{(1)} + v_2\eta_3^{(1)} + v_1\eta_2^{(1)} + v_1\eta_4^{(1)} - \psi_6\epsilon_6, \end{aligned}$$

де $\eta_j^{(1)} = \langle \sigma_{qq'} \rangle$ – середнє значення ізінгівського псевдоспіна $\sigma_{qq'} = \pm 1$, два власні значення якого відповідають двом рівноважним положенням дейтрона на f -ому зв'язку в q -ій комірці:

$$v_1 = \frac{J_{11}}{4}, \quad v_2 = \frac{J_{12}}{4}, \quad v_3 = \frac{J_{13}}{4},$$

а $J_{qq'} = \sum_{R_q-R_{q'}} J_{qq'}(qq')$ – фур'є-образ константи

далекосяжних взаємодій між дейтронами; ψ_4, ψ_6 – т. зв. деформаційні потенціали. В (2.3) μ_{f1} – ефективні дипольні моменти водневих зв'язків, які, як показано в [24], дорівнюють сумі дипольних моментів тетраедрів і водневих зв'язків, причому

$$\mu_{11} = -\mu_{31} = \mu_1 \cos \gamma, \quad \mu_{21} = -\mu_{41} = \mu_2 \sin \gamma.$$

$\hat{H}_{s,s}$ – гамільтоніан короткосяжних конфігураційних взаємодій між дейтронами поблизу тетраедрів PO_4 . Враховуючи специфіку кристалічної структури ДСОФ для розрахунку динамічних характеристик використаємо наближення чотиричастинкового кластера за короткосяжними взаємодіями. Чотиричастинковий гамільтоніан $\hat{H}_q^{(4)}$ дейтронів має вигляд:

II. Системи рівнянь для залежних від часу функцій розподілу

Поперечні динамічні властивості MD_2XO_4 будемо вивчати на основі динамічної моделі ДСОФ, яка ґрунтується на ідеях стохастичної моделі Глаубера [25]. На основі методики, яка розвинута в роботах [14-17], отримуємо наступну систему рівнянь для залежних від часу функцій розподілу

дейтронів

$$-\alpha \frac{d}{dt} \left\langle \prod_f \sigma_{qf} \right\rangle = \sum_f \left\langle \prod_f \sigma_{qf} \left[1 - \sigma_{qf} \tanh \frac{1}{2} \beta \varepsilon_{qf}^x(t) \right] \right\rangle, \quad (3.1)$$

де $\varepsilon_{qf}^x(t)$ – локальне поле, що діє на f' -ий дейтрон у q -ій комірі.

На основі гамільтоніану (2.5) легко отримати:

$$\begin{aligned} \tanh \frac{\beta \varepsilon_{q1}^x}{2} &= \tanh \frac{\beta}{2} \left[-\frac{1}{2} (V + \delta_{a6} \varepsilon_6) \sigma_{q2} - \frac{1}{2} (V - \delta_{a6} \varepsilon_6) \sigma_{q4} - \frac{1}{2} U \sigma_{q3} - \right. \\ &\left. - \frac{1}{8} \Phi \sigma_{q2} \sigma_{q3} \sigma_{q4} - \frac{1}{2} \left(-\frac{\delta_{16}}{2} - \delta_{16} \right) \varepsilon_6 (\sigma_{q2} \sigma_{q3} + \sigma_{q3} \sigma_{q4} + \sigma_{q2} \sigma_{q4}) - \frac{1}{2} \left(-\frac{\delta_{16}}{2} + \delta_{16} \right) \varepsilon_6 - \right. \\ &\left. - \frac{1}{2} (\delta_{a4} - \delta_{14}) \varepsilon_4 \sigma_{q2} \sigma_{q4} + \frac{1}{2} (\delta_{a4} + \delta_{14}) \varepsilon_4 + \frac{x_{14}}{\beta} \right], \\ &\vdots \\ \tanh \frac{\beta \varepsilon_{q4}^x}{2} &= \tanh \frac{\beta}{2} \left[-\frac{1}{2} (V + \delta_{a6} \varepsilon_6) \sigma_{q3} - \frac{1}{2} (V - \delta_{a6} \varepsilon_6) \sigma_{q1} - \frac{1}{2} U \sigma_{q2} - \right. \\ &\left. - \frac{1}{8} \Phi \sigma_{q1} \sigma_{q2} \sigma_{q3} - \frac{1}{2} \left(-\frac{\delta_{16}}{2} - \delta_{16} \right) \varepsilon_6 (\sigma_{q1} \sigma_{q2} + \sigma_{q2} \sigma_{q3} + \sigma_{q1} \sigma_{q3}) - \frac{1}{2} \left(-\frac{\delta_{16}}{2} + \delta_{16} \right) \varepsilon_6 - \right. \\ &\left. - \frac{1}{2} (\delta_{a4} - \delta_{14}) \varepsilon_4 (\sigma_{q1} \sigma_{q2} - \sigma_{q2} \sigma_{q3}) + \frac{x_{44}}{\beta} \right], \end{aligned} \quad (3.2)$$

а x_{f4} задані виразами (2.6). Праві сторони (4.2) можуть бути записані у такому вигляді:

$$\begin{aligned} \tanh \frac{\beta \varepsilon_{q1}^x}{2} &= P_1^x \sigma_{q3} + Q_1^x \sigma_{q2} + Q_2^x \sigma_{q4} + R_1^x \sigma_{q2} \sigma_{q3} \sigma_{q4} + M_{11}^x \sigma_{q2} \sigma_{q3} + M_{12}^x \sigma_{q3} \sigma_{q4} + N_1^x \sigma_{q2} \sigma_{q4} + L_1^x, \\ &\vdots \\ \tanh \frac{\beta \varepsilon_{q4}^x}{2} &= P_4^x \sigma_{q2} + Q_4^x \sigma_{q3} + Q_5^x \sigma_{q1} + R_4^x \sigma_{q1} \sigma_{q2} \sigma_{q3} + M_{41}^x \sigma_{q2} \sigma_{q3} + M_{42}^x \sigma_{q1} \sigma_{q2} + N_4^x \sigma_{q1} \sigma_{q3} + L_4^x. \end{aligned} \quad (3.3)$$

Прирівнюючи праві сторони виразів (3.2) і (3.3), враховуючи, що $\sigma_{qf} = \pm 1$, знаходимо вирази для коефіцієнтів P_1^x, \dots, L_4^x :

$$\begin{aligned} P_f^x &= \frac{1}{8} (l_{1f}^x - l_{2f}^x + n_{1f}^x - n_{2f}^x + m_{1f}^x - m_{2f}^x + m_{3f}^x - m_{4f}^x), \quad Q_f^x = \frac{1}{8} (l_{1f}^x - l_{2f}^x - n_{1f}^x + n_{2f}^x \pm m_{1f}^x \pm m_{2f}^x \mp m_{3f}^x \mp m_{4f}^x), \\ R_f^x &= \frac{1}{8} (l_{1f}^x - l_{2f}^x + n_{1f}^x - n_{2f}^x - m_{1f}^x + m_{2f}^x - m_{3f}^x + m_{4f}^x), \quad N_f^x = \frac{1}{8} (l_{1f}^x + l_{2f}^x + n_{1f}^x + n_{2f}^x - m_{1f}^x - m_{2f}^x - m_{3f}^x - m_{4f}^x), \\ M_{f_1}^x &= \frac{1}{8} (l_{1f}^x + l_{2f}^x - n_{1f}^x - n_{2f}^x \pm m_{1f}^x \mp m_{2f}^x \mp m_{3f}^x \pm m_{4f}^x), \quad L_f^x = \frac{1}{8} (l_{1f}^x + l_{2f}^x + n_{1f}^x + n_{2f}^x + m_{1f}^x + m_{2f}^x + m_{3f}^x + m_{4f}^x). \end{aligned} \quad (3.4)$$

Тут використані наступні позначення:

$$\begin{aligned} l_{1f}^x &= \tanh \frac{\beta}{2} [w + (\delta_{16} + \delta_{16}) \varepsilon_6 \pm \delta_{14} \varepsilon_4 + \frac{1}{\beta} x_{14}], & l_{2f}^x &= \tanh \frac{\beta}{2} [-w + (\delta_{16} + \delta_{16}) \varepsilon_6 \pm \delta_{14} \varepsilon_4 + \frac{1}{\beta} x_{14}], \\ n_{1f}^x &= \tanh \frac{\beta}{2} [(w - w_1) - \delta_{16} \varepsilon_6 \pm \delta_{14} \varepsilon_4 + \frac{1}{\beta} x_{14}], & n_{2f}^x &= \tanh \frac{\beta}{2} [-(w - w_1) - \delta_{16} \varepsilon_6 \pm \delta_{14} \varepsilon_4 + \frac{1}{\beta} x_{14}], \\ m_{1f}^x &= \tanh \frac{\beta}{2} [(\varepsilon - w) - (\delta_{a6} + \delta_{16}) \varepsilon_6 \pm \delta_{a4} \varepsilon_4 + \frac{1}{\beta} x_{14}], & m_{2f}^x &= \tanh \frac{\beta}{2} [-(\varepsilon - w) - (\delta_{a6} + \delta_{16}) \varepsilon_6 \pm \delta_{a4} \varepsilon_4 + \frac{1}{\beta} x_{14}], \\ m_{3f}^x &= \tanh \frac{\beta}{2} [(\varepsilon - w) + (\delta_{a6} - \delta_{16}) \varepsilon_6 \pm \delta_{a4} \varepsilon_4 + \frac{1}{\beta} x_{14}], & m_{4f}^x &= \tanh \frac{\beta}{2} [-(\varepsilon - w) + (\delta_{a6} - \delta_{16}) \varepsilon_6 \pm \delta_{a4} \varepsilon_4 + \frac{1}{\beta} x_{14}], \\ l_{1f}^x &= \tanh \frac{\beta}{2} [w + (\delta_{16} + \delta_{16}) \varepsilon_6 + \frac{1}{\beta} x_{14}], & l_{2f}^x &= \tanh \frac{\beta}{2} [-w + (\delta_{16} + \delta_{16}) \varepsilon_6 + \frac{1}{\beta} x_{14}], \\ n_{1f}^x &= \tanh \frac{\beta}{2} [(w - w_1) - \delta_{16} \varepsilon_6 + \frac{1}{\beta} x_{14}], & n_{2f}^x &= \tanh \frac{\beta}{2} [-(w - w_1) - \delta_{16} \varepsilon_6 + \frac{1}{\beta} x_{14}], \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} m_{1f}^x &= \tanh \frac{\beta}{2} [(\varepsilon - w) - (\delta_{a6} + \delta_{16}) \varepsilon_6 \mp (\delta_{a4} - \delta_{14}) \varepsilon_4 + \frac{1}{\beta} x_{14}], \\ m_{2f}^x &= \tanh \frac{\beta}{2} [-(\varepsilon - w) - (\delta_{a6} + \delta_{16}) \varepsilon_6 \pm (\delta_{a4} - \delta_{14}) \varepsilon_4 + \frac{1}{\beta} x_{14}], \\ m_{3f}^x &= \tanh \frac{\beta}{2} [(\varepsilon - w) - (\delta_{a6} - \delta_{16}) \varepsilon_6 \pm (\delta_{a4} - \delta_{14}) \varepsilon_4 + \frac{1}{\beta} x_{14}], \\ m_{4f}^x &= \tanh \frac{\beta}{2} [-(\varepsilon - w) + (\delta_{a6} - \delta_{16}) \varepsilon_6 \mp (\delta_{a4} - \delta_{14}) \varepsilon_4 + \frac{1}{\beta} x_{14}]. \end{aligned} \quad (3.5)$$

Враховуючи (3.3) на основі (3.1) отримуємо систему 14 рівнянь для залежних від часу унарних, парних і парних функцій розподілу ДСОФ:

$$\alpha \frac{d}{dt} \begin{pmatrix} \eta_1^{(1)x} \\ \eta_3^{(1)x} \\ \eta_2^{(1)x} \\ \eta_4^{(1)x} \\ \eta_1^{(3)x} \\ \eta_3^{(3)x} \\ \eta_2^{(3)x} \\ \eta_4^{(3)x} \\ \eta_1^{(2)x} \\ \eta_2^{(2)x} \\ \eta_3^{(2)x} \\ \eta_4^{(2)x} \\ \eta_1^{(2)x} \\ \eta_2^{(2)x} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \bar{a}_{11} & \bar{a}_{12} & \dots & \bar{a}_{114} \\ \bar{a}_{21} & \bar{a}_{22} & \dots & \bar{a}_{214} \\ \bar{a}_{31} & \bar{a}_{32} & \dots & \bar{a}_{314} \\ \bar{a}_{41} & \bar{a}_{42} & \dots & \bar{a}_{414} \\ \bar{a}_{51} & \bar{a}_{52} & \dots & \bar{a}_{514} \\ \bar{a}_{61} & \bar{a}_{62} & \dots & \bar{a}_{614} \\ \bar{a}_{71} & \bar{a}_{72} & \dots & \bar{a}_{714} \\ \bar{a}_{81} & \bar{a}_{82} & \dots & \bar{a}_{814} \\ \bar{a}_{91} & \bar{a}_{92} & \dots & \bar{a}_{914} \\ \bar{a}_{101} & \bar{a}_{102} & \dots & \bar{a}_{1014} \\ \bar{a}_{111} & \bar{a}_{112} & \dots & \bar{a}_{1114} \\ \bar{a}_{121} & \bar{a}_{122} & \dots & \bar{a}_{1214} \\ \bar{a}_{131} & \bar{a}_{132} & \dots & \bar{a}_{1314} \\ \bar{a}_{141} & \bar{a}_{142} & \dots & \bar{a}_{1414} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \eta_1^{(1)x} \\ \eta_3^{(1)x} \\ \eta_2^{(1)x} \\ \eta_4^{(1)x} \\ \eta_1^{(3)x} \\ \eta_3^{(3)x} \\ \eta_2^{(3)x} \\ \eta_4^{(3)x} \\ \eta_1^{(2)x} \\ \eta_2^{(2)x} \\ \eta_3^{(2)x} \\ \eta_4^{(2)x} \\ \eta_1^{(2)x} \\ \eta_2^{(2)x} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \bar{a}_1 \\ \bar{a}_2 \\ \bar{a}_3 \\ \bar{a}_4 \\ \bar{a}_5 \\ \bar{a}_6 \\ \bar{a}_7 \\ \bar{a}_8 \\ \bar{a}_9 \\ \bar{a}_{10} \\ \bar{a}_{11} \\ \bar{a}_{12} \\ \bar{a}_{13} \\ \bar{a}_{14} \end{pmatrix}. \quad (3.6)$$

де

$$\begin{aligned} \eta_f^{(1)x} &= \langle \sigma_{qf} \rangle, \\ \eta_1^{(3)x} &= \langle \sigma_{q_1} \sigma_{q_2} \sigma_{q_4} \rangle, \quad \eta_2^{(3)x} = \langle \sigma_{q_1} \sigma_{q_3} \sigma_{q_4} \rangle, \\ \eta_{14}^{(2)x} &= \langle \sigma_{q_2} \sigma_{q_3} \rangle, \quad \eta_{12}^{(2)x} = \langle \sigma_{q_1} \sigma_{q_2} \rangle, \quad \eta_{24}^{(2)x} = \langle \sigma_{q_1} \sigma_{q_4} \rangle. \end{aligned}$$

Вирази для коефіцієнтів \bar{a}_{ij} системи (3.6) наведені в роботі [26].

В одночастинковому наближенні із (3.1) отримуємо:

$$\frac{d}{dt} \eta_f^{(1)} = -\frac{1}{\alpha} \eta_f^{(1)} + \frac{1}{\alpha} \tanh \frac{1}{2} \bar{x}_{f4}. \quad (3.7)$$

III. Поперечні динамічні характеристики механічно вільного кристалу MD_2XO_4

Будемо розглядати коливання тонкої квадратної пластинки кристалу ДСОФ, яка вирізана в площині $[1,0,0]$ зі сторонами завдовжки l під дією зовнішнього змінного електричного поля $E_{1i} = E_1 e^{i\omega t}$. Таке зовнішнє поле, окрім зсувної деформації ε_4 ,

індукує у кристалі ще й діагональні компоненти тензора деформації ε_i . Однак для простоти розгляду динамічних характеристик будемо нехтувати діагональними деформаціями. Спонтанну деформацію ε_6 вважатимемо незалежною від часу.

Динаміку деформаційних процесів у кристалі будемо описувати мовою класичних рівнянь руху елементарного об'єму кристалу, які мають наступний вигляд:

$$\rho \frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} = \sum_k \frac{\partial \sigma_{ik}}{\partial x_k}, \quad (4.1)$$

де ρ – густина кристалу, u_i – зміщення елементарного об'єму вздовж осі x_i , σ_{ik} – механічна напруга. Зсувну деформацію ε_4 визначають зміщення u_2 та u_3 :

$$\varepsilon_4 = \frac{\partial u_2}{\partial z} + \frac{\partial u_3}{\partial y}. \quad (4.2)$$

У нашому випадку відмінною від нуля є зсувна напруга $\sigma_4 = \sigma_{23}$, яка має наступний вигляд [26]:

$$\sigma_4 = c_{44}^{\varepsilon_6} \varepsilon_4 - e_{14}^2 E_1 \frac{2\bar{\psi}_4}{\bar{v}} \frac{1}{2} [\eta_1^{(1)} - \eta_1^{(1)}] - \frac{2\bar{\delta}_{a4}}{\bar{v} D_4} \Omega_{14}^a - \frac{2\bar{\delta}_{14}}{\bar{v} D_4} \Omega_{24}^b. \quad (4.3)$$

Із рівнянь (4.1) знаходимо, що

$$\begin{aligned} \rho \frac{\partial^2 u_2}{\partial t^2} &= c_{44}^{\varepsilon_6} \frac{\partial \varepsilon_4}{\partial z} - \frac{\bar{\psi}_4}{\bar{v}} \left[\frac{\partial \eta_1^{(1)}}{\partial z} - \frac{\partial \eta_3^{(1)}}{\partial z} \right] - \\ &- \frac{2\bar{\delta}_{a4}}{\bar{v}} \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\Omega_{14}^a}{D_4} \right) - \frac{2\bar{\delta}_{14}}{\bar{v}} \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\Omega_{24}^b}{D_4} \right), \\ \rho \frac{\partial^2 u_3}{\partial t^2} &= c_{44}^{\varepsilon_6} \frac{\partial \varepsilon_4}{\partial y} - \frac{2\bar{\psi}_4}{\bar{v}} \left[\frac{\partial \eta_1^{(1)}}{\partial y} - \frac{\partial \eta_3^{(1)}}{\partial y} \right] - \\ &- \frac{2\bar{\delta}_{a4}}{\bar{v} D_4} \frac{\partial \Omega_{14}^a}{\partial y} - \frac{2\bar{\delta}_{14}}{\bar{v} D_4} \frac{\partial \Omega_{24}^b}{\partial y}. \end{aligned} \quad (4.4)$$

При малих відхиленнях від стану рівноваги виділимо в системах (3.6), (3.7), (4.4) статичну і часозалежну частини, записавши функції розподілу, ефективні поля, зміщення u_2 і u_3 і деформацію ε_4 у вигляді двох доданків – рівноважних функцій і їх відхилень від стану рівноваги:

$$\eta_f^{(1)x} = \eta^{(1)} + \eta_f^{(1)x}, \quad \eta_f^{(3)x} = \eta^{(3)} + \eta_f^{(3)x},$$

$$\begin{aligned} \eta_{14}^{(2)1} &= \eta_{11}^{(2)} + \eta_{14}^{(2)x}, \quad \eta_{12}^{(2)x} = \eta_{21}^{(2)} + \eta_{12}^{(2)x}, \\ \eta_{13}^{(2)x} &= \eta_{31}^{(2)} + \eta_{13}^{(2)x}, \quad u_{2,3} = \tilde{u}_{2,3} + u_{2,3}, \\ \varepsilon_4 &= \tilde{\varepsilon}_4 + \varepsilon_{4r} = \tilde{\varepsilon}_4 + \frac{\partial u_{2r}}{\partial z} + \frac{\partial u_{3r}}{\partial y}, \quad \Delta_4 = \tilde{\Delta}_4 + \Delta_{4r}. \end{aligned} \quad (4.5)$$

Розкладаючи коефіцієнти P_1^x, \dots, L_4^x (3.4) у ряд за

$$\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} \eta_{1r}^{(1)x} \\ \eta_{2r}^{(3)x} \\ \eta_{2r}^{(2)x} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_{11} + a_{12} & a_{13} & 2a_{16} \\ a_{31} + a_{32} & a_{33} + a_{34} & 2a_{36} \\ -a_{61} & -a_{63} & a_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \eta_{1r}^{(1)x} \\ \eta_{2r}^{(3)x} \\ \eta_{2r}^{(2)x} \end{pmatrix} - \beta E_{1r} (\mu_1 \cos \gamma + \mu_2 \sin \alpha) \begin{pmatrix} a_1 \\ a_3 + a_4 \\ a_6 \end{pmatrix} - \beta \psi_4 \varepsilon_{4r} \begin{pmatrix} 2a_1 \\ 2(a_3 + a_4) \\ 2a_6 \end{pmatrix} - \beta \delta_{14} \varepsilon_{4r} \begin{pmatrix} a_{141} + a_{142} \\ a_{143} + a_{144} \\ a_{146} \end{pmatrix} - \beta \delta_{a4} \varepsilon_{4r} \begin{pmatrix} a_{a41} + a_{a42} \\ a_{a43} + a_{a44} \\ a_{a46} \end{pmatrix}, \quad (4.6)$$

$$\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} \eta_{1r}^{(1)x} \\ \eta_{1r}^{(3)x} \\ \eta_{1r}^{(2)x} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_{11} - a_{12} & a_{13} & 2a_{15} \\ a_{31} - a_{32} & a_{33} - a_{34} & 2a_{35} \\ -a_{51} & -a_{53} & a_{55} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \eta_{1r}^{(1)x} \\ \eta_{1r}^{(3)x} \\ \eta_{1r}^{(2)x} \end{pmatrix} - \beta E_{1r} (\mu_1 \cos \gamma - \mu_2 \sin \gamma) \begin{pmatrix} a_1 \\ a_3 - a_4 \\ a_5 \end{pmatrix} - \beta \psi_4 \varepsilon_{4r} \begin{pmatrix} 2a_1 \\ 2(a_3 - a_4) \\ 2a_5 \end{pmatrix} - \beta \delta_{14} \varepsilon_{4r} \begin{pmatrix} a_{141} - a_{142} \\ a_{143} - a_{144} \\ a_{145} \end{pmatrix} - \beta \delta_{a4} \varepsilon_{4r} \begin{pmatrix} a_{a41} - a_{a42} \\ a_{a43} - a_{a44} \\ a_{a45} \end{pmatrix}. \quad (4.7)$$

Вирази для коефіцієнтів a_{ij}, a_{14j}, a_{a4j} наведені в роботі [26]. Враховуючи співвідношення (4.5), рівняння для зміщень (4.4) запишемо у наступному

вигляді:

$$\begin{aligned} \rho \frac{\partial^2 u_{2r}}{\partial t^2} &= c_{14} \frac{\partial \varepsilon_{4r}}{\partial z} + c_{24} \frac{\partial}{\partial z} \frac{1}{2} [\eta_{1r}^{(1)} - \eta_{3r}^{(1)}] + c_{34} \frac{\partial}{\partial z} \frac{1}{2} [\eta_{2r}^{(1)} - \eta_{4r}^{(1)}], \\ \rho \frac{\partial^2 u_{3r}}{\partial t^2} &= c_{14} \frac{\partial \varepsilon_{4r}}{\partial y} + c_{24} \frac{\partial}{\partial y} \frac{1}{2} [\eta_{1r}^{(1)} - \eta_{3r}^{(1)}] + c_{34} \frac{\partial}{\partial y} \frac{1}{2} [\eta_{2r}^{(1)} - \eta_{4r}^{(1)}]. \end{aligned} \quad (4.8)$$

Тут використані наступні позначення:

$$\begin{aligned} c_{14} &= c_{44}^E + \frac{2\tilde{\psi}_4}{\bar{v}DT} (\tilde{\delta}_{a4} \Omega_1^a + \tilde{\delta}_{14} 2\Omega^b) - \frac{2}{\bar{v}DT} (\tilde{\delta}_{a4}^2 \Omega_1^a + \tilde{\delta}_{14}^2 2\Omega^b), \\ c_{24} &= -\frac{2\tilde{\psi}_4}{\bar{v}} + \frac{2\varphi_a^0}{\bar{v}D} (\tilde{\delta}_{a4} \Omega_1^a + \tilde{\delta}_{14} 2\Omega^b), \quad c_{34} = \frac{2\varphi_a^0}{\bar{v}D} \tilde{\delta}_{a4} \Omega_2^a. \end{aligned}$$

Розв'язуючи системи рівнянь (4.6)-(4.8), отримуємо, що

$$\begin{aligned} \eta_{(1-3)E}^{(1)x}(4, y, z) &= \frac{\beta \mu_1}{2} \cos \gamma [F_+^{(1)}(\omega) \pm F_-^{(1)}(\omega)] E_1 + \frac{\beta \mu_2}{2} \sin \gamma [F_+^{(1)}(\omega) \mp F_-^{(1)}(\omega)] E_1 + \\ &+ \left\{ \frac{\beta \psi_4}{2} [F_{4+}^{(1)}(\omega) \pm F_{4-}^{(1)}(\omega)] + \frac{\beta \delta_{14}}{2} [F_{14+}^{(1)}(\omega) \pm F_{14-}^{(1)}(\omega)] \mp \frac{\beta \delta_{a4}}{2} [F_{a4+}^{(1)}(\omega) \pm F_{a4-}^{(1)}(\omega)] \right\} \varepsilon_{4E}(y, z), \end{aligned} \quad (4.9)$$

де використані наступні позначення:

$$\begin{aligned} F_{\pm}^{(1)} &= \frac{(i\omega)^2 m_{\pm}^{(2)} + (i\omega) m_{\pm}^{(1)} + m_{\pm}^{(0)}}{(i\omega)^3 + (i\omega)^2 m_{2\pm} + (i\omega) m_{1\pm} + m_{0\pm}}, \\ F_{4\pm}^{(1)} &= \frac{(i\omega)^2 m_{a4\pm}^{(2)} + (i\omega) m_{a4\pm}^{(1)} + m_{a4\pm}^{(0)}}{(i\omega)^3 + (i\omega)^2 m_{2\pm} + (i\omega) m_{1\pm} + m_{0\pm}}, \\ F_{14\pm}^{(1)} &= \frac{(i\omega)^2 m_{14\pm}^{(2)} + (i\omega) m_{14\pm}^{(1)} + m_{14\pm}^{(0)}}{(i\omega)^3 + (i\omega)^2 m_{2\pm} + (i\omega) m_{1\pm} + m_{0\pm}}, \\ F_{a4\pm}^{(1)} &= \frac{(i\omega)^2 m_{a4\pm}^{(2)} + (i\omega) m_{a4\pm}^{(1)} + m_{a4\pm}^{(0)}}{(i\omega)^3 + (i\omega)^2 m_{2\pm} + (i\omega) m_{1\pm} + m_{0\pm}}. \end{aligned}$$

Вирази для коефіцієнтів $m_{\pm}^{(2)}, \dots, m_{a4\pm}^{(0)}$ наведені в [26].

Враховуючи співвідношення (4.9), отримуємо хвильові рівняння для u_2, u_3 в наступному вигляді:

$$\frac{\partial^2 u_2}{\partial z^2} + k_4^2 u_2 = 0, \quad \frac{\partial^2 u_3}{\partial y^2} + k_4^2 u_3 = 0, \quad (4.10)$$

де хвильове число

$$k_4 = \frac{\omega \sqrt{\rho}}{\sqrt{c_{44}^E(\omega)}}, \quad (4.11)$$

а

$$\begin{aligned} c_{44}^E(\omega) &= c_{44}^{E0} + \frac{2\tilde{\psi}_4}{\bar{v}DT} (\tilde{\delta}_{a4} \Omega_1^a + \tilde{\delta}_{14} 2\Omega^b) - \frac{2}{\bar{v}DT} (\tilde{\delta}_{a4}^2 \Omega_1^a + \tilde{\delta}_{14}^2 2\Omega^b) - \\ &\frac{2\tilde{\psi}_4}{\bar{v}} \frac{1}{4T} \{ \tilde{\psi}_4 [F_{4+}^{(1)}(\omega) + F_{4-}^{(1)}(\omega)] + \tilde{\delta}_{14} [F_{14+}^{(1)}(\omega) + F_{14-}^{(1)}(\omega)] + \tilde{\delta}_{a4} [F_{a4+}^{(1)}(\omega) + F_{a4-}^{(1)}(\omega)] \} + \\ &+ \frac{4\varphi_a^0}{\bar{v}DT} (\tilde{\delta}_{a4} a a_6 + \tilde{\delta}_{14} \Omega^b) \{ \tilde{\psi}_4 F_{4+}^{(1)}(\omega) + \tilde{\delta}_{a4} F_{a4+}^{(1)}(\omega) + \tilde{\delta}_{14} F_{14+}^{(1)}(\omega) \} + \\ &+ \frac{4\varphi_a^0}{\bar{v}DT} (\tilde{\delta}_{a4} \frac{a}{a_6} + \tilde{\delta}_{14} \Omega^b) \{ \tilde{\psi}_4 F_{4-}^{(1)}(\omega) + \tilde{\delta}_{a4} F_{a4-}^{(1)}(\omega) + \tilde{\delta}_{14} F_{14-}^{(1)}(\omega) \}. \end{aligned} \quad (4.12)$$

Розв'язуючи рівняння (4.10) і враховуючи (4.2), знаходимо, що

$$\varepsilon_{4E}(y, z) = \frac{\varepsilon_{4E}^{(0)}}{2} \left[-\frac{\cos k_4 l - 1}{\sin k_4 l} (\sin k_4 z + \sin k_4 y) + (\cos k_4 z + \cos k_4 y) \right], \quad (4.13)$$

а $\varepsilon_{4E}^{(0)}$ – граничне значення $\varepsilon_{4E}(y, z)$.

$$\varepsilon_{4E}^{(0)} = \frac{e_{14}(\omega)}{c_{44}^E(\omega)} E_1, \quad (4.14)$$

де

$$\begin{aligned} e_{14}(\omega) &= e_{14}^0 + \frac{\mu_1 \cos \gamma + \mu_2 \sin \gamma}{\bar{v}} \frac{1}{4T} \left[\tilde{\psi}_4 F_{4+}^{(1)}(\omega) + \tilde{\delta}_{14} F_{14+}^{(1)}(\omega) + \tilde{\delta}_{a4} F_{a4+}^{(1)}(\omega) \right] + \\ &+ \frac{\mu_1 \cos \gamma - \mu_2 \sin \gamma}{\bar{v}} \frac{1}{4T} \left[\tilde{\psi}_4 F_{4-}^{(1)}(\omega) + \tilde{\delta}_{a4} F_{a4-}^{(1)}(\omega) + \tilde{\delta}_{14} F_{14-}^{(1)}(\omega) \right]. \end{aligned} \quad (4.15)$$

Використовуючи вираз, що пов'язує поляризацію P_1 із $(\eta_{1r}^{(1)x} - \eta_{3r}^{(1)x})$ та деформацію ε_4 [26], отримуємо, що

$$P_1(y, z, t) = P_{1E}(y, z) e^{i\omega t}, \quad (4.16)$$

де

$$P_{1E}(y, z) = e_{14}(\alpha\omega) \varepsilon_{4E}(y, z) + \chi_{11}^e(\alpha\omega) E_1,$$

а $\chi_{11}^e(\alpha\omega)$ – динамічна сприйнятливість затиснутого ДСОФ

$$\begin{aligned} \chi_{11}^e(\alpha\omega) &= \chi_{11}^{e0} + \bar{v} \frac{(\mu_1 \cos \gamma + \mu_2 \sin \gamma)^2}{\nu^2} \frac{1}{4T} F_+^{(1)}(\omega) + \\ &+ \bar{v} \frac{(\mu_1 \cos \gamma - \mu_2 \sin \gamma)^2}{\nu^2} \frac{1}{4T} F_-^{(1)}(\omega). \end{aligned} \quad (4.17)$$

Використовуючи співвідношення

$$\chi_{11}^e(\alpha\omega) = \frac{1}{l^2} \frac{\partial}{\partial E_1} \int_0^l \int_0^l P_{1E}(y, z) dy dz, \quad (4.18)$$

можна розрахувати діелектричну сприйнятливості вільного кристалу $\chi_{11}^e(\alpha\omega)$.

Беручи до уваги вирази (4.16), на основі співвідношення (4.18), отримуємо, що

$$\chi_{11}^e(\omega) = \chi_{11}^e(\omega) + \frac{1}{R_4(\omega)} \frac{e_{14}^2(\omega)}{c_{44}^E(\omega)}, \quad (4.19)$$

де

$$\frac{1}{R_4(\omega)} = \frac{2}{k_4 l} \tanh \frac{k_4 l}{2}.$$

IV. Порівняння результатів числових розрахунків з експериментальними даними. Обговорення отриманих результатів

Перейдемо тепер до аналізу результатів числових розрахунків поперечних діелектричних характеристик кристалів $\text{MН}_2\text{XO}_4$, отриманих в рамках запропонованої моделі і порівняємо їх з відповідними експериментальними даними для цих сполук. При цьому вважатимемо [8], що розвинена нами для ДСОФ теорія є справедлива і для $\text{MН}_2\text{XO}_4$ з усередненими ефективними мікропараметрами. Підставою для цього є суттєве пригнічення тунелювання короткосяжними кореляціями [20-22].

Для числового розрахунку температурних і частотних характеристик кристалів $\text{M}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{XO}_4$, які отримані в попередніх розділах, необхідно знайти значення ефективних параметрів. Величини енергій

дейтронних конфігурацій ϵ , ω , енергії далекоюсяжної взаємодії v_c і деформаційних потенціалів ψ_6 , δ_{s6} , δ_{a6} і δ_{16} беремо такими, як і при розгляді позовжних характеристик кристалів $\text{M}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{XO}_4$ [8].

Аналогічно, значення енергії далекоюсяжної взаємодії $v_a = v_1 - v_3$, ефективного дипольного моменту μ_1 , який приймаємо незначно залежним від температури $\mu_1 = \mu_1^0 + k_\mu(T - T_c)$, "затравочних" діелектричної сприйнятливості χ_{11}^e , пружної сталої c_{44}^E , коефіцієнта п'єзоелектричної напруги e_{14}^0 , отримані при дослідженні статичних діелектричних, п'єзоелектричних і пружних характеристик [26].

При розгляді динамічних діелектричних проникностей слід визначити часову шкалу релаксаційних процесів, яка визначається параметром α , який отримується слабо залежним від температури, а саме:

$$\alpha = [P + R |\Delta T|] \cdot 10^{-14}, \Delta T = T - T_c.$$

Отриманий набір оптимальних параметрів на основі "прив'язки" розрахованих поперечних характеристик кристалів MH_2XO_4 до даних експериментів наведений у табл. 1.

Таблиця 1.

Оптимальні набори параметрів для KH_2PO_4 (KDP), $\text{K}(\text{H}_{0,07}\text{D}_{0,93})_2\text{PO}_4$ (DKDP), RbH_2PO_4 (RDP), KH_2AsO_4 (KDA)

$\frac{\delta_{a6}}{k_B}$ (K)	-500	-1028,41	-500	-500
$\frac{\delta_{16}}{k_B}$ (K)	-400	-400	-300	-500
$\frac{v_a}{k_B}$ (K)	7	17,57	28	20
μ_1^0 (CGSq·cm)	4,27	5,59	3,68	4,85
$k_\mu \cdot 10^{-3}$ ($\frac{\text{CGSq}\cdot\text{cm}}{\text{K}}$)	5,7	4,2	5,7	6,4
χ_{11}^0	0,8	0,64	1,25	0,7
P (с)	0,46	3,43	0,56	3,2
R (с/K)	0,013	0,0072	0,0107	0,014
$\frac{\psi_6}{k_B}$ (K)	124	191,6	152	370
$\frac{\delta_{a4}}{k_B}$ (K)	92	95,2	80	70
$\frac{\delta_{14}}{k_B}$ (K)	80	312,5	5	30
$c_{44}^0 \cdot 10^{-10}$ ($\frac{\text{дин}}{\text{см}^2}$)	13	12,84	10,6	10,8
e_{14}^0 ($\frac{\text{CGSq}}{\text{см}^2}$)	500	500	2000	2000

На рис. 2-5 наведено температурно-частотні залежності $\epsilon'_{11}(\omega)$ і $\epsilon''_{11}(\omega)$ для KH_2PO_4 , $\text{K}(\text{H}_{0,07}\text{D}_{0,93})_2\text{PO}_4$, RbH_2PO_4 і KH_2AsO_4 , розрахунки яких проведені в широкому температурному і частотному діапазонах. Отримано добрий кількісний опис наявних експериментальних даних

	KDP	DKDP	RDP	KDA
$\frac{\epsilon}{k_B}$ (K)	56	90,45	60	35,5
$\frac{w}{k_B}$ (K)	422	837,3	440	385
$\frac{v_1(0)}{k_B}$ (K)	17,91	35,36	29,13	17,43
$\frac{\psi_c}{k_B}$ (K)	-150	-139,43	-130	-170
$\frac{\delta_{16}}{k_B}$ (K)	82	48,18	50	130

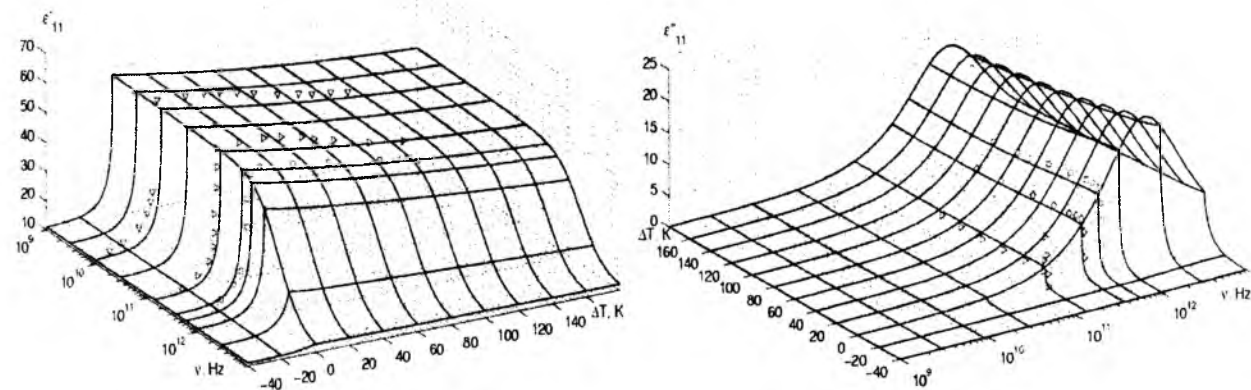


Рис. 2. Частотно-температурна залежність ϵ'_{11} і ϵ''_{11} KH_2PO_4 . ∇ – [27], \triangleright , \square – [19]. Точки – експериментальні дані, лінії – теоретичні значення.

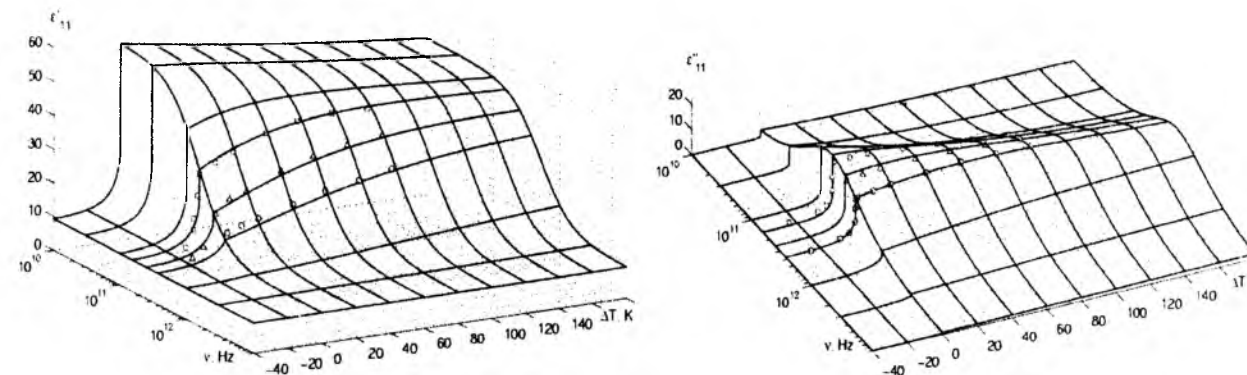


Рис. 3. Частотно-температурна залежність ϵ'_{11} і ϵ''_{11} $\text{K}(\text{H}_{0,07}\text{D}_{0,93})_2\text{PO}_4$. \square , Δ , \circ – [19]. Точки – експериментальні дані, лінії – теоретичні значення.

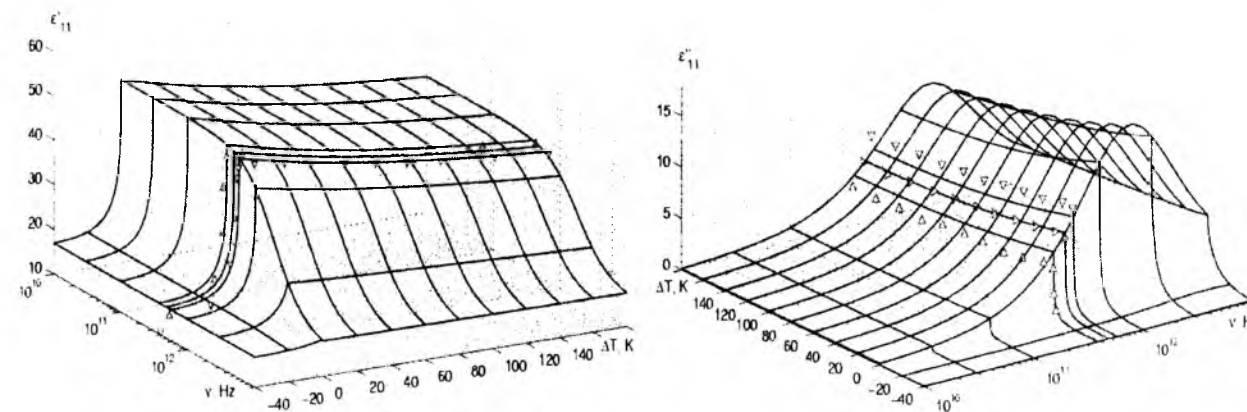


Рис. 4. Частотно-температурна залежність ϵ'_{11} і ϵ''_{11} RbH_2PO_4 . Δ , ∇ – [28]. Точки – експериментальні дані, лінії – теоретичні значення.

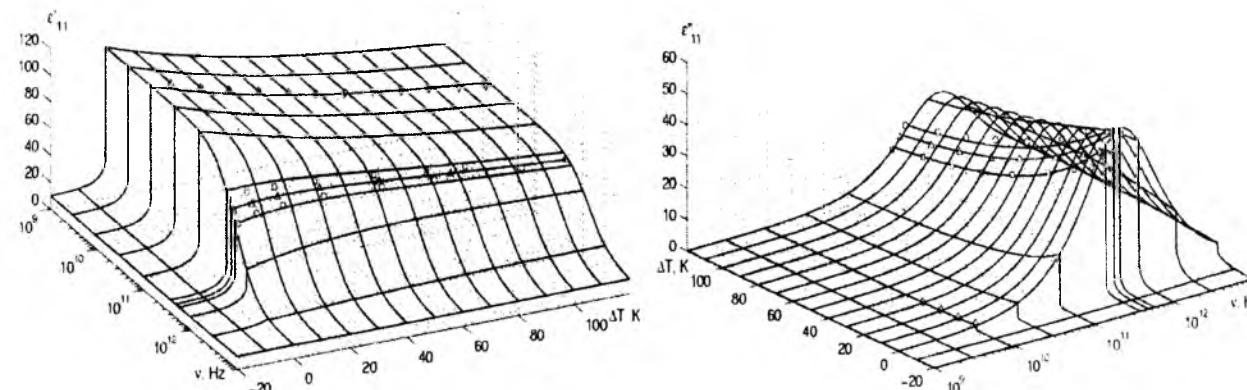


Рис. 5. Частотно-температурна залежність ϵ'_{11} і ϵ''_{11} KH_2AsO_4 . \diamond – [27]; \square , Δ , \circ – [28]. Точки – експериментальні дані, лінії – теоретичні значення.

Проаналізуємо тепер температурні і частотні залежності розрахованих динамічних характеристик механічно вільних кристалів $\text{M}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{XO}_4$, які вирізані у вигляді квадратної пластинки зі сторонами $l=1$ мм у площині $[1,0,0]$. З рівняння для резонансних частот

$$v_n = \frac{2n+1}{2l} \sqrt{\frac{c_{44}^E}{\rho}}$$

для KH_2PO_4 і $n=1$, зокрема отримуємо, що $v_1 = 1,185943424$ МГц, а резонанс ϵ'_{11} спостерігається в дуже вузькому частотному околі, а саме $1,185943423 - 1,185943425$ МГц. Величина ж $\epsilon'_{11}(v_1)$ досягає значення $\approx 10^7$.

На відміну від температурного ходу $\epsilon_{33}^*(\omega, T)$ [8], в якому в обох фазах є по кілька резонансних піків, на кривих же $\epsilon_{11}^*(\omega, T)$ при певній частоті має

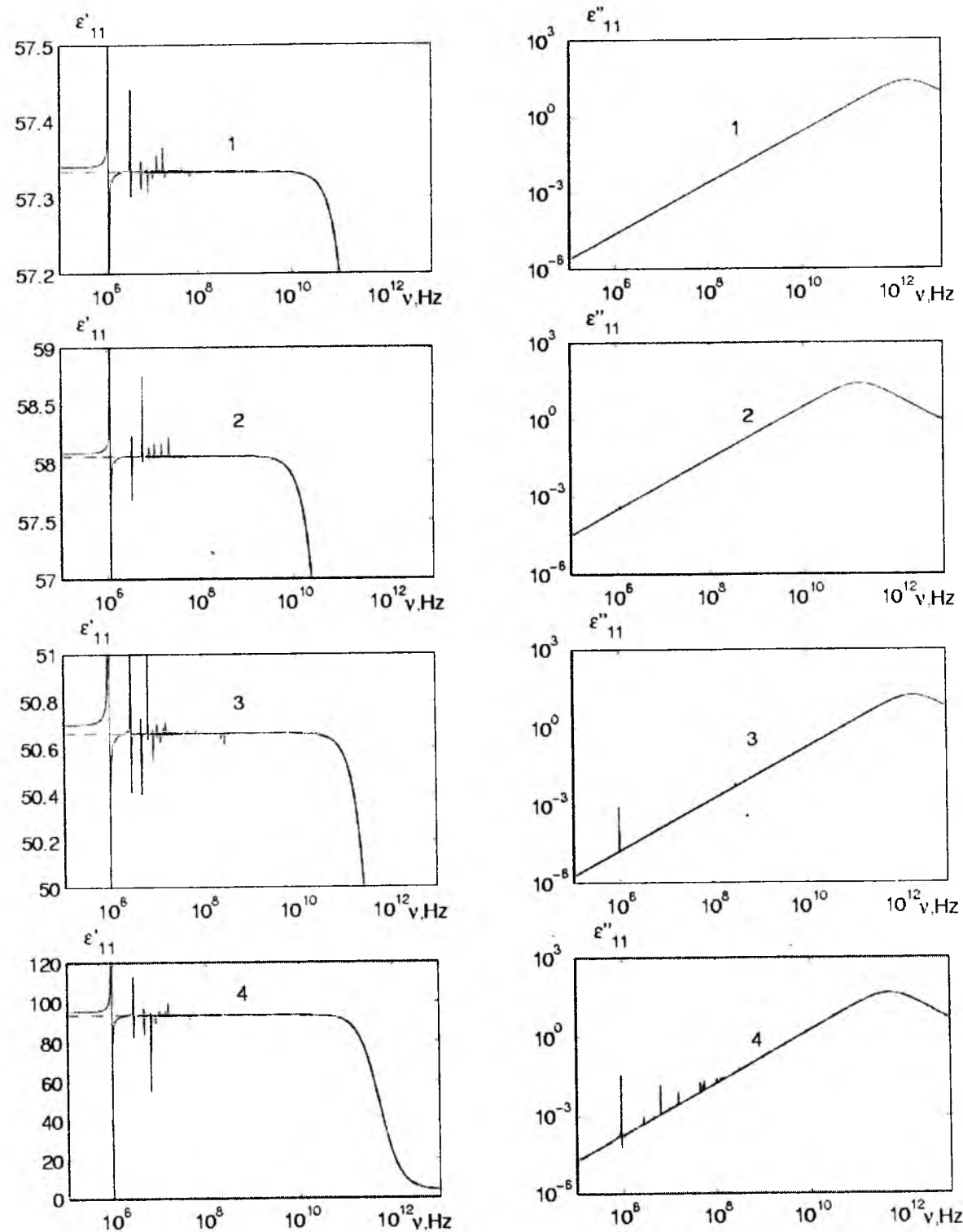


Рис. 6. Частотні залежності дійсної та уявної частини діелектричної проникності вільних кристалів KH_2PO_4 (1), $\text{K}(\text{H}_{0,07}\text{D}_{0,93})_2\text{PO}_4$ (2), RbH_2PO_4 (3), KH_2AsO_4 (4) при температурі $\Delta T = 5$ К.

місце один резонансний пік. Це пов'язано з тим, що c_{66}^E є температурно залежною величиною, а c_{44}^E практично сталою в обох фазах. Для кристалів KH_2PO_4 , $\text{K}(\text{H}_{0,07}\text{D}_{0,93})_2\text{PO}_4$, RbH_2PO_4 і KH_2AsO_4 при однаковому значенні n резонансні піки спостерігаються при різних ΔT .

Частотні залежності дійсної та уявної частин

діелектричної проникності $\epsilon_{11}^{\sigma}(\omega, T)$ кристалів KH_2PO_4 , $\text{K}(\text{H}_{0,07}\text{D}_{0,93})_2\text{PO}_4$, RbH_2PO_4 та KH_2AsO_4 при температурі $\Delta T = 5$ К наведені на рис. 6. В області частот $10^6 - 10^8$ Гц має місце дисперсія резонансного типу. При $\omega \rightarrow 0$ отримуємо статичну діелектричну проникність вільного кристалу. Штрихова лінія відповідає низькочастотному ходу проникності

затиснутого кристалу. Вище від резонансних частот спостерігається затискання кристалу високочастотним полем і для проникності затиснутого кристалу вище частот 10^9 Гц має місце дисперсія релаксаційного типу. Невеликі значення резонансних піків для $\epsilon_{11}^{\sigma}(\omega, T)$ обумовлені тим, що вони не відповідають точно резонансним частотам. Щоб досягнути цього, розрахунок потрібно було б проводити з кроком $\Delta \nu = 10^{-9}$ Гц.

Завершальні зауваження

У даній роботі розглянуто модифіковану протонну модель, у межах якої можна вивчати

впливи механічної напруги σ_4 та електричного поля E_1 з врахуванням спонтанної деформації ϵ_6 на поперечні динамічні проникності механічно затиснутих і механічно вільних кристалів типу KD_2PO_4 . Показано, що в певній частотній області спостерігається п'єзоелектричний резонанс. Запропонована теорія задовільно описує експериментальні дані для кристалів $\text{M}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{XO}_4$.

Левицький Р.Р. – доктор фізико-математичних наук, професор, провідний науковий співробітник інституту;
Зачек І.Р. – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри фізики;
Вдович А.С. – інженер I категорії інституту.

- [1] И.В. Стасюк, И.Н. Билецкий. *Фазовые переходы в одноосного-деформированных сегнетоэлектриках типа KD_2PO_4* . Препринт АН УССР. Ин-т теор. физ. ИТФ-83-93Р, Киев, 25 с. (1983).
- [2] И.В. Стасюк, И.Н. Билецкий, О.Н. Стягар. Индуцированные внешним давлением фазовые переходы в кристаллах KD_2PO_4 // *УФЖ*, **31**(4), сс. 567-571 (1986).
- [3] I.V. Stasyuk, R.R. Levitskii, I.R. Zachek, A.P. Moina. The KD_2PO_4 ferroelectrics in external fields conjugate to the order parameter: Shear stress σ_6 // *Phys. Rev. B*, **62**(10), pp. 6198-6207 (2000).
- [4] I.V. Stasyuk, R.R. Levitskii, A.P. Moina, B.M. Lisnii. Longitudinal field influence on phase transition and physical properties of the KH_2PO_4 family ferroelectrics // *Ferroelectrics*, **254**, pp. 213-227 (2001).
- [5] R.R. Levitskii, B.M. Lisnii. Theory of related to shear strain u_6 physical properties of ferroelectrics and antiferroelectrics of the KH_2PO_4 family // *Phys. stat. sol. (b)*, **241**(6), pp. 1350-1368 (2004).
- [6] Р.Р. Левицький, Б.М. Лісний, Теорія п'єзоелектричних, пружних та діелектричних властивостей кристалів сім'ї KH_2PO_4 при деформації u_6 . Фазовий перехід та п'єзофект у кристалі KH_2PO_4 // *Журн. фіз. досл.*, **7**(4), сс. 431-445 (2003).
- [7] I.V. Стасюк, Н.М. Камінська. Теорія спонтанної поляризації і деформації сегнетоелектриків типу KH_2PO_4 . // *УФЖ*, **19**(2), сс. 237-252 (1974).
- [8] [8] Левицький Р.Р., Зачек І.Р., Вдович А.С. *Поздовжні діелектричні, п'єзоелектричні, пружні, динамічні та теплові властивості сегнетоелектриків типу KH_2PO_4* . Препринт НАН України. Ін-т фіз. конд. систем: ІСМР-06-08U, Львів, 116 с. (2006).
- [9] S. Halvin, E. Litov, H. Sompolinsky. Theoretical and experimental studies of the transverse dielectric properties of KD_2PO_4 // *Phys. Rev. B*, **13**(11), pp. 4999-5006 (1976).
- [10] H. Sompolinsky, S. Halvin. Effect of short-range interactions on the transverse dynamics of KD_2PO_4 // *Phys. Rev. B*, **16**(7), pp. 3223-3229 (1977).
- [11] S. Halvin. Longitudinal and transverse dielectric constants of KDP-type ferro- and antiferroelectrics // *Ferroelectrics*, **71**, pp. 183-223 (1987).
- [12] K.E. Gauss, H. Happ. Millimeter Wave Investigation of the Complex Dielectric Constant in DKDP // *Phys. stat. sol. (b)*, **78**, pp. 133-138 (1976).
- [13] K.E. Gauss, H. Happ, G. Rother. Millimeter wave and far-infrared investigation on KDP with assymetric interferometers // *Phys. Stat. Sol. B*, **72**(2), pp. 623-630 (1975).
- [14] Р.Р. Левицький, І.Р. Зачек. *Релаксаційна динаміка в дейтерированих ортофосфатах вздовж несегнетоелектричної осі*. Препринт АН УССР. Ін-т теор. фіз.; ИТФ-80-105Р, Киев, 39 с. (1980).
- [15] Р.Р. Левицький, І.Р. Зачек, Е.В. Миц, А.А. Волков, Г.В. Козлов, С.П. Лебедев. *Продольная и поперечная релаксація в KD_2PO_4* . Препринт АН УССР. Ін-т теор. фіз.; ИТФ-81-94Р, Киев, 36 с. (1981).
- [16] Р.Р. Левицький, І.Р. Зачек, Е.В. Миц. *К теорії релаксаційних явлень в дейтерированих сегнетоелектричних ортофосфатах*. Препринт АН УССР. Ін-т теор. фіз.; ИТФ-82-131Р, Киев, 42 с. (1982).
- [17] Р.Р. Левицький, І.Р. Зачек, Е.В. Миц. *Поперечная релаксація в сегнетоелектриках типу $\text{M}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$* // Препринт АН УССР. Ін-т теор. фіз.; ИТФ-87-115Р, Киев, 48 с. (1987).
- [18] Р.Р. Левицький, І.Р. Зачек, Е.В. Миц. *Релаксаційна динаміка и термодинамические свойства сегнетоелектриков с водородными связями типа KDP-DKDP*. Препринт АН УССР. Ін-т теор. фіз.; ИТФ-89-7Р, Киев, 45 с. (1989).

- [19] А.А. Волков, Г.В. Козлов, С.П. Лебедев, И.А. Величко. Диэлектрические спектры смешанных кристаллов KDP-DKDP в субмиллиметровом диапазоне волн // *ФТТ*, **21**(11), сс. 3304-3309 (1979).
- [20] I.V. Stasyuk, R.R. Levitskii, N.A. Korinevskii. Collective vibrations of protons in compounds of KH_2PO_4 -type. The cluster approximation // *Phys. Stat. Sol. (b)*, **91**(2), pp. 541-550 (1979).
- [21] R.R. Levitskii, I.V. Stasyuk, N.A. Korinevsky. Dynamics of ferroactive crystals of orthophosphate type // *Ferroelectrics*, **21**, pp. 481-483 (1978).
- [22] Кориневский Н.А., Левицкий Р.Р. Динамическая теория ортофосфатов в кластерном приближении // *Теорет. и мат. физика*, **42**(3), сс. 416-429 (1980).
- [23] В.М. Lisnii, R.R. Levitskii. Theory of physical properties of ferro- and antiferroelectrics of the KH_2PO_4 family related to strains u_4 and u_5 // *Ukr. J. Phys.*, **49**(7), pp. 701-709 (2004).
- [24] Р.Р. Левицький, А.П. Моїна, Б.М. Лісний. Вплив поздовжнього електричного поля на фазовий перехід і фізичні властивості сегнетоелектриків сім'ї KH_2PO_4 // Препринт НАН України. Ін-т фіз. конд. систем; ICMP-00-12U, Львів, 36 с. (2000).
- [25] J. Glauber. Time-dependent statistics of the Ising model // *J. Math. Phys.*, **4**(2), pp. 294-307 (1963).
- [26] Р.Р. Левицький, І.Р. Зачек, А.С. Вдович. Поперечні діелектричні, п'єзоелектричні, пружні та динамічні властивості сегнетоелектриків типу KH_2PO_4 // Препринт НАН України. Ін-т фіз. конд. систем; ICMP-07-24U, Львів, 80 с. (2007).
- [27] I.P. Kaminov. Microwave dielectric properties of $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, KH_2AsO_4 and partially deuterated KH_2PO_4 // *Phys. Rev.*, **138**(5A), pp. 1539-1543 (1965).
- [28] A.A. Volkov, G.V. Kozlov, S.P. Lebedev, A.M. Prokhorov. Proton modes in the crystals of KH_2PO_4 family // *Ferroelectrics*, **25**(1-4), pp. 531-534 (1980).

R.R. Levitsky¹, I.R. Zachek², A.S. Vdovych¹

Transverse Relaxation in the Ferroelectrics with Hydrogen Bonds of KH_2PO_4 Family

¹Institute for Condensed Matter Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine,
1, Svientsitskii Str., 79011, Lviv, Ukraine
²National University 'Lvivska Politechnika'
12, S. Bandera Str., 79013, Lviv, Ukraine

Within the modified proton ordering model with taking into account linear in strain ϵ_6 and ϵ_4 contributions to the energy of proton system within the four-particle cluster approximation for short-range and the mean-field approximation for long-range interactions we have calculated transverse dynamic dielectric characteristics for the mechanically clamped and the mechanically free KD_2PO_4 type crystals. Numerical analysis of the obtained results is performed. The set of the theory parameters providing the best fit to the available experimental data for KH_2PO_4 , $\text{K}(\text{H}_{0,07}\text{D}_{0,93})_2\text{PO}_4$, KH_2AsO_4 and RbH_2PO_4 ferroelectrics is found.

Key words: ferroelectrics, cluster approximation, transverse dynamic permittivity, piezoelectric resonance.

УДК 541.128.1. 661.723.2

ISSN 1729-4428

О.С. Курта

Синтез та властивості кремнійорганічних олігомерів-гідрофобізаторів поверхні високодисперсного кремнезему

Національний університет «Львівська політехніка»
м. Львів, вул. С. Бандери, 12

Проведено дослідження та синтезовані зразки олігомеру диметилдихлорсилану (ДМДХС), догідролізованого з хлоролігомеру ДМДХС з вмістом активного хлору 8,5%, слідуючими реагентами: 10% розчином NaOH, водою і 10% розчином пероксиду водню, з вмістом активного хлору в олігомері ДМДХС не більше 1% та зниженою температурою кипіння до 125-180°C. На основі модифікування зразками синтезованого догідролізованого олігомеру (ДМДХС) високодисперсного пірогенного кремнезему були одержані зразки органокремнеземів з нейтральним значенням водневго показника pH = 5,6-6,4, високим значенням гідрофобності 99,8-99,9% та хімічної прививки диметилсилільних груп $\text{C}_{\text{Si}(\text{CH}_3)_2} = 1,25-1,5$ ммоль /г, що значно вище ніж для органокремнеземів одержаних модифікацією вихідним хлоролігомером ДМДХС.

Ключові слова: диметилдихлорсилан, олігомер, пірогенний кремнезем, синтез, гідрофобність, водневий показник, диметилсилільні групи.

Стаття поступила до редакції 16.01.2008; прийнята до друку 15.03.2009.

Вступ

У виробництві силіконових каучуків в якості наповнювача, який підсилює композицію еластомеру використовується гідрофобний високодисперсний кремнезем модифікований органохлорсиланами. Але при зростанні вмісту такого наповнювача в кремнійорганічному каучуку, в полімері відбувається структурування що приводить до погіршення його фізико-механічних властивостей [1].

Метою даної роботи є синтез догідролізованих олігомерів диметилдихлорсилану зі зменшеним вмістом активного хлору та одержання на їх основі модифікованих метилорганокремнеземів (МОК) з високим значенням гідрофобності, pH і концентрацією диметилсилільних груп на поверхні органокремнезему.

I. Експериментальна частина

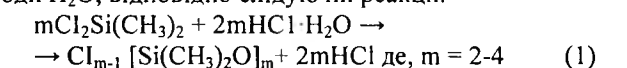
1.1. Синтез олігомеру ДМДХС

На підставі попередніх науково-дослідницьких робіт, які були проведені в лабораторії, нами були синтезовані зразки хлоролігомеру диметилдихлорсилану (ДМДХС) з високим вмістом активного хлору. Для цього диметилдихлорсилан був гідролізований (32-34%) соляною кислотою в співвідношенні ДМДХС:HCl як 1:2, відповідно з технологією отримання олігомеру ДМДХС [2] для

синтезу високодисперсних кремнезему—асилу, марки MAC-200 і AMC. Вихідний хлоролігомер ДМДХС, взятий для синтезів відповідав технічним вимогам і мав наступні характеристики:

1. Вміст активного хлору – 8,4-8,5 %
2. Температура кипіння, °C – 150-155
3. Відносна в'язкість, с – 7-7,5
4. Густина, г/см³ – 0,95-0,955

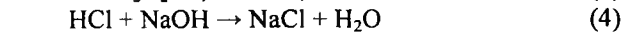
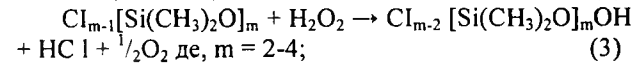
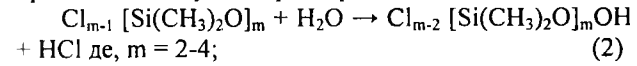
Вихідний хлоролігомер ДМДХС синтезували з ДМДХС, гідролізом в концентрованій соляній кислоті HCl (34%), що містить 66% кристалогідратної води H₂O, відповідно слідуючій реакції:



В ході проведених досліджень, для покращення якості олігомеру ДМДХС, а саме, для зменшення вмісту активного хлору та температури його кипіння, хлоролігомер ДМДХС догідролізували різними речовинами: водою, розчином лугу і розчином пероксиду водню.

Для отримання догідролізованого олігомеру ДМДХС в скляний реактор (V = 0,5 л) з мішалкою, подавали 0,2 л 10% розчину лугу NaOH. Потім туди ж порційно подавали 0,2 л вихідного хлоролігомеру, включали мішалку (150 об/хв.) і проводили перемішування суміші на протязі однієї години при 60-80°C. Після відстоювання реакційної суміші на протязі 1-2-х годин проводять її розділення на органічний (хлоролігомер) і водовмісний шар. Для інших синтезів в якості гідролізantu

використовували воду і 10%-ий розчин пероксиду водню. В результаті було отримано шість зразків олігомеру, характеристики яких наведені в таблиці 1. При цьому з хлоролігомером ДМДХС при гідролізі проходили наступні перетворення:



Таким чином ми бачимо, що склад і будова догідролізованого олігомеру ДМДХС дещо відрізняється від вихідного хлоролігомеру ДМДХС в сторону збільшення молекулярної маси та кількості ОН-груп і зменшення вмісту груп хлору, що підтверджується даними таб. 1 за густиною, температурою кипіння та вмісту активного хлору в зразках гідролізованих хлоролігомерів ДМДХС.

Таким чином, з результатів наведених в таблиці 1 видно, що при гідролізі вихідного хлоролігомеру ДМДХС 10%-им гідроксидом натрію отримуємо більш високомолекулярний олігомер зі зменшеним вмістом активного хлору до 0,35%, який характеризується підвищеною в'язкістю і температурою кипіння та меншою густиною. Очевидно, що отриманий олігомер має розгалужену будову з великим вмістом диметилсилільних груп зі зменшеним вмістом активного хлору, що підтверджується низькою густиною цього продукту.

При гідролізі хлоролігомеру водою (див. зразки №№02,03,04), лише при великій тривалості реакції (12 год.) та збільшеному співвідношенню води до хлоролігомеру ДМДХС (2:1) (зразок 2) відбувається додатковий гідроліз хлоролігомеру з пониженням вмісту активного хлору з 8,6% до 1,6% і відповідним підвищенням температури кипіння та в'язкості. У випадку трьох-шестигодинного часу контакту (див. зразки 03,04), гідроліз практично не відбувається і в хлоролігомері майже не зменшується вміст активного хлору, хоча зменшується температура кипіння, що може пояснюватись домішками води в олігомері ДМДХС.

Досить цікаві дані були отримані при гідролізі хлоролігомеру 10%-им пероксидом водню (див. зразки №05,06). В цих випадках дійсно були отримані зразки олігомеру ДМДХС зі зменшеним вмістом активного хлору до 1%, який мав знижену температуру кипіння (120-140°C) і в'язкість, що робило його перспективним гідрофобізатором поверхні різних речовин [3].

1.2. Синтез та властивості метилорганокремнеземів

На основі одержаних зразків олігомерів зі зменшеним вмістом активного хлору нами було синтезовано 12 зразків метилорганокремнеземів (МОК) з диметилсилільним покриттям поверхні (таб.2). Роботи проводилися у відповідності з вимогами регламенту[2].

Для цього в скляний реактор завантажували 0,2 кг вихідного високодисперсного кремнезему марки асил А-300 з наступними аналітичними характеристиками:

- рН 4%-ої суспензії – 3,82
- Питома поверхня – 340 м²/г
- Насипна густина – 60 г/л
- Масова частка вологи – 1,8%
- Втрати при прожарюванні – 1,2%

Потім включали мішалку, подавали азот на продувку (0,1-0,2 м³/год) і піднімали температуру до 250-270 °С, витримуючи А- 300 при цій температурі на протязі однієї години. Після припинення подачі азоту, в реактор подавали 0,02-0,05 кг догідролізованого олігомеру ДМДХС, шляхом його розпиленням в капельно-аерозольному стані через форсунку в реактор. Витримування А-300 в парях модифікатора проводили на протязі 2-х годин при температурі 250-340°C. Значний діапазон температур був обумовлений різною реакційною здатністю та температурою кипіння кожного з отриманих олігомерів. При цьому температура синтезу метилорганокремнезему марки АМС на хлоролігомері з вмістом активного хлору 6-8% не перевищувала 250°C і для догідролізованих олігомерів з менш ніж 2% активного хлору досягала

Таблиця 1

Характеристика догідролізованих олігомерів ДМДХС

№п /п	Характеристика олігомеру ДМДХС	Номер зразків олігомери ДМДХС						
		0	01	02	03	04	05	06
1	Співвідношення хлоролігомер ДМДХС : гідролізант	Хлоролігом. ДМДХС	1:1 10%NaOH	1:2 H ₂ O	1:1 H ₂ O	1:1 H ₂ O	1:1 10% H ₂ O ₂	1:1 10% H ₂ O ₂
2	Вміст активного хлору, %	8,5	0,35	1,6	6,2	8,6	0,99	0,98
3	Температура кипіння, °С	155	192	185	125	105	121	140
4	Густина, г/см ³	0,955	0,9346	0,9565	0,9868	0,9948	0,9676	0,9650
5	Відносна в'язкість, сек.	7,5	15	13	10	8	12	11
6	Час синтезу, год.	2	3	12	6	3	6	12

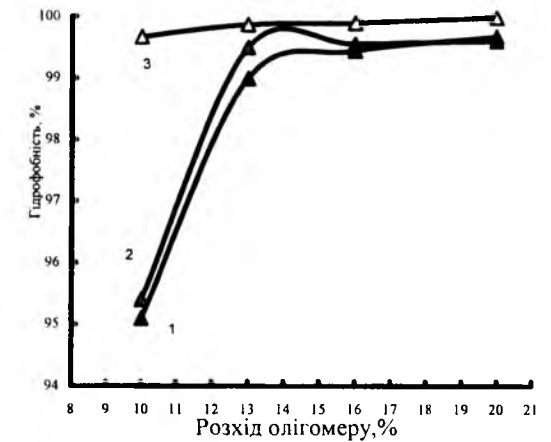
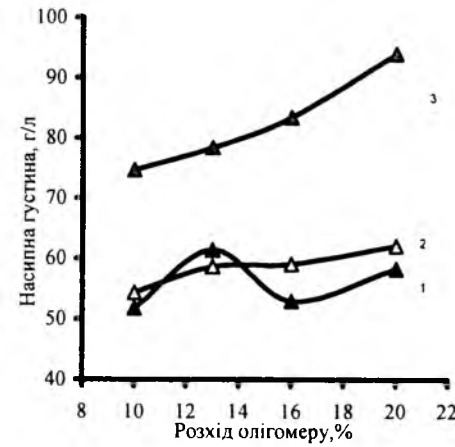


Рис. 1. Залежність насипної густини метилорганокремнеземів (МОК 1-12) від розходу олігомеру, одержаного з різних гідролізатів ДМДХС: 1 – H₂O, 2 – 10% NaOH, 3 – 10% H₂O₂

Рис. 2. Залежність гідрофобності метилорганокремнеземів (МОК 1-12) від розходу олігомеру, одержаного з різних гідролізатів ДМДХС: 1 – H₂O, 2 – 10% NaOH, 3 – 10% H₂O₂

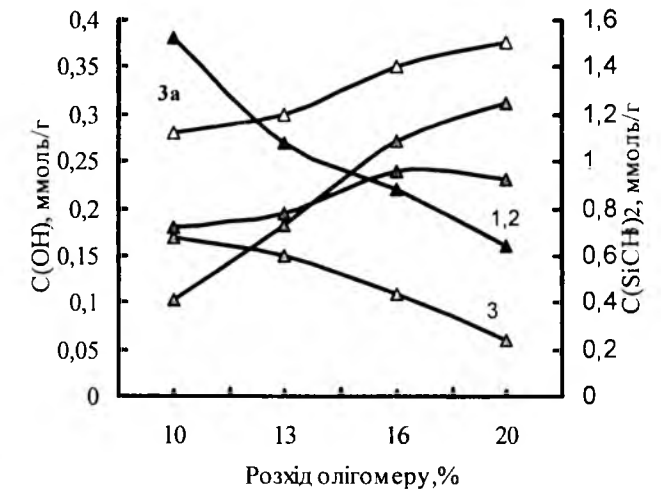
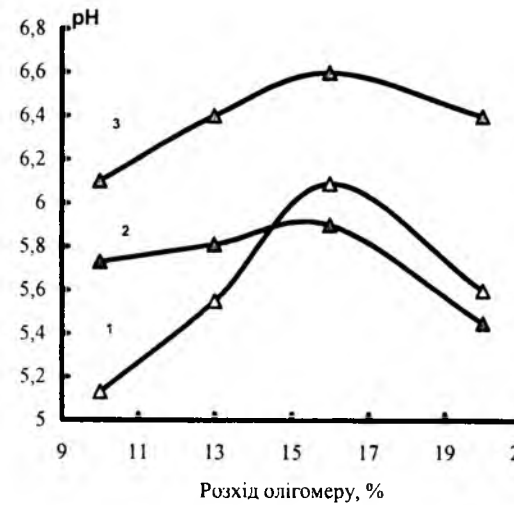


Рис. 3. Залежність рН 4% водно-спиртової дисперсії метилорганокремнеземів (МОК №1-12) від розходу олігомеру, одержаного з різних гідролізатів: 1 – 10% NaOH, 2 – H₂O, 3 – 10% H₂O₂

Рис. 4. Залежність концентрації гідроксильних груп C(OH) (1-3) та привитих диметилсилільних C(Si(CH₃)₂) (1а-3а) груп на поверхні метил-органокремнеземів (МОК 1-12) від розходу олігомеру, одержаного з різних гідролізатів 1, 1а – H₂O, 2, 2а – 10%-ний NaOH, 3, 3а – 10%-ний H₂O₂

Таблиця 2

Характеристики метилорганокремнеземів марки (МОК)

№ зразка МОК	№ зразка олігомеру, гідролізат.	Розхід олігомеру, л / %	рН	Насипна густина, г/л	Гідрофобність, %	C(OH), ммоль/г	C(CH ₃) ₂ , ммоль/г
1	01 (NaOH)	2 / 10	5,13	74,7	55,4	0,38	0,72
2		3 / 13	5,55	78,4	99,56	0,27	0,78
3		4 / 16	6,09	83,5	99,3	0,22	0,96
4		5 / 20	5,6	94,0	99,61	0,16	0,92
5	02 (H ₂ O)	2 / 10	5,73	51,8	95,1	0,17	0,41
6		3 / 13	5,81	61,4	99,0	0,15	0,73
7		4 / 16	5,82	53,0	99,45	0	1,09
8		5 / 20	5,45	58,3	99,68	0	1,25
9	05 (H ₂ O ₂)	2 / 10	6,1	54,4	99,67	0	1,12
10		3 / 13	6,4	58,7	99,87	0	1,2
11		4 / 16	6,6	59,1	99,9	0	1,4
12		5 / 20	6,4	62,1	99,99	0	1,51

340°C. При цьому на поверхні високодисперсного кремнезему А-300 проходять наступні реакції (5,6):
 $\equiv\text{SiOH} + \text{Cl}_{m-2}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_m\text{OH} \rightarrow \equiv\text{Si-O-Si}[\text{CH}_3]_2\text{O}]_m$
 $\text{OH} + \text{HCl}$ де, $m=2-4$; (5)
 $\equiv\text{SiOH} + \text{Cl}_{m-2}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_m\text{OH} \rightarrow \equiv\text{Si-O-Si}[\text{CH}_3]_2\text{O}]_m$
 $\text{Cl}_{m-2} + \text{H}_2\text{O}$ де, $m=2-4$; (6)

На кожному з отриманих догідролізованих олігомерів були синтезовані 4 зразки метилорганокремнезему (МОК-1-4), які відрізнялися тільки кількістю поданого догідролізованого олігомеру (10-20%). Характеристики отриманих зразків метилорганокремнеземів марки (МОК №1-4) наведені в таблиці 2. Таким чином виходячи з отриманих результатів видно, що після модифікації кремнезему марки А-300 догідролізованим зразком олігомеру ДМДХС №01, отримують зразки метилорганокремнезему (МОК-1-4) з залишковою концентрацією не заміщених гідроксильних груп (0,716-0,38 ммоль/г) і невисокою кількістю привитих диметилсилільних груп (0,72-0,92 ммоль/г) (зразок № 01).

В той же час для олігомеру повністю догідролізованого водою №02, степінь прививки диметилсилільних груп для метилорганокремнезему (МОК №5-8) збільшувався до 1,25 ммоль/г, а значення рН до 5,82

Найкращі результати були отримані при синтезі метилорганокремнеземів (МОК №9-12) на догідролізованому хлоролігомері 10% р-ном (H_2O_2). При цьому значення рН = 6,1-6,4, степінь прививки (1,2-1,5 ммоль/г) та гідрофобність (99,7-99,99%) були досить найвищими і вкладалися в технічні вимоги на метилорганокремнезем марки АМС.

На основі даних таблиці 2 були побудовані графіки (рис. 1-4) залежності величин рН, гідрофобності, насипної ваги, концентрації поверхневих гідроксильних $\text{C}(\text{OH})$ та метилсилільних $\text{C}(\text{Si}(\text{CH}_3)_2)$ груп [4] від розходу олігомеру при використанні різних гідролізантів ДМДХС. Як видно з даних наведених на графіках (рис. 1-4) найкращі результати по насипній густині,

рН 4% водної дисперсії, гідрофобності, та прививки-концентрації диметилсилільних груп показали зразки метилорганокремнеземів, одержаних модифікуванням олігомерами догідролізованими 10% H_2O_2 , що підтверджуються результатами одержаними іншими авторами [5].

Висновки

1. Проведено дослідження та отримані партії олігомеру ДМДХС, дегідролізованого з хлоролігомеру: 10% розчином NaOH , водою і 10% розчином пероксиду водню, з мінімальним вмістом хлору 1% та зниженою температурою кипіння до 125-180°C.
2. Визначено, що на основі зростання густини та зменшення вмісту активного хлору в хлоролігомері після гідролізу водою та пероксидом водню іде зростання молекулярної маси та степені поліконденсації олігомеру з $m=2-3$ для хлоролігомеру, до $m=2-4$ для догідролізованого олігомеру ДМДХС водою і H_2O_2 .
3. На основі отриманих зразків догідролізованих олігомерів були проведена модифікація та отримані зразки метилорганокремнеземів МОК з нейтральним значенням водневого показника – 5,6-6,4, високим значенням гідрофобності 99,8-99,9% та прививки метилсилільних груп – 1,25-1,5 ммоль/г, що значно кращі ніж для метилорганокремнезему АМС одержаного на вихідному хлоролігомері ДМДХС. При цьому при синтезі метилорганокремнеземів розхід догідролізованих олігомерів ДМДХС на 2,5-5% менший за розхід хлоролігомеру ДМДХС.

Курта О.С. – аспірант кафедри загальної хімії Національного університету «Львівська політехніка»

O.S. Kurta

Synthesis and Properties Silicorganical Oligomers for Gydrofobization of the Surfase Hige Dispersion SILICA

National university «Lvivska Polytechnika» 8, Bandery Str., 79000, Lviv

Research is conducted and synthesized of the oligomer of dimethyldichlorosilane (DMDCS), gydrolyzation from chloroligomer (DMDCS) by a 10% solution of NaOH , water and 10% by solution of dioxide of hydrogen, with maintenance active a chlorine not more than 1% and by the temperature of boiling to 125-180°C On the basis gydrolyzation oligomer by synthesized of the hige dispersion pyrogenic methylorganic silica with the neutral value of $\text{pH} = 5,6-6,4$, high value of gydrofobization 99,8-99,9% and consentration methylorganic groups $c = 1,25-1,5$ ммоль/г, that considerably higher, than for methylorganic silica got modification of the chloroligomer (DMDCS).

УДК 535.3, 535.5

ISSN 1729-4428

Д.М. Фреїк, М.О. Шевчук, Л.В. Туровська, Л.Й. Межиловська

Зарядовий стан Самарію і кристалохімія точкових дефектів у твердих розчинах PbTe-SmTe

Фізико-хімічний інститут,
кафедра фізики і хімії твердого тіла
Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, Україна, 76025, e-mail: freik@pu.if.ua

Вперше запропоновано кристалоквазіхімічні формули твердих розчинів PbTe-SmTe зі складним спектром точкових дефектів за умови диспропорціонування зарядового стану Самарію ($\text{Sm}^{2+} \rightarrow \text{Sm}_z^{1+} + \text{Sm}_{1-z}^{3+} + (1-2z)e^-$).

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

Стаття поступила до редакції 15.09.2008.; прийнята до друку 15.03.2009.

Вступ

Пломбум телурид – перспективний напівпровідниковий матеріал для пристроїв термоелектричного перетворення енергії, що функціонують у середній області температур (500–850 К). Так, зокрема, потужність термогенераторів на основі PbTe складає десятки і сотні кіловат з коефіцієнтом корисної дії до 10–15 %, що є близьким до теоретичного [1]. Зауважимо, що важливими чинниками, які визначають робочі характеристики приладових структур є точкові дефекти базового матеріалу, якими можна суттєво керувати при утворенні твердих розчинів [2, 3]. З цієї точки зору представляють інтерес халькогеніди рідкісноземельних елементів, зокрема самарій телурид, який володіє рядом особливих властивостей і є перспективним як для фундаментальних фізико-хімічних досліджень, так і технічних використань [4].

Що стосується пломбум телуриду, то він кристалізується у структурі типу NaCl (просторова група $F_m 3_m - O_h^5$) з параметром ґратки $a = 6,452 \text{ \AA}$ і характеризується двосторонньою областю гомогенності [2]. Встановлено, що надстехіометричні атоми Pb розміщуються в основному у міжвузлях (Pb_i) і є відповідальними за електронну провідність. Надстехіометричні атоми Телуру утворюють вакансії у підґратці металу (V_{Pb}) і обумовлюють діркову провідність. Не дивлячись на достатньо тривалі дослідження [3], ще і зараз немає єдиної думки відносно електричної активності і зарядового стану цих точкових дефектів. За кристалохімічними характеристиками самарій телурид має близькі

характеристики до PbTe , зокрема кристалізується у структурі типу NaCl з параметром ґратки $a = 6,594 \text{ \AA}$ [4]. У зв'язку з цим з боку PbTe існує достатньо широка область гомогенності, яка сягає до 10 мол. % SmTe [5, 6]. У сплавах при 3 мол. % SmTe спостерігається незначний мінімум параметра ґратки (рис. 1 – крива 1), а питома електропровідність σ – має максимум (рис. 1 – крива 5). Результати досліджень показали, що SmTe у сплавах обумовлює донорну дію зі складною залежністю концентрації носіїв струму від складу: спочатку спостерігається ріст концентрації носіїв із збільшення вмісту SmTe до 5 мол. %, а далі – різке її зменшення (рис. 1 – крива 3). Що стосується інших термоелектричних параметрів – термоелектричної потужності $\alpha^2\sigma$ (рис. 1 – крива 6), а також термоелектричної добротності Z ($Z = \alpha^2\sigma/\chi$) (рис. 2 – крива 2) і безрозмірної термоелектричної добротності ZT (рис. 2 – крива 3) – то у їх залежностях від складу має місце характерний мінімум.

I. Кристалохімічний механізм утворення твердих розчинів

Складний характер впливу самарій телуриду на весь комплекс фізико-хімічних властивостей твердого розчину PbTe-SmTe (рис. 1, 2) із кристалохімічних представлень можна пояснити наступним чином. У кристалічній ґратці пломбум телуриду йони Пломбуму і Телуру двозарядні Pb^{2+} і Te^{2-} відповідно. Це пов'язано з тим, що атоми Пломбуму віддають два електрони на хімічний зв'язок

$Pb(6s^2 6p^2) \rightarrow Pb^{2+}(6s^2 6p^0)$, атоми Телуру їх приймають $Te(5s^2 5p^4) \rightarrow Te^{2-}(5s^2 5p^6)$.

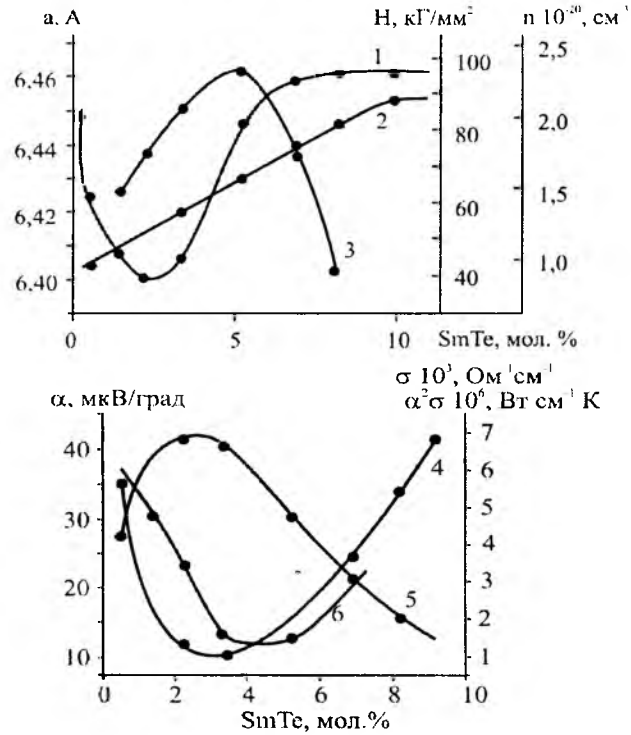


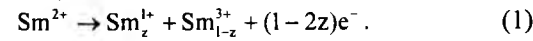
Рис. 1. Залежність параметра ґратки (а – 1), мікротвердості (Н – 2), концентрації носіїв (n – 3), термо-е.р.с. (α – 4), питомої електропровідності (σ – 5) і термоелектричної потужності (α²σ – 6) твердих розчинів PbTe-SmTe від складу.

Питання, пов'язані із зарядовим станом рідкісноземельних елементів (РЗЕ) у халькогенідах, заслуговують особливої уваги, так як їх валентний стан у значній мірі визначає особливості в характері поведінки сполук. У вільному стані атоми Самарію мають конфігурацію валентних електронів $Sm^0(4f^6 6s^2)$, а у сполуці SmTe йони $Sm^{2+}(4f^6 6s^2)$ не є стійкими, і тому існування валентних йонів $Sm^{3+}(4f^6 6s^2)$ більш ймовірно [4].

При цьому f-стани у самарій телуриді відіграють роль "квазідомішкових" рівнів донорного типу із значною енергією активації f-електронів у зону провідності. Останнє і є причиною спостережуваного на експерименті зростання концентрації носіїв на початкових етапах легування (рис. 1 – крива 3).

Наступне зменшення концентрації носіїв зі збільшенням вмісту SmTe у твердому розчині (рис. 1 – крива 3) може бути пов'язане із проявом вже акцепторного впливу. Це можна пояснити процесами дис-

пропорціювання зарядового стану Самарію із утворенням, крім тризарядних йонів, ще і однозарядних $Sm^{1+}(4f^6 6s^2)$, згідно схеми:



За цих умов у першому випадку (при переважанні Sm^{3+}) і реалізації механізму заміщення Самарієм катіонів у кристалічній ґратці PbTe він є донором Sm_{Pb}^{1+} , а у другому (Sm^{1+}) – акцептором (Sm_{Pb}^{1-}).

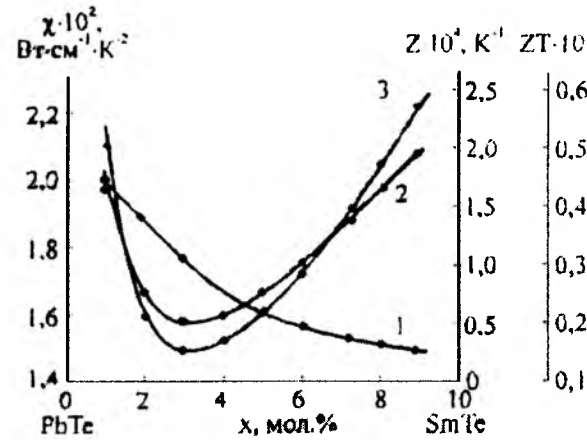
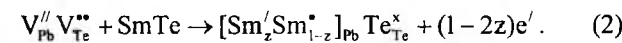


Рис. 2. Залежність коефіцієнта теплопровідності (χ – 1), термоелектричної добротності (Z – 2) і безрозмірної термоелектричної добротності (ZT – 3) твердих розчинів PbTe-SmTe від складу при 300 К

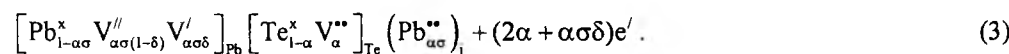
II. Кристалоквазіхімічні формули твердих розчинів

З погляду кристалоквазіхімічного підходу, який ґрунтується на понятті антиструктури [7], легуючий кластер для самарій телуриду за умови розміщення йонів Самарію у катіонній підґратці буде представлено:



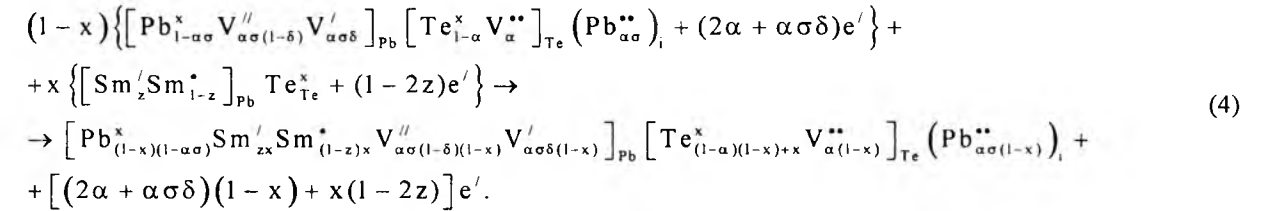
Тут $V_{Pb}^{//} V_{Te}^{**}$ – антиструктура PbTe, $V_{Pb}^{//}, V_{Te}^{**}$ – вакансії Pb і Te відповідно, e^- – електрони, h^+ – дірки, „/”, „/”, „0” – негативний, позитивний, нульовий заряди відповідно, z – величина диспропорціювання зарядового стану Sm.

Кристалоквазіхімічна формула n-PbTe зі складним спектром точкових дефектів у катіонній підґратці (одно-і двозарядні вакансії Плюмбуму V_{Pb}^I, V_{Pb}^{II}), згідно [6], має вигляд:



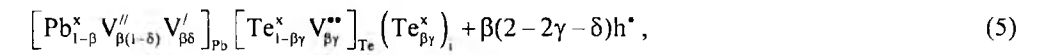
чину n-PbTe-SmTe:

Її суперпозиція з легуючим кластером (2) представить кристалоквазіхімічну формулу твердого роз-

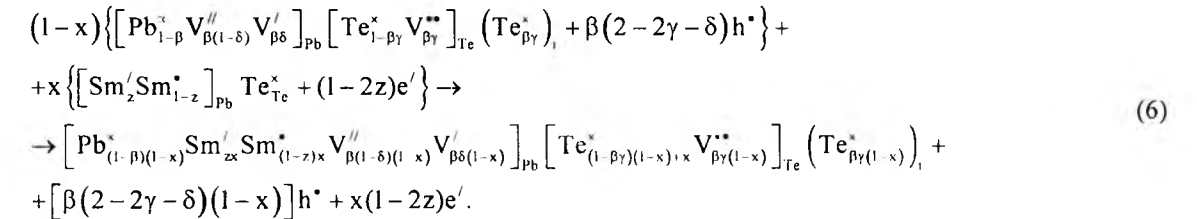


Тут x – мольна доля SmTe у твердому розчині, α – величина початкового відхилення від стехіометрії на бік Pb, δ – коефіцієнт диспропорціювання зарядового стану вакансій Плюмбуму V_{Pb}^I, V_{Pb}^{II} , σ – частка між-

вузлових атомів Плюмбуму Pb_i^{2+} . Аналогічно для твердих розчинів p-PbTe-SmTe. Кристалоквазіхімічна формула p-PbTe:



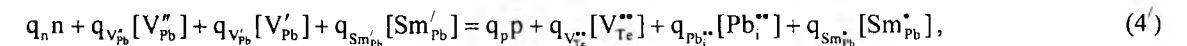
а твердого розчину:



Тут β – величина початкового відхилення від стехіометричного складу на бік Te, γ – частка міжвузлових атомів Телуру Te_i^x .

III. Розрахунок концентрації дефектів і носіїв струму

Запропонований механізм утворення твердих розчинів, а також кристалоквазіхімічні формули (4) і



де $p = 0$, $n = A((2\alpha + \alpha\gamma\delta)(1-x) + x(1-2z))$, $[V_{Pb}^{II}] = A\alpha\sigma(1-\delta)(1-x)$, $[V_{Pb}^I] = A\alpha\sigma\delta(1-x)$, $[Sm_{Pb}^I] = Azx$, $[Sm_{Pb}^*] = A(1-z)x$, $[V_{Te}^{**}] = A\alpha(1-x)$, $[Pb_i^{**}] = A\alpha\sigma(1-x)$.

За умови, що заряди дефектів мають цілочислове значення $q_n = q_{V_{Pb}^{II}} = q_p = q_{Sm_{Pb}^*} = q_{Sm_{Pb}^*} = 1$, $q_{V_{Pb}^I} = q_{V_{Te}^{**}} = q_{Pb_i^{**}} = 2$, рівняння (4') прийме вигляд:

$$A((2\alpha + \alpha\gamma\delta)(1-x) + x(1-2z)) + 2A\alpha\sigma(1-\delta)(1-x) + A\alpha\sigma\delta(1-x) + Azx = 2A\alpha(1-x) + 2A\alpha\sigma(1-x) + A(1-z)x \quad (4'')$$

Тут $A = \frac{2Z}{a^3}$, Z – число структурних одиниць в елементарній комірни, a – параметр ґратки.
Холлівська концентрація носіїв струму $n_H - |n - p|$ буде визначатися як:

$$n_H = A((2\alpha + \alpha\gamma\delta)(1-x) + x(1-2z)). \quad (4''')$$

Аналогічно для p-PbTe-SmTe, згідно (6), повне рівняння електронейтральності матиме вигляд:

$$q_n n + q_{V_{Pb}''} [V_{Pb}''] + q_{V_{Pb}' } [V_{Pb}'] + q_{Sm_{Pb}'} [Sm_{Pb}'] = q_p p + q_{V_{Te}''} [V_{Te}''] + q_{Sm_{Pb}''} [Sm_{Pb}''], \quad (6')$$

де $n = A(1-2z)x$, $p = A\beta(2-2\gamma-\delta)(1-x)$, $q_n = q_{V_{Pb}''} = q_p = q_{Sm_{Pb}''} = q_{Sm_{Pb}'} = 1$, $q_{V_{Pb}'} = q_{V_{Te}''} = 2$.

$$[V_{Pb}''] = A\beta(1-\delta)(1-x), \quad [V_{Pb}'] = A\beta\delta(1-x),$$

$$[Sm_{Pb}'] = Azx, \quad [Sm_{Pb}''] = A(1-z)x, \quad [V_{Te}''] = A\beta\gamma(1-x),$$

$$A(1-2z)x + 2A\beta(1-\delta)(1-x) + A\beta\delta(1-x) + Azx = A\beta(2-2\gamma-\delta)(1-x) + 2A\beta\gamma(1-x) + A(1-z)x, \quad (6'')$$

а холлівська концентрація:

$$n_H = A|(1-2z)x - \beta(2-2\gamma-\delta)(1-x)|. \quad (6''')$$

Результати проведених розрахунків холлівської концентрації та концентрації точкових дефектів наведено на рис. 3–7.

IV. Результати досліджень та їх обговорення

Проведені розрахунки (рис. 3–7) дають можливість зробити наступні висновки. За умови реалізації у твердому розчині тризарядних станів йонів Самарію Sm_{Pb}^{1+} ($z = 0,0$) і його донорної дії має місце зростання холлівської концентрації в

електронному сплаві (рис. 3, а – крива 1) зі збільшенням вмісту SmTe. Порівнюючи цей теоретичний результат із експериментом (рис. 1 – крива 3), можна стверджувати, що на початкових етапах легування плумбум телуриду домінує якраз цей стан йонів Самарію у твердому розчині PbTe-SmTe. При тільки акцепторній дії Самарію (Sm_{Pb}^{1-} , $z = 1,0$) має місце зменшення концентрації електронів, конверсія провідності з n- на p-тип вже при незначному вмісті SmTe ($x \approx 0,012$ мол.%) з подальшим зростанням концентрації дірок при збільшенні вмісту самарій телуриду (рис. 3, а – крива 3).

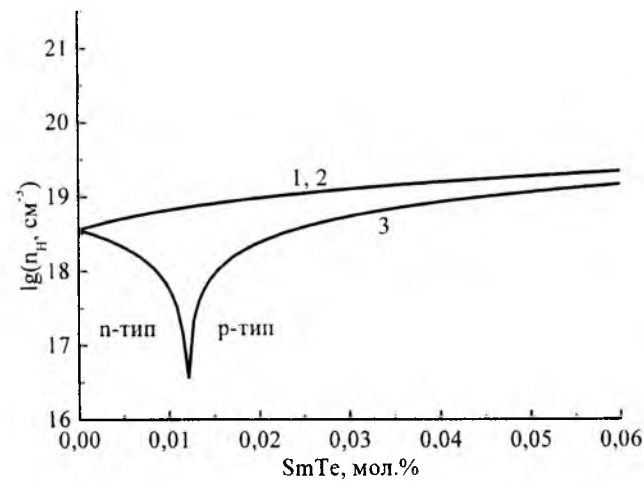


Рис. 3. Розраховані значення холлівської концентрації носіїв заряду (n_H) від складу твердого розчину n-PbTe-SmTe: до 0,06 мол. % (а) і до 10 мол. % (б) SmTe для різних значень величини диспропорціонування атомів Самарію (z , %): 0,0 (1), $z = 4.9x$ (2), 1,0 (3) (ат. %: $\delta = 0,8$, $\gamma = 0,4$).

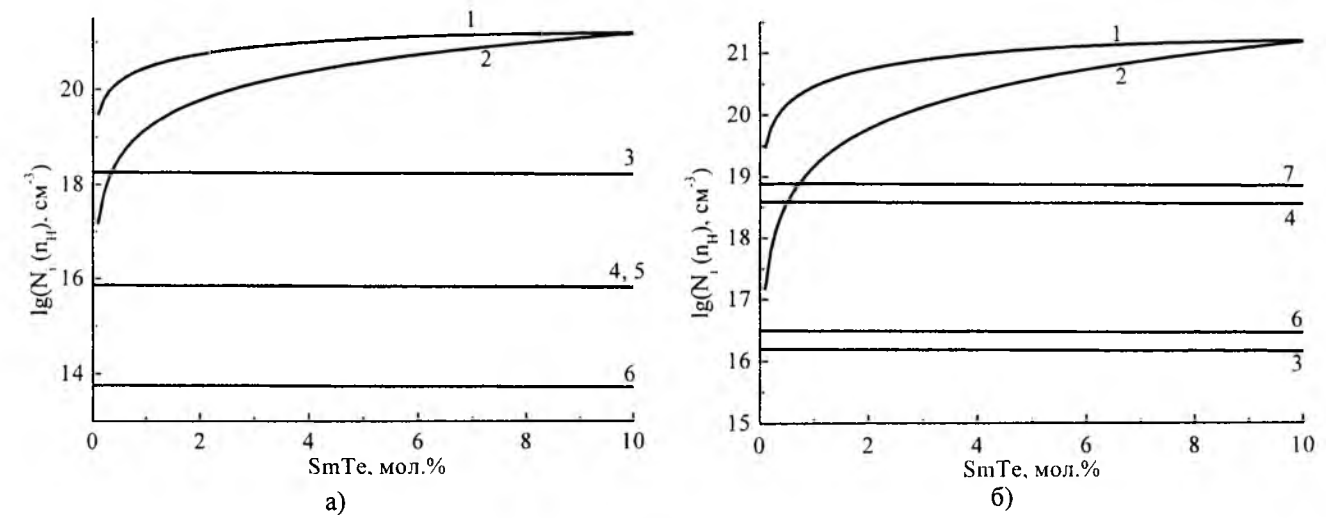
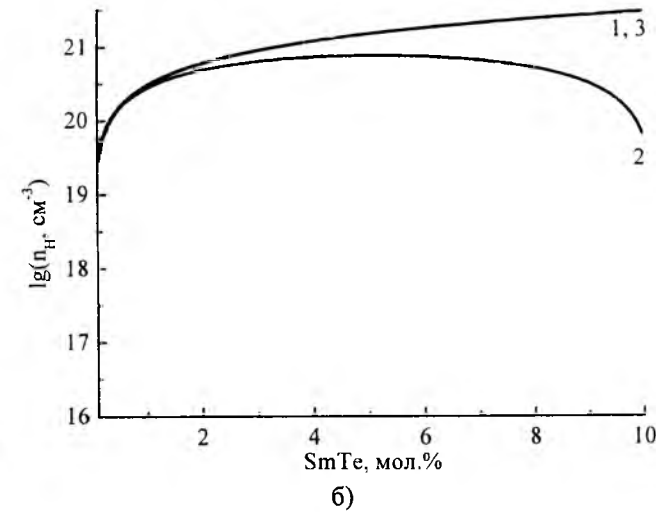


Рис. 4. Залежність концентрації дефектів (N) для твердих розчинів n-PbTe-SmTe (а) (ат. %: $\alpha = 0,006$, $\delta = 0,8$, $\gamma = 0,4$; $z = 4.9x$) і p-PbTe-SmTe (б) (ат. %: $\beta = 0,013$, $\delta = 0,8$, $\sigma = 0,4$; $z = 4.9x$) від складу.
 N_i : 1 – $[Sm_{Pb}^{1+}]$, 2 – $[Sm_{Pb}^{1-}]$, 3 – $[V_{Te}^{2+}]$, 4 – $[V_{Pb}^{2-}]$, 5 – $[Pb_{Te}^{2+}]$, 6 – $[V_{Pb}^{1-}]$, 7 – n_H .

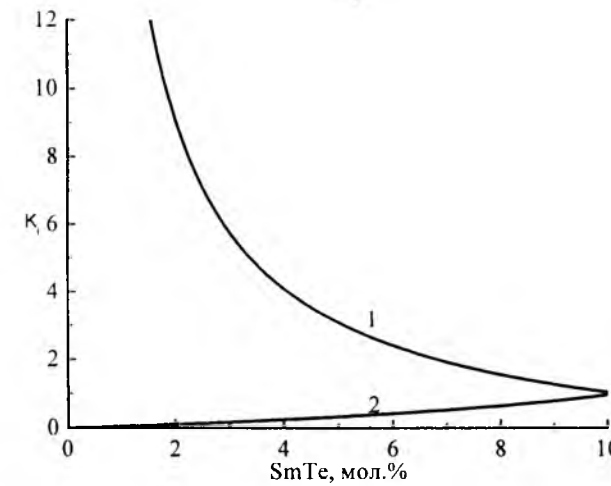


Рис. 5. Розраховані залежності парціальних коефіцієнтів компенсації точкових дефектів K_i для n-PbTe-SmTe (ат. %: $\alpha = 0,006$, $\delta = 0,8$, $\gamma = 0,4$; $z = 4.9x$) від складу:

$$1 - K_p = \frac{[Sm_{Pb}^{1+}]}{2[V_{Pb}^{2-}] + [V_{Pb}^{1-}] + [Sm_{Pb}^{1-}]},$$

$$2 - K_n = \frac{[Sm_{Pb}^{1-}]}{2[V_{Te}^{2+}] + 2[Pb_{Te}^{2+}] + [Sm_{Pb}^{1+}]}.$$

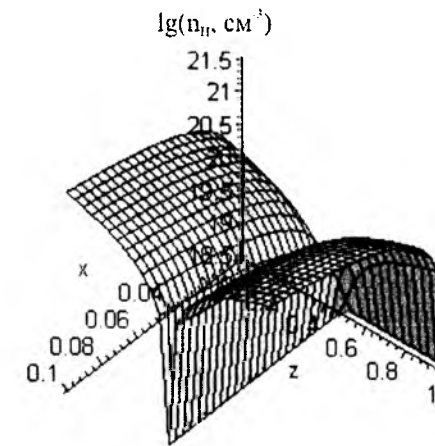


Рис. 6. Просторова діаграма залежності холлівської концентрації носіїв струму (n_H) для кристалів n-PbTe-SmTe (ат. %: $\delta = 0,8$, $\gamma = 0,4$) від складу (x) і величини диспропорціонування атомів Самарію (z).

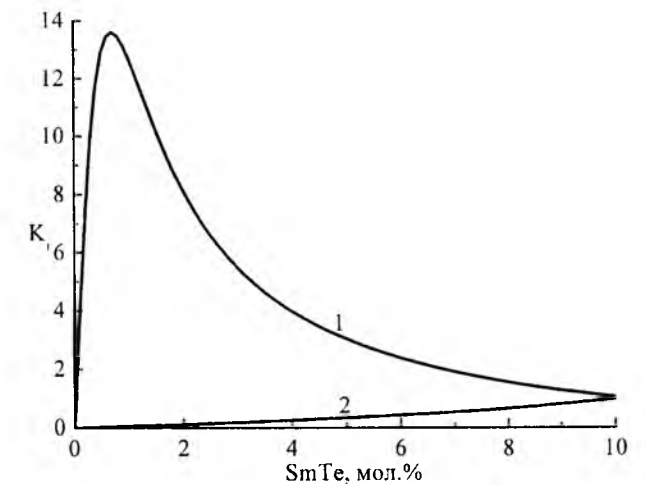


Рис. 7. Розраховані залежності парціальних коефіцієнтів компенсації точкових дефектів K_i для p-PbTe-SmTe (ат. %: $\beta = 0,013$, $\delta = 0,8$, $\gamma = 0,4$; $z = 4.9x$) від складу:

$$1 - K_p = \frac{[Sm_{Pb}^{1+}]}{2[V_{Pb}^{2-}] + [V_{Pb}^{1-}] + [Sm_{Pb}^{1-}]},$$

$$2 - K_n = \frac{[Sm_{Pb}^{1-}]}{2[V_{Te}^{2+}] + [Sm_{Pb}^{1+}]}.$$

Якщо врахувати процес диспропорціонування зарядового стану Самарію, згідно (1), на однозарядні та трьохзарядні йони, тоді після деякого зростання холлівської концентрації носіїв до 5 мол. % SmTe має місце подальше її зменшення (рис. 3, б – крива 2). Зауважимо, що розрахунковий характер зміни холлівської концентрації носіїв (рис. 3, б – крива 2) співпадає з експериментом (рис. 1 – крива 3) за умови залежності коефіцієнта диспропорціонування, згідно співвідношення $z = 4,9x$. При цьому за загальним зростанням концентрації $[Sm_{Pb}^{1+}]$ (рис. 4, а – крива 1), $[Sm_{Pb}^{1-}]$ (рис. 4, а – крива 2) зі збільшенням вмісту SmTe парціальний коефіцієнт компенсації останніх зростає (рис. 5 – крива 2), а донорних центрів різко зменшується (рис. 5 – крива 1).

Просторова діаграма n_H-x-z (рис. 6) визначає умови формування матеріалу n- чи p-типу провідності у залежності від складу твердого розчину n-PbTe-SmTe (x) та величини диспропорціонування зарядового стану Самарію (z) у ньому.

Що стосується твердого розчину p-PbTe-SmTe, то за цієї ж умови диспропорціонування йонів Самарію ($z = 0,49x$) і зростання концентрації заряджених точкових дефектів (Sm_{Pb}^{1+} , Sm_{Pb}^{1-}) (рис. 4, б – крива 1, 2) та холлівської концентрації (рис. 4, б – крива 7) із збільшенням вмісту SmTe вплив акцепторного стану Самарію Sm_{Pb}^{1-} (рис. 7 – крива 2) збільшується. Парціальний вплив донорів Sm_{Pb}^{1+} при цьому має складний характер (рис. 7 – крива 1): після початкової їх активної дії (до ~1 мол. % SmTe) має місце подальше їх зменшення.

Слід зауважити, що механізм диспропорціонування зарядового стану йонів Самарію підтверджується і характером зміни параметра ґратки твердого розчину (рис. 1 – крива 1). Так, зокрема, переважання трьохзарядних йонів Самарію на початкових етапах легування із-за їх малого значення радіуса ($r_{Sm^{3+}} = 0,96 \text{ \AA}$)

у порівнянні з однозарядним ($r_{Sm^{1+}} > 1,14 \text{ \AA}$) [8] є причиною зменшення параметра ґратки (рис. 1 – крива 1). Подальше зростання частки акцепторних центрів Sm_{Pb}^{1-} , пов'язаних із однозарядними йонами Sm^{1+} , що і спостерігається на експерименті, обумовлює збільшення параметра ґратки (рис. 1 – крива 1).

Висновки

1. Представлено залежність фізико-хімічних властивостей твердого розчину PbTe-SmTe від складу.
2. Виконано кристалохімічний аналіз механізму утворення твердого розчину, пов'язаний із диспропорціонування зарядового стану йонів Самарію.
3. Вперше запропоновано кристалоквазіхімічні формули твердих розчинів n-PbTe-SmTe та p-PbTe-SmTe, які враховують складний спектр точкових дефектів у плумбум телурид і різний зарядовий стан йонів Самарію у ньому.
4. Розраховано залежності холлівської концентрації носіїв струму та точкових дефектів твердих розчинів від складу, величини диспропорціонування зарядового стану Sm за умови різного відхилення від стехіометрії в основній матриці.
5. Отримано аналітичний вигляд і побудовано просторову діаграму (n_H-x-z) для n-PbTe-SmTe, яка визначає умови формування матеріалу n- і p-типу провідності.

Фреїк Д.М. – заслужений діяч науки і техніки України, академік Академії наук вищої школи України, доктор хімічних наук, професор, директор Фізико-хімічного інституту, завідувач кафедри фізики і хімії твердого тіла;
Шевчук М.О. – аспірант кафедри фізики і хімії твердого тіла;
Туровська Л.В. – студент фізико-технічного факультету.
Л.Й. Межиловська – кандидат фізико-математичних наук, доцент.

- [1] Ю.И. Равич, Б.А. Ефимова, И.А. Смирнов. Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe, PbSe, PbS. Наука, М. 384 с.(1968).
- [2] Н.Х. Абрикосов, Л.М. Шалимова. Полупроводниковые материалы на основе соединений $A^{IV}B^{VI}$. Наука, М. 196 с (1975).
- [3] Д.Н. Заячук, В.А. Шендеровський. Власні дефекти та електронні процеси $A^{IV}B^{VI}$ // Укр. фіз. журн., 36 (11), сс. 1692-1713 (1991).
- [4] А.В. Голубков, Е.В. Гончарова, В.П. Жузе, Г.М. Логинов, В.М. Сергеева, И.А. Смирнов. Физические свойства халькогенидов редкоземельных элементов. Наука, Л. 304 с (1973).
- [5] Р.С. Ерофеев, О.В. Соломатникова. Исследование влияния добавок SmTe на физико-химические и электрические свойства PbTe // Неорган. материалы. 10 (3), сс. 423-426 (1974).
- [6] В.М. Кланічка, В.М. Шперун, Р.Я. Михайльонка, В.М. Бойчук, В.І. Пожан. Термоелектричні властивості і кристалоквазіхімія дефектів твердих розчинів PbTe-SmTe // Фізика і хімія твердого тіла. 3 (1), сс. 91-98 (2008).
- [7] В.М. Бойчук, О.В. Ткачик, Л.В. Туровська, Н.І. Дикун. Кристалоквазіхімічні формули нестехіометричного плумбум телуриду із складним спектром точкових дефектів і процеси самолегуювання // Фізика і хімія твердого тіла, 8 (2), сс. 366-373 (2007).

- [8] С.А. Семилетов. Тетраэдрические и октаэдрические радиусы // Кристаллография. 21 (4), сс. 752-758 (1976).

D.M. Freik, M.O. Shevchuk, L.V. Turovska, L.Yo. Mezhylovska

Charge State of Samarium and Crystal-Chemistry of Point Defects of PbTe-SmTe Solid Solutions

Physicochemical Institute
 Department of Physics and Chemistry of Solid State
 at the Vasyl Stefanyk PreCarpathian National University
 57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine, e-mail: freik@pni.if.ua

Crystal-quasichemical formulas of PbTe-SmTe solid solutions with difficult spectrum of point defects taking into account the disproportion of charge state of Samarium ($Sm^{2+} \rightarrow Sm_z^{1+} + Sm_{1-z}^{3+} + (1-2z)e^-$) are first offered.

О.О. Коров'янку¹, М.С. Ситник¹, Ю.Б. Халавка², Л.П. Щербак¹, П.І. Фейчук¹

Синтез феромагнітних рідин на основі нано-магнетиту та їх впровадження в рідкокристалічну матрицю

¹Кафедра неорганічної хімії, Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича, вул. Коцюбинського, 2, м Чернівці, 58012, Україна, факс: +38 0372, o.korovvanko@chnu.edu.ua

²Інститут фізичної хімії, Університет Йоганна Гуттенберга, вул. Якоба Велдера, 11, 55128 Майнц, Німеччина

В цій роботі розглянуто основні методи хімічного синтезу стабільних феромагнітних рідин, можливості легування одержаними наночастинками рідких кристалів та теоретичні моделі можливої взаємодії наночастинка – стабілізатор – рідкий кристал. Для ідентифікації та характеристики основних властивостей отриманих ферофлюїдів і композитів на їх основі використано дослідження поглинання світла, просвічуючої електронної мікроскопії (ПЕМ), магнетизації. Запропоновано використання ультразвукової обробки для оптимізації впровадження феромагнітних матеріалів в рідкі кристали нематичного типу та моделі можливої взаємодії між складовими компонентами таких композиційних систем.

Ключові слова: феромагнітні рідини, рідкокристалічні матриці, наноматеріали, нанокомпозити, нано-магнетит.

Стаття поступила до редакції 15.09.2008; прийнята до друку 15.03.2009.

Вступ

Сучасні досягнення нанохімії та нанотехнології відкрили нові можливості для широкого використання магнітних наноструктур завдяки унікальним особливостям спінового перегрупування в таких матеріалах. Магнітні рідини, відомі також як феромагнітні колоїди або ферофлюїди, володіють рядом цінних властивостей, що забезпечують широкі перспективи можливостей їх технологічного використання в медицині, фармацевтичній хімії, біотехнології, мікроелектроніці та інших галузях, зокрема: можливості спінового перегрупування, подвійне світлозаломлення, створення магнітом'яких та магнітожорстких матеріалів для сучасної спінтроники.

Одним із актуальних завдань нанохімії залишається оптимізація умов синтезу, коригування виду та концентрації стабілізаторів й розробка нових більш досконалих методів синтезу окремих груп наноструктур [1-2]. Хімічні методи синтезу стабільних магнітних наноструктур в колоїдних розчинах справедливо вважають найбільш продуктивними, дешевими, простими і надійними [3]. Феромагнітні рідини характеризуються анізотропією оптичних властивостей, залежно від магнітного поля [3]. Аналогічні властивості подвійного промінезаломлення характерні для рідких кристалів нематиків. Тому легування рідких

кристалів магнітними наночастинками є перспективним оскільки може призвести до підсилення анізотропії, покращення їх оптичних характеристик, та забезпечити можливість коригування оптичних властивостей дією зовнішнього магнітного поля. Такий ефект досягається завдяки взаємодії наночастинок з магнітним полем в сукупності з фізико-хімічною взаємодією наночастинок з молекулами рідкого кристалу. Тобто, зовнішній вплив на нанокристали магнетиту забезпечує опосередкований вплив на рідкий кристал. Таким чином, легування рідких кристалів магнітними наночастинками дозволяє коригувати напрямленість молекул рідкого кристалу через магнетит дією зовнішнього магнітного поля [9,10]. Дослідження розсіювання світла на рідких кристалах нематичного типу [1-2] вказують на можливість покращення їх оптичних характеристик введенням незначної кількості наночастинок магнетиту, проте актуальним залишається завдання гомогенізації легуваної суспензії, рівномірний розподіл домішки в кристалі, збереження загальних властивостей рідкого кристалу з можливостями електронного перегрупування в межах окремих наночастинок. Важливою умовою такого легування є утворення стабільних гомогенних суспензій із збереженням властивостей спінового перегрупування в окремих наночастинках, що забезпечать поляризаційні ефекти в композитах під впливом

зовнішнього магнітного поля.

Можливості отримання феромагнітних суспензій на основі магнетиту та рідких кристалів нематичного типу і перспективи використання описано в роботах [1,7]. Проте, питання удосконалення умов отримання таких систем зі стабільними властивостями та визначеними розмірами частинок залежно від очікуваного практичного використання залишається відкритим. Активно ведуться пошуки нетоксичних методів синтезу, стабілізації з метою сумісності отриманих системи з біологічними об'єктами [8]. Загалом, аналіз методів отримання ферофлюїдів на основі магнетиту [2-6] вказує на переваги так званого "жирного" синтезу з використанням олеатів в якості стабілізуючих агентів. Одним з найпоширеніших методів отримання монодисперсних нанокристалів Fe_3O_4 є метод, на основі триметиламіну та $Fe(CO)_5$ [3], але, висока токсичність пентакарбонілів значно звужує можливості синтезу нанооксидів заліза на їх основі. Більш оптимальним варіантом є синтез нанокристалів магнетиту на базі прекурсорів, що містять одночасно іони Fe^{2+} та Fe^{3+} . Проте, в цьому випадку хімічний склад утворених нанокристалів Fe_xO_y та їх властивості в значній мірі залежить від співвідношення іонів та від умов синтезу [4-6].

Для одержання функціональних матеріалів в рідкий кристал нематичного типу необхідно ввести наночастинки феромагнетика з наступним утворенням гомогенної системи, в якій феромагнітні наночастинки рівномірно розподілені в об'ємі нематика. Безпосереднє введення (змішування) в більшості випадків призводить до укрупнення феромагнітних частинок та втрати їх нанорозмірних

ефектів внаслідок того, що при укрупненні структури окремих нанокристалів втрачають однодомний характер [3]. З іншого боку, важливим завданням є дослідження характеру можливої взаємодії між складовими компонентами таких композитів та моделювання хімічного зв'язку в системі наночастинка-стабілізатор-рідкий кристал. Вивчення процесів впровадження феромагнітних нанокристалів в рідкокристалічну фазу та дослідження властивостей отриманих композитів дасть можливість планувати методику отримання необхідних композиційних матеріалів, прогнозувати їх властивості.

Метою цієї роботи було отримати стабільні феромагнітні рідини на основі магнетиту, провести впровадження наномагнетиту в рідкі кристали MBVA нематичного типу. На основі результатів проведених оптичних досліджень, ТЕМ, магнетизації, підтвердити трансфер нанокристалів в рідкокристалічну фазу, охарактеризувати властивості отриманих феромагнітних рідин та з'ясувати характер фізико-хімічної взаємодії в системі наномагнетит-стабілізатор-рідкий кристал.

І. Експериментальна частина

В роботі використано такі реактиви: ферум сульфат („х.ч”); сіль Мора $(NH_4)_2Fe(SO_4) \cdot 6H_2O$ („х.ч”); олеїнова кислота („х.ч”); амоній гідроксид („х.ч”); етиловий спирт („х.ч”); гептан, циклогексан, толуен, бензен („х.ч”); рідкі кристали нематичного типу п-метоксибензаль-п-бутиланілін (MBVA, Н-1, “ч.д.а”); деіонізована вода з питомим опором

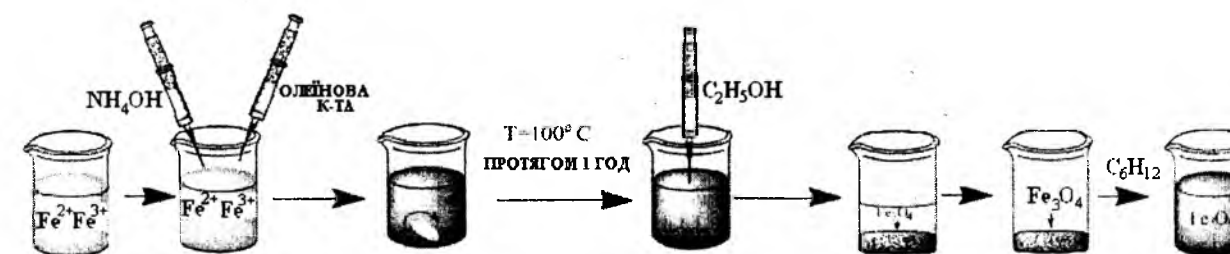
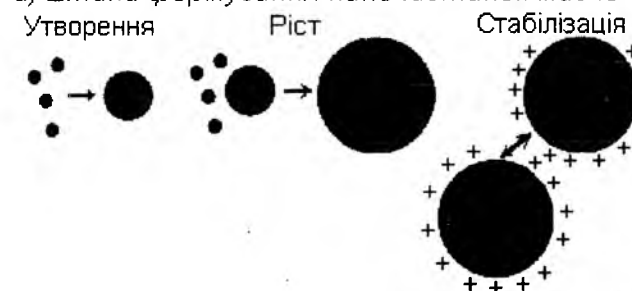


Рис. 1. Схема синтезу феромагнітних рідин на основі магнетиту.

а) Етапи формування наночастинок магнетиту



б) Структура наночастинок

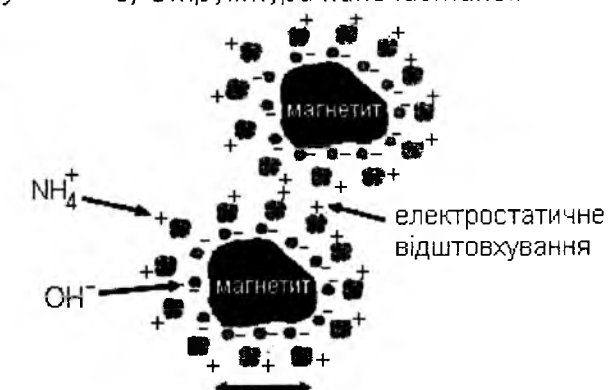


Рис. 2. Схематичні процеси утворення, росту, стабілізації та структури наночастинок магнетиту.

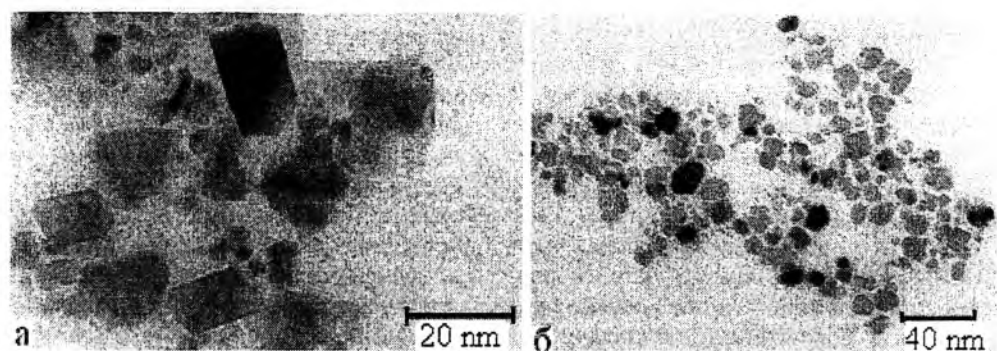


Рис. 3. Типові ПЕМ знімки нанокристалів магнетиту з тетраедричною структурою в різному масштабі.

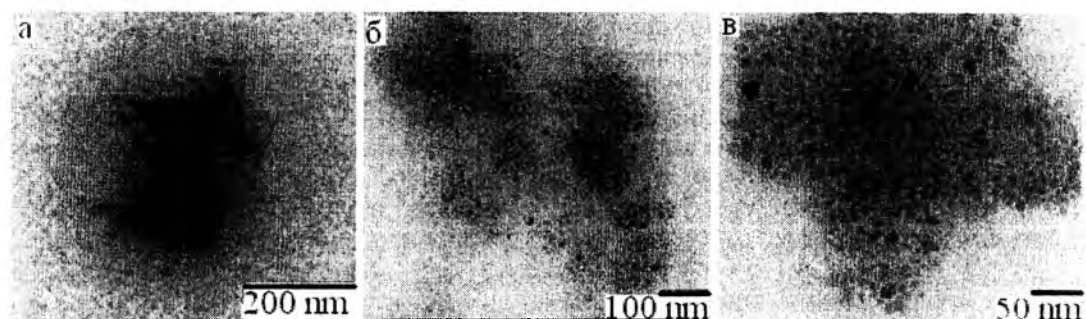


Рис. 4. ПЕМ зображення нанокристалів магнетиту в суміші з рідкими кристалами в різному масштабі.

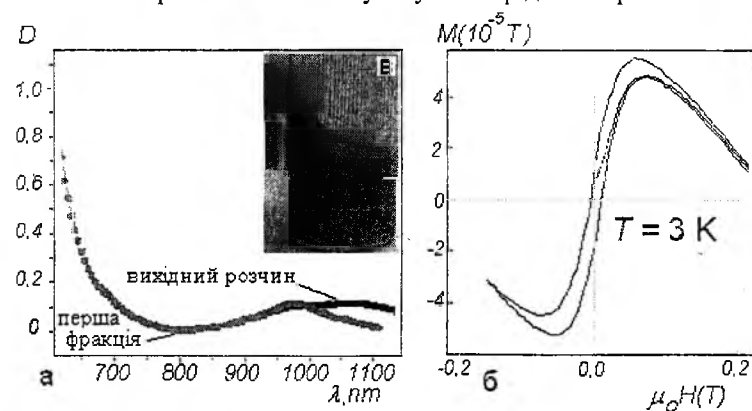


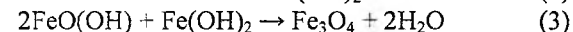
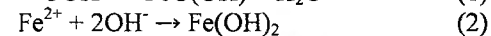
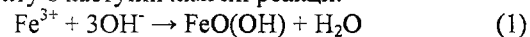
Рис. 5. Властивості феромагнітних рідин на основі магнетиту: а) оптичні спектри поглинання колоїдних розчинів магнетиту; б) гістерезис намагнічуваності нанопорошка Fe₃O₄; в) фотографія форофлюїдів під впливом стаціонарного магніту.

18 МОм·см².

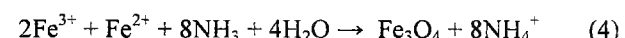
Колоїдні розчини отримували за золь-гель методом при додаванні до водного розчину Fe₂(SO₄)₃ та солі Мора (у мольному співвідношенні 1:1), розчину аміаку та олеїнової кислоти, подібно до методик [5,6]. Узагальнена схема синтезу наномагнетиту наведена на рис. 1.

Хімічні процеси, що протікають під час синтезу та дозрівання наночастинок магнетиту схематично представлені на рис. 2.

Основою методу синтезу нанокристалів магнетиту є наступні хімічні реакції:



Сумарний хімічний процес із врахуванням присутності іонів амонію можна представити наступним чином:



З метою впровадження в рідкокристалічну фазу нанокристали магнетиту попередньо осаджували з розчину ізопропанолом, двократно промивали та висушували в струмені аргону. Введенням отриманих нанокристалів в МВВА (масова частка магнетиту до 5%) отримали гетерогенні суспензії, гомогенізацію яких проводили шляхом ультразвукової обробки протягом 40 хв. (потужність ультразвуку становила 50 Вт).

Ідентифікацію та визначення розмірів нанокристалів магнетиту (рис. 3) і їх розподілу в композиті (рис. 4) проводили шляхом просвічуючої електронної мікроскопії (ПЕМ).

Спектри поглинання колоїдних розчинів нанокристалів магнетиту (Рис. 5а) вимірювалися в діапазоні 450-1200 нм. Опромінення зразків здійснювалося вольфрамовою лампою. Пропускання

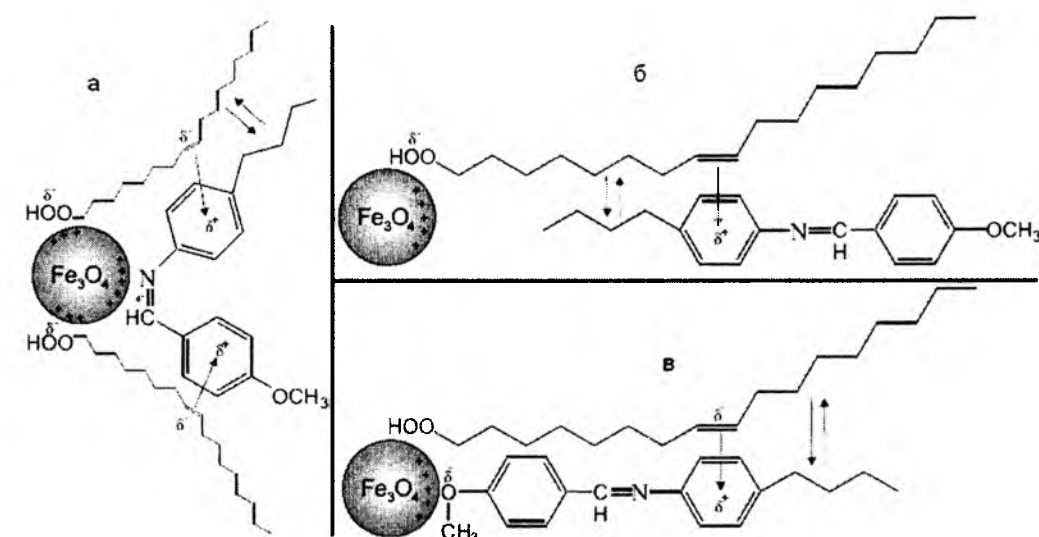


Рис. 6. Моделі хімічної взаємодії нанокристалів магнетиту з рідкими кристалами МВВА. Стрілками показано слабкі сили міжмолекулярної взаємодії.

світла реєструвалося кремнієвим фотодіодом, струм з якого підсилювався за допомогою перетворювача струм-напруга. Вихідний сигнал підсилювача був приєднаний до цифрового вольтметра Keithley 2000 з якого зчитувалися значення напруги автоматизованою установкою.

Магнітні властивості отриманих нанокристалів магнетиту досліджено вимірюваннями магнетизації, а також за глибиною меніска розчину в електромагнітному полі. Магнетизацію досліджували як функцію власної намагнічуваності від температури при сталому зовнішньому магнітному полі (0,01 Тл). При T = 3 К спостерігали гістерезис магнетизації залежно від індукції магнітного поля (Рис. 5б).

II. Результати експерименту та їх обговорення

Як видно з наведених ПЕМ-зображень (рис. 3), для отриманих феромагнітних рідин на основі Fe₃O₄ характерна окта- та тетраедрична форма наночастинок, притаманна для магнетиту зі структурою обертаючої шпінелі з окта- та тетраедричним упакованням атомів. Розміри окремих частинок варіюються в межах 10-20 нм.

Введення таких частинок в рідкий кристал з наступною ультразвуковою гомогенізацією спричиняє локалізацію групи частинок, відокремлених молекулами рідкого кристалу. Як видно з рис. 4а, локалізована група наночастинок магнетиту чітко відокремлена в масштабі 200 нм. При збільшенні масштабу (рис. 4б, 4в) простежуються окремі частинки магнетиту в межах такої групи. Таке угруповання окремих наночастинок магнетиту та їх симетрична локалізація в рідкому кристалі може бути зумовлене слабкими силами взаємодії між складовими системи, а також

додатковим випаровуванням молекул рідкого кристалу з поверхні (ПЕМ дослідження проводили через 7-9 днів після нанесення зразків на грид).

Спектри поглинання феромагнітних рідин на основі магнетиту (рис. 5а) характеризуються максимумом в області 950-1100 нм, що характерно для цього матеріалу, є наслідком електронних переходів між Fe²⁺ та Fe³⁺, і узгоджується з роботою [12], для якої в основі синтезу використано розклад ферум олеату. Для збільшення однорідності ми центрифугували отримані розчини наномагнетиту. Зміщення піку в області довжин хвиль 980-1070 нм на спектрах поглинання вихідного розчину магнетиту та першої фракції після центрифугування (рис. 5а) вказує на те, що центрифугування сприяє відокремленню більш великих нанокристалів від менших, що сприяє збільшенню однорідності наночастинок і забезпечує зменшення розкиду їх за розмірами.

Вивчення магнетизації отриманих зразків наномагнетиту при 3 К вказує на наявність вузького гістерезису в межах від -0,2 до +0,2 Тл (рис. 5б). Відповідно, цей матеріал є магніто жорстким, тобто, як зазначено в [3] містить не лише однодомні структури. Це може бути зумовлене внеском нанокристалів магнетиту з розмірами більше 10 нм (10 нм відповідає розміру магнітного домену для магнетиту). Зсув меніску розчину магнетиту під впливом стаціонарного магніту показано на рис. 5в, що свідчить про чутливість таких розчинів до зовнішнього магнітного поля. Введення наномагнетиту в рідкі кристали та наступна гомогенізація ультразвуком не впливає на магнітні властивості нанокристалів. Проте, такі суміші не чутливі до дії стаціонарного магніту внаслідок низької концентрації легуючої домішки. Тобто, можна вважати, що нанокристали магнетиту зберігають свої магнітні властивості в нанорозмірному масштабі, проте відокремлені молекулами рідкого кристалу та утворюють

композити на їх основі.

На рис. 6 запропоновано три найбільш ймовірні моделі можливої хімічної взаємодії між нанокристалом магнетиту та молекулами рідкого кристалу МВВА. Враховуючи низьку загальну концентрацію наномагнетиту, стабілізованого ундециленовою кислотою та скупчення окремих наночастинок можна вважати, що в межах скупчення ймовірні всі три варіанти взаємодії залежно від взаємної локалізації складових частин. Саме такий характер взаємодії між частинками, враховуючи ниткоподібну структуру молекул рідкого кристалу та ундециленової кислоти може бути причиною скупчення та локалізації окремих наночастинок магнетиту. Волокниста структура нематика забезпечує відокремлення таких скупчень один від одного.

Висновки

В цій роботі запропоновано методику отримання ферромагнітних рідин на основі магнетиту з наступним впровадженням його в рідкі кристали

МВВА. Показано, що додаткова ультразвукова обробка забезпечує гомогенізацію легованої суспензії. На основі аналізу локалізованих включень із врахуванням електростатичної взаємодії та ефекту взаємного екранування для отриманих наноматеріалів запропоновано моделі хімічної взаємодії між нанокристалом магнетиту та молекулами рідкого кристалу. Враховуючи особливості магнітних властивостей, збереження часткового ефекту однодомних структур наномагнетиту в рідкому кристалі такі матеріали є цінними для подальших фізичних досліджень та прогнозування можливостей їх наступного практичного використання в сучасних електронних пристроях.

Коров'янку О.О. – к.х.н., доцент кафедри неорганічної хімії;
Ситник М.С. – студент 5-го курсу;
Халавка Ю.Б. – аспірант;
Щербак Л.П. – д.х.н., професор кафедри неорганічної хімії;
Фейчук П.І. – д.х.н., проректор ЧНУ.

О.О. Korovyanko¹, M.S. Sytnyk¹, Yu.B. Khalavka², L.P. Shcherbak¹, P.I. Feychuk¹

Nano-Magnetite Ferromagnetic Liquids Synthesis and Their Incorporation into the Liquid Crystal Matrix

¹Department of Inorganic Chemistry, Chernivtsi National University,

2, Kotsyubynskogo str., 58012, Chernivtsi, Ukraine Fax: +38 0372 584745 E-mail: o.korovyanko@chnu.edu.ua

²Institute for Physical Chemistry, University of Mainz, Jakob-Welderweg 11, 55128 Mainz, Germany

In this work we present the chemical synthesis of stable ferrofluids a possibility to incorporate magnetite nanoparticles into the liquid crystals and theoretical models of possible interactions between nanoparticles and molecules of the stabilizer and liquid crystals. Absorption, transmission electron spectroscopy (TEM) and magnetization were used for the investigation of composite materials. Ultrasonic treatment is proposed for the optimization of the ferromagnetic materials incorporation into the liquid crystal phase

Keywords: ferromagnetic liquids, liquid crystal matrix, nanomaterials, nanocomposites, nanomagnetite.

- [1] O. Buluy, E. Ouskova, Yu. Reznikov, A. Glushchenko, J. West, V. Reshetnyak. Magnetically Induced Alignment of Ferro-Nematic Suspension on PVCN-F Layer// *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, V. 375, pp. 81-87, (2002).
- [2] C. Scherer, A.M. Figueiredo Neto. Ferrofluids: Properties and Applications // *Brazilian Journal of Physics*, 35(3A), pp. 718-727 (2005).
- [3] Ч. Пул, Ф. Оуэнс. *Нанотехнологии*. Техносфера, М., 336 с. (2006).
- [4] L. Willis, N.J. Turro, S.O'Brien. Spectroscopic Characterization of the Surface of Iron Oxide Spectroscopic Characterization of the Surface of Iron Oxide Nanocrystals // *Chem. Mater.*, 17, pp. 5970-5975 (2005).
- [5] P. Berger, N.B. Adelman, K.J. Beckman, D.J. Campbell, A.B. Ellis, G.C. Lisensky. Preparation and Properties of an Aqueous Ferrofluid // *J. Chem. Ed.*, 76, pp. 943-948 (1999).
- [6] J. Park, K. An, Y. Hwang, J.-G. Park, H.-J. Noh, J.-Y. Kim, J.-H. Park, N.-M. Hwang, Taeghwan Hyeon Ultra-large-scale syntheses of monodisperse nanocrystals // *Nature Materials*. 3, pp. 891-895 (2004).
- [7] O. Buluy, E. Ouskova, Yu. Reznikov, P. Litvin. Preparation and properties of a ferromagnetic nematic suspension // *Ukr. J. Phys.*, 49(12A), p. A48 (2004).
- [8] J-H Lee, Y-M Huh, Y-W Jun at al. Artificially engineered magnetic nanoparticles for ultra-sensitive molecular imaging // *Nature Medicine*, 13(95), (2007).
- [9] Yu. Reznikov, O. Buchnev, O. Tereshchenko, V. Reshetnyak, A. Glushchenko, J. West. Ferroelectric nematic suspension // *Appl. Phys. Lett.*, 82 (12), pp. 1917-1919, (2003).
- [10] O. Buluy, E. Ouskova, Yu. Reznikov, A. Glushchenko, J. West, V. Reshetnyak. Magnetically induced alignment of FNS // *J. Magn. Magn. Mat.*, 252, pp. 159-161 (2002).
- [11] T. Hyeon, S.S. Lee, J. Park, Y. Chung, H.B. Na. Synthesis of Highly Crystalline and Monodisperse Maghemite. Nanocrystallites without a Size-Selection Process // *J. Am. Chem. Soc.*, 123 (51), pp. 12798-801 (2001).
- [12] M.V. Kovalenko, M.I. Bodnarchuk, R.T. Lechner, G. Hesser, F. Schäffler, W. Heiss. Fatty Acid Salts as Stabilizers in Size- and Shape-Controlled. Nanocrystal Synthesis: the Case of Iron Oxide // *J. Am. Chem. Soc.*, 129, pp. 6352-6353 (2007).

С.О. Тарасенко, В.Ф. Зінченко, Н.О. Чивірева, С.Б. Мешкова
**Модифікування фтороапатитів сорбцією йонів
Eu(II) з розтопу NaCl-KCl**

Фізико-хімічний інститут ім. О.В. Богатського НАН України, 86 Люстдорфська дорога,
Одеса, 65080, Україна, Тел: 380-487-662398; E-mail: yfzinchenko@ukr.net

Методами рентгенівського фазового аналізу (РФА), спектроскопії дифузного відбиття (СДВ) та люмінесцентного аналізу досліджено механізм модифікування апатитів різного катіонного складу шляхом сорбції Eu (II) у розтопі NaCl-KCl. Встановлено спільний механізм сорбції на фторидах і фтороапатитах стронцію та барію, у той час як сполуки кальцію становлять виняток. Показано, що сорбція зростає у рядах CaF₂-SrF₂-BaF₂ та ВаФАП-SrФАП-СаФАП. Обговорюється можливий вплив структурного фактору сполук лужноземельних металів та Eu (II) на процеси сорбції та модифікування фтороапатитів.

Ключові слова: фтороапатити, сольові розтопи, сорбція, люмінесценція, фазовий склад.

Стаття постуила до редакції 16.01.2008; прийнята до друку 15.03.2009.

Вступ

До структурного типу апатиту відносяться сполуки із загальною формулою M₁₀(PO₄)₆X₂ (M-Ca, Sr, Ba, Eu, Pb, X-F, OH, Cl). Апатити зазвичай одержують як у водному середовищі так і шляхом твердофазного синтезу [1,2], і, в залежності від методу синтезу, різної стехіометрії та дисперсного складу. Останнім часом розроблено методи синтезу апатитів у сольовому розтопі, зокрема NaCl-KCl еквімолярного складу (700°C) [3].

Відомі роботи, що стосуються заміщення катіонів основи в апатитах на йони двохвалентних лантанідів [1], та гетеровалентного заміщення на одно- і трьохвалентні елементи [1,2,4,5] з подальшим використанням у якості люмінофорів. Нами раніше було показано можливість одержання європей-заміщеного стронцієвого фтороапатиту шляхом твердофазного синтезу у сольовому розтопі та шляхом сорбції стронцієвим фтороапатитом йонів Eu(II) у сольовому розтопі [6].

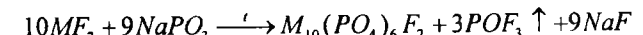
Катіони у структурі апатиту можуть займати нееквівалентні положення I та II. Метою нашої роботи було з'ясування механізму сорбції EuF₂ на апатитах різного катіонного складу у розтопі NaCl-KCl.

I. Методи синтезу та досліджень

Для вивчення процесу модифікування шляхом сорбції було приготовлено сольовий розтоп, який містив фторид європію (II). Для цього сольовий стоп

NaCl-KCl змішували з попередньо синтезованим фторидом європію (II). Фторид європію (II) одержували відновленням EuF₃ силіцієм; фторид європію (III), в свою чергу, синтезували шляхом фторування Eu₂O₃ [7]. Механічну суміш перетерли у агатовій ступці, вміщували до тиглю з кварцевого скла, а потім – у шахтну піч. Сольовий розтоп з EuF₂ витримували в атмосфері He протягом 2-х годин при 700°C, після чого його різко охолоджували. Вміст EuF₂ (3,2 мас.%) у розтопі вибрали виходячи з можливої величини розчинності у сольовому розтопі.

У якості сорбентів взято отримані шляхом синтезу у сольовому розтопі NaCl-KCl кальцієвий [3], стронцієвий та барієвий фтороапатити. Останні синтезовані за схемою:



подібною до способу синтезу свинцевого фтороапатиту [8]. Для порівняння проводили сорбцію й на чистих фторидах відповідних металів.

Для сорбції EuF₂ з розтопу фториди та фтороапатити кальцію, стронцію, барію та отриманий розчин з EuF₂ перетерли в агатовій ступці, помістили до тиглів з алунду, а потім - до печі, створили вакуум з подальшим закачуванням He. Прожарювали протягом 2-х годин при температурі 700°C. Отримані продукти різко охолоджували.

Процес сорбції визначали за допомогою рентгенівського фазового, спектроскопічного та люмінесцентного аналізів. Продукти ідентифікували за фазовим складом методом рентгенівського фазового аналізу (РФА) на рентгенівському апараті ДРОН-3. Дифракційні спектри отримували у мідному фільтрованому випромінюванні [6]. Спектри

дифузного відбиття (СДВ) порошоків знімали за допомогою спектрофотометра "Lambda-9" (Perkin-Elmer) в УФ (200-400нм) та ІЧ (1000-2500нм) діапазонах спектру. Люмінесцентні дослідження проводили за допомогою дифракційного спектрометра СДЛ-1 з фотопомножувачем ФЭУ-79 в спектральній області 380-550 нм. Спектроскопічний та люмінесцентний аналізи проводили за стандартними методиками, детальніше описаними раніше [6].

II. Дані експериментального дослідження

Дані РФА представлені в таблиці. За результатами аналізу, фториди кальцію та стронцію після сорбції не змінюють свого фазового складу. У фториді барію, крім вихідної кубічної фази BaF₂, куб. ідентифіковано ромбоєдричну фазу сполуки Ba₂ClF₃, появу якої можна пояснити більшою термічною стійкістю фторохлориду барію порівняно з фторохлоридами кальцію та стронцію [9,10]. Водночас виявлено факт цілковитого руйнування фази кальцієвого фтороапатиту після обробки у сольовому розтопі, що містить EuF₂.

Спектри дифузного відбиття отриманих продуктів наведені на рис. 1. Крива 1 вихідного

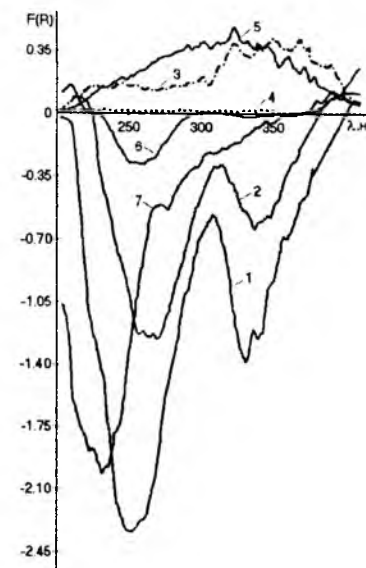


Рис. 1. Спектри дифузного відбиття вихідного стопу NaCl-KCl+3,2 мас.% EuF₂ до сорбції (1) й фторидів (а) та фтороапатитів (б) після сорбції: 2 – CaF₂, 3 – SrF₂, 4 – BaF₂, 5 – СаФАП, 6 – SrФАП, 7- ВаФАП.

стопу (NaCl-KCl+3,2 мас.% EuF₂) цілком лежить у від'ємній частині спектру, що свідчить про інтенсивну люмінесценцію зразка. Відомо, що Eu(II) у матриці EuF₂ сам по собі не люмінесцює, отже, люмінесценція проявляється завдяки сольовому розтопу. Механізм цього явища поки що не з'ясовано. Інтенсивність люмінесценції після додавання сполук лужноземельних металів до розтопу з EuF₂ суттєво змінюється. Подібні результати одержані при

вивченні сорбції на стронцієвому фтороапатиті з сольового розтопу NaCl-KCl, що містив 1,9 та 3,8 мас.% EuF₂ [6]. Після додавання сорбента до розтопу інтенсивність люмінесценції зменшилась, що свідчить про зниження концентрації часток EuF₂ у стопі, а після відмивання стопу від NaCl-KCl крива СДВ переходить до області додатних значень F(R). Подібне явище спостерігається й у даному дослідженні: після сорбції фторидами та фтороапатитами EuF₂ з розтопу криві стають менш

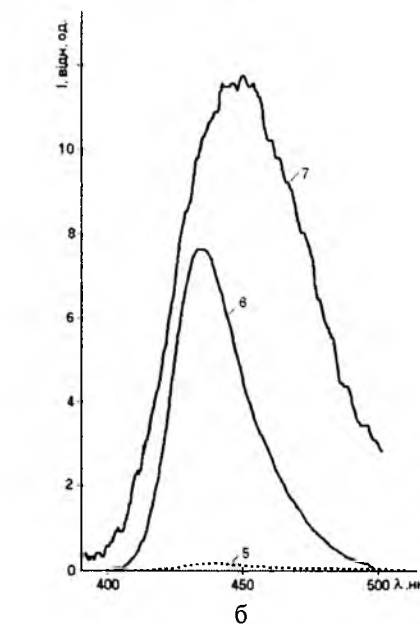
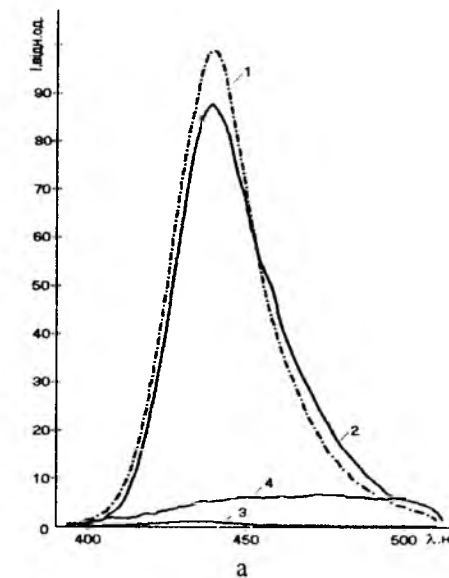


Рис. 2. Спектри люмінесценції вихідного стопу NaCl-KCl+3,2 мас.% EuF₂ до сорбції (1) й фторидів (а) та фтороапатитів (б) після сорбції: 2 – CaF₂, 3 – SrF₂, 4 – BaF₂, 5 – СаФАП, 6 – SrФАП, 7- ВаФАП.

інтенсивними у від'ємній частині спектру, а у випадку з СаФАП, SrF₂ та ВаF₂ лежать у додатній області значень F(R). Виходячи з цього факту, можна стверджувати про здатність досліджуваних фторидів та фтороапатитів до сорбції фториду європію з сольового розтопу.

Люмінесцентний аналіз підтверджує дані,

Таблиця
Результати РФА та спектроскопічних досліджень модифікованих зразків апатитів після сорбції з розчину EuF_2 (3,2мас.%) у розтопі NaCl-KCl (700°C)

Зразок	Фазовий склад		$\lambda_{\text{сдв}}$, нм (F(R))	$\lambda_{\text{люм}}$, нм (I, відн. од.)
	до сорбції	після сорбції		
вихідний стоп				
1	NaCl , куб. KCl , куб. EuF_2 , куб. (сліди)	—	262 (-2,28) 313 (-0,55) 340 (-1,18)	436-439 (100)
сорбент				
2	CaF_2 , куб.	NaCl , куб. KCl , куб. CaF_2 , куб.	311 (-0,34) 403 (0,17)	436-439 (<90)
3	SrF_2 , куб.	NaCl , куб. KCl , куб. SrF_2 , куб.	251 (0,17) 326 (0,40) 350 (0,44)	430-433 (<1)
4	BaF_2 , куб.	NaCl , куб. KCl , куб. BaF_2 , куб. Ba_2ClF_3 , ромбоedr.	263 (-3,66) 289 (-3,19) 395 (0,09)	460 (<6)
5	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$, гекс.	NaCl , куб. KCl , куб. набір ліній (x-фаза)	326 (0,468)	433-436 (<0,2)
6	$\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$, гекс.	NaCl , куб. KCl , куб. $\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$, гекс.	370 (-2,85) 392 (0,13)	435 (<8)
7	$\text{Ba}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$, гекс. домішки x-фази	NaCl , куб. KCl , куб. $\text{Ba}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$, гекс.	233 (-1,86) 274 (-0,50) 396 (0,12)	450 (<12)

отримані методом СДВ. На кривій люмінесценції вихідного сольового стопу (рис. 2) спостерігається широка смуга з максимумом при ~ 440 нм, що відповідає випромінюванню европію (II). При додаванні фторидів (рис. 2а) та фтороапатитів (рис. 2б) лужноземельних металів спостерігається зменшення інтенсивності люмінесценції розтопу аж до майже цілковитого її зникнення. Після сорбції EuF_2 з сольового розтопу фторидами металів інтенсивність спадає у послідовності CaF_2 - BaF_2 - SrF_2 , у той час як для фтороапатитів інтенсивність зменшується у ряді ВаФАП-СгФАП-СаФАП. Положення максимуму спектру люмінесценції суттєво не змінюється для кальцієвих та стронцієвих сполук, дещо зсуваючись у короткохвильовий бік (Табл.). У випадку BaF_2 та ВаФАП спостерігається вельми значний батохромний зсув спектрів люмінесценції. Ці дані узгоджуються з даними РФА (Таблиця), оскільки лише у випадку BaF_2 після сорбції знайдено фазу нової сполуки Ba_2ClF_3 .

III. Обговорення результатів

За даними роботи [11], Eu (II) у матрицях фторидів лужноземельних металів не виявляє люмінесценції, і тому її можна цілком віднести до його люмінесценції у застиглому сольовому стопі NaCl-KCl . Проте, положення $\lambda_{\text{люм}}$ для досліджуваних зразків дещо зміщується порівнянно з $\lambda_{\text{люм}}$ для EuF_2 в матрицях NaCl або KCl [12]. Це може бути пов'язано як з певним відхиленням властивостей системи NaCl-KCl (як матриці) від таких для компонентів, так і з особливостями поведінки саме дисперсії EuF_2 у цій матриці. У випадку системи з BaF_2 певну роль відіграють фази типу фторохлоридів барію, що, можливо, є причиною помітного батохромного зсуву $\lambda_{\text{люм}}$ [12].

Що стосується лужноземельних фтороапатитів, для люмінесценції Eu (II) в них, за даними титю ж автора [12], характерним є суттєвий батохромний зсув у ряді ВаФАП-СгФАП-СаФАП, чого не

спостерігається в нашій роботі (скоріш, навпаки, має місце відчутний гіпсохромний зсув у зазначеному ряді). Можливо, певну роль у цих процесах відіграє вплив довгохвильової "аномальної" люмінесценції, що має місце у сполуках барію, диспергованих у сольовому стопі [12].

Щодо зміни інтенсивності люмінесценції стопів, а отже, й ступеня сорбції Eu (II) з сольового розтопу, отримані експериментальні результати можна достатньо логічно пов'язати зі структурним і розмірним факторами відповідних сполук, що відіграють роль сорбентів. Відомо, що у ряді лужноземельних металів відбувається зростання йонного радіусу (r) від Ca^{2+} до Ba^{2+} , а отже, й параметрів кристалічних решіток. При цьому, $r_{\text{Eu}^{2+}} \approx r_{\text{Sr}^{2+}} \sim 0,13$ нм, та й параметри кубічних решіток (a) EuF_2 та SrF_2 є також достатньо близькими (a становить відповідно, 0,584 та 0,580 нм [13]). Це сприяє входженню йонів Eu^{2+} у решітку SrF_2 та сорбції Eu (II) з сольового розтопу. Оскільки параметри решітки CaF_2 ($a=0,546$ нм) є помітно меншими за такі для EuF_2 , то вкорінення більшого йону Eu^{2+} у CaF_2 є вкрай утруднений, а сорбція – незначною. Аналогічні проблеми виникають у випадку сорбції на BaF_2 ($a=0,620$ нм), але заміщення на менший йон Eu^{2+} у цьому випадку, очевидно, відбувається легше, і тому сорбція є значно більшою. При розгляді поведінки фтороапатитів описані вище пояснення дещо ускладнюються через дві причини: значно знижену (через зв'язаність у сполуку) активність фторидної частини; нижчий, порівняно з

фторидами, тип структури (гексагональна сингонія). Тому сорбція на фтороапатитах (а саме, СгФАП і ВаФАП) є значно нижчою, ніж на фторидах. Суттєвий виняток становить СаФАП, який через невідповідність йонних радіусів й меншу, порівняно з кубічною структурою, толерантність неспроможний до вкорінення у нього йонів Eu^{2+} . Натомість відбувається цілковита руйнація структури сорбента та наступна побудова якихось нових фаз (можливо, за аналогією до сорбції Pb^{2+} на СаГАП [14] – апатитів на основі більших йонів).

Висновки

Виявлено закономірності і аномалії у процесах модифікування СаФАП, СгФАП та ВаФАП шляхом сорбції Eu (II) з сольового розтопу NaCl-KCl . Підтверджено ефективність процесу у випадку СгФАП з позицій структурно-розмірної відповідності йонів Eu^{2+} та Sr^{2+} , що може знайти застосування для вилучення уламків радіоактивного розпаду з розтопів.

Тарасенко С.О. – аспірант, інженер;
Зінченко В.Ф. – доктор хімічних наук, доцент, завідувач відділу;
Чивірева Н.О. – старший науковий співробітник кандидат хімічних наук;
Мешкова С.Б. – доктор хімічних наук, професор.

- [1] Т. Каназава. *Неорганические фосфатные материалы*. Под ред. А.П. Шпака, В.Л. Карбовского. Наукова думка, К. 298 с. (2002).
- [2] А.П. Шпак, В.Л. Карбовский, В.В. Трачевский. *Апатиты*. Академперіодика, К. 414 с. (2002).
- [3] Патент №72729А України МПК⁷С04В35/22. Спосіб одержання фтороапатиту / В.Ф. Зінченко, Н.П. Єфрюшина, О.В. Стамікосто, О.Г. Єрьомін, І.П. Ковалевська. Опубл. 15.03.2005.
- [4] Е.И. Гетьман, Ю.В. Канюка, С.Н. Лобода. Об изоморфном замещении кальция натрием и лантаном в синтетическом гидроксипатите // *Журн. неорган. химии*, **43**(5), сс.768-772 (1998).
- [5] R. El Ouenzerfi, N. Kbir-Arighuib, M. Trabelsi-Ayedi, B. Piriou. Spectroscopic study of Eu^{3+} in strontium hydroxyapatite $\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ // *J. Luminescence*, **85**, pp. 71-77. (1999).
- [6] В.Ф. Зінченко, О.В. Стамікосто, С.О. Тарасенко, С.Б. Мешкова, І.В. Березовська, Є.В. Тімухін. Синтез у сольових розтопах та оптичні властивості апатитів складу $\text{Eu}_x\text{Sr}_{10-x}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ // *Фізика і хімія твердого тіла*, **7**(3), сс. 495-500 (2006).
- [7] В.Ф. Зінченко, О.Г. Єремін, Н.П. Єфрюшина, Н.Н. Белявіна, І.В. Стоянова, І.П. Ковалевская, А.В. Кириак. Синтез и термическая устойчивость фторида европия (II) // *Журнал неорган. химии*. **50**(5), сс.748-753 (2005).
- [8] Патент № 26126 України. Спосіб одержання свинцевого фтороапатиту / Є.В. Тімухін, С.О. Тарасенко, В.Ф. Зінченко. Опубл. 10.09.2007 р.
- [9] Б.Г. Коршунов, В.В. Сафонов, Д.В. Дробот. *Фазовые равновесия в галогенидных системах*. [Справочник] Металлургия, М. 182 с (1979).
- [10] Г.А. Бухалова, А.Г. Бергман. Обменное разложение в отсутствие растворителя. Комплексообразование, твердые растворы и обменное разложение в расплавах фторидов и хлоридов стронция и бария. // *Журн. общей химии*. **19**(4), сс. 603-611 (1949).
- [11] Д.Т. Свиридов, Р.К. Свиридова, Ю.Ф. Смирнов. *Оптические спектры ионов переходных металлов в кристаллах*. Наука, М. 266 с. (1976).
- [12] P. Dorenbos. Energy of the first $4f^7-4f^65d$ transition of Eu^{2+} in inorganic compounds // *J. of Luminescence.*, **104**, pp. 239-260 (2003).

- [13] Э.Г. Раков, Ю.Н. Туманов, Ю.П. Бутылкин, А.А. Цветков, Н.А. Велешко, Е.П. Поройков. *Основные свойства неорганических фторидов*. [Справочник.] Под.ред. Н.П. Галкина. Атомиздат. М., 400 с. (1975).
- [14] С.А. Тарасенко, В.Ф. Зинченко, И.В. Стоянова, И.П. Ковалевская. Исследование сорбции ионов свинца и меди на образцах синтетических апатитов, полученных методом расплавоотермии // *Журн. прикл. химии*, **80**(3), сс.374-377 (2007).

S.O. Tarasenko, V.F. Zinchenko, N.A. Chiviryova, and S.B. Meshkova

Modifying of Fluoroapatites by Eu (II) Ions Sorption from the Melt NaCl-KCl

A. V. Bogatsky Physico-Chemical Institute of NAS of Ukraine,
86 Lustdorfska Doroga Str., 65080, Odesa, Ukraine, vfzinchenko@ukr.net

By methods of the x-ray phase analysis (XRPA), spectroscopy of diffuse reflectance (SDR) and the luminescent analysis the mechanism of modifying of apatites of various cationic composition by sorption of Eu (II) in melt NaCl-KCl is studied. The general mechanism of sorption on strontium and barium fluorides and fluorapatites is defined, while calcium compounds represent an exception. It is shown, that sorption increases in series CaF_2 - SrF_2 - BaF_2 and BaFAp - SrFAp - CaFAp . Possible influence of the structural factor of alkaline-earth metals and Eu (II) compounds on processes of sorption and modifying of fluorapatites is discussed.

УДК 541.183

ISSN 1729-4428

О.В. Смірнова

Адсорбція феноксикарбонових кислот на модифікованій поверхні високодисперсного кремнезему

Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуїка НАН України
вул. Генерала Наумова, 17, Київ 03164, E-mail: olsmirnova2001@yahoo.com

Досліджено адсорбцію на поверхні високодисперсного кремнезему (ВДК) низки феноксикарбонових кислот з різними функціональними групами. Визначено внесок гідрофобної взаємодії і процесу утворення водневих зв'язків з карбонільними та гідроксильними протонами на адсорбцію. Методом температурно-програмованої десорбційної мас-спектрометрії (ТПД МС) встановлено вплив структури молекул і процесів адсорбції на високодисперсному кремнеземі (ВДК) на термічну стабільність феноксикарбонових кислот.

Методом ЯМР високої роздільної здатності в умовах виморожування рідкої фази встановлено залежність поверхневої енергії γ_s від pK_a присутніх молекул феноксикарбонових кислот.

Вивчено два типи взаємодії фенольних сполук з поверхнею кремнезему: специфічна взаємодія з силанольними групами поверхні та неспецифічна взаємодія з вуглецевою частиною гідрофобізованої поверхні кремнезему.

Ключові слова: адсорбція, феноксикарбонові кислоти, ЯМР, ТПД МС, високодисперсний кремнезем (ВДК).

Стаття поступила до редакції 13.11.2007; прийнята до друку 15.03.2009.

Вступ

Раніше була досліджена адсорбція коричневої та кавової кислот на гідрофільній [1,2] та гідрофобізованій [3] поверхнях ВДК та встановлено залежність її величини та механізмів взаємодії від типу поверхні та будови адсорбату [3].

Для розуміння природи взаємодії поверхні ВДК з біологічно активними речовинами необхідно встановити закономірності адсорбції від: будови молекули адсорбату, типу поверхні кремнезему,

властивостей розчинника. Для вирішення цієї задачі були обрані об'єкти адсорбції: адсорбати та поверхня, що дозволяють змоделювати процеси, що відбуваються при адсорбції на поверхні ВДК.

В даній роботі представлені результати досліджень, у яких було розширено набір адсорбатів, що включали коричневі (корична, *n*-оксикорична, кавова) кислоти (з різною кількістю ОН-груп у бензольному колі), галову кислоту, а також пірокатехін (рис. 1).

Для моделювання процесів, що залежать від

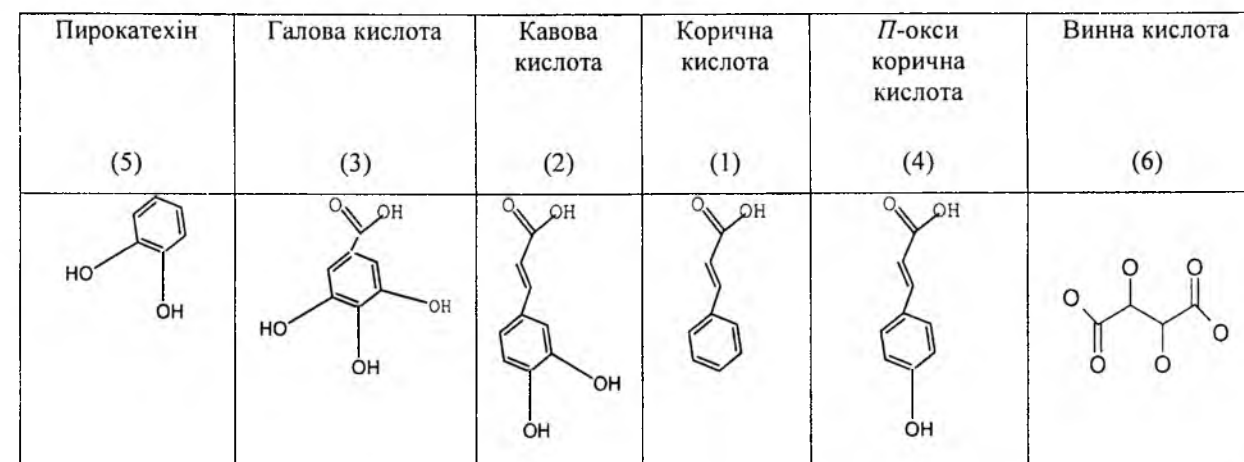


Рис. 1. Структурні формули адсорбатів при моделюванні адсорбції на поверхні ВДК.

будови поверхні, було вибрано кремнезему з різним ступенем гідрофобності. Також було продовжено вивчення впливу природи розчинника на адсорбцію. Це було зроблено шляхом проведення адсорбції на ВДК з полярних розчинників: води, етанолу та водно-етанольної суміші (1:1).

I. Експериментальна частина

Адсорбцію кислот (Sigma) проводили з етанолу та водно-етанольного розчину (1:1). Адсорбентами був ВДК А-300 (питома поверхня 300 м²/г) виробництва Калушского дослідно-експериментального заводу ІХП НАН України (ДСТ 14922-77). Цей адсорбент є субстанцією для виробництва Сілікса, та модифікованих кремнеземів з різним ступенем заміщення силанольних груп на метильні. Для модифікування поверхні кремнезему був використаний гексаметилдисілазан [4]. Ступінь модифікування визначалося по зміні оптичної щільності смуги валентних коливань вільних силанольних груп з довжиною хвилі 3750 см⁻¹.

Спектри поглинання розчинів в ультрафіолетовій (УФ) області вимірювали на спектрофотометрі Specord M-40 (Karl Zeiss Jena, Німеччина). Методика проведення експерименту детально описана в [1]. Величину десорбції у воду розраховували як кількість адсорбованої кислоти, яка залишилася на поверхні кремнезему по рівнянню (10) та відсоткове відношення до адсорбованої кількості реагенту. Для фенольних сполук $C_0 = 10^{-3}$ моль/л, величина адсорбції на кремнеземі має порядок 10^{-7} моль/г [5], що знаходиться за порогом чутливості приладу (10^{-6}). Тому достовірні результати отримували виходячи з початкової концентрації $C_0 = 10^{-1}$ моль/л, чого вдалося досягти завдяки використанню відповідного розчинника. Адсорбцію вивчали при рН=2. При цьому значенні рН кислота знаходиться у іонній формі (рис. 2).

Для температурно-програмованої десорбційної

мас-спектрометрії (ТПД МС) та ЯМР-досліджень були використані зразки коричневої, *n*-оксикоричної та кавової кислот, адсорбованих на поверхні ВДК методом імпрегнації з етанолу з послідовним висушуванням. Відношення кількості кислоти до адсорбенту становить 0,6 мкмоль/г кремнезему. Дослідження було проведено згідно методики отримання ТПД МС спектрів, описаної в [9].

Дослідження гідратації поверхні ВДК у присутності різних карбонових кислот проводили методом ¹H ЯМР-спектроскопії високої роздільної здатності з виморожуванням рідкої фази [6]. Спектри ЯМР знімалися на Bruker WP-100 SY з робочою частотою 100 МГц. Температура в датчику регулювалася термоприставкою В-VT-1000 (з точністю 1 град). Інтенсивності сигналів визначались електронним інтегратором з точністю до 10%. Для попередження охолодження зразків виміри концентрації незамерзаючої води здійснювали при нагріванні зразків, попередньо охолоджених до температури T = 210 К.

Залежність величини міжфазної енергії колоїдних частинок (γ_s) від будови адсорбату визначали згідно з методикою [6].

II. Результати та обговорення

Винна кислота на поверхні ВДК не адсорбується, тому що розчинюється у протоактивних розчинниках (воді та етанолі) практично без обмежень, а у інертних – не розчинюється зовсім.

Адсорбційні криві феноксикарбонових кислот та пірокатехіну на кремнеземі у всьому інтервалі досліджених концентрацій мають вигляд ізотерми Ленгмюра за винятком ізотерми адсорбції кавової кислоти (ізотерма Генрі), тому що при такій початковій концентрації не відбувається насичення моношару.

Для порівняння адсорбції та десорбції галової, коричневих кислот та пірокатехіну проводився ряд

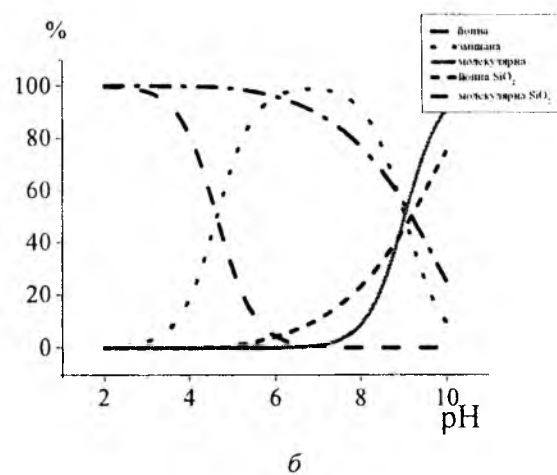
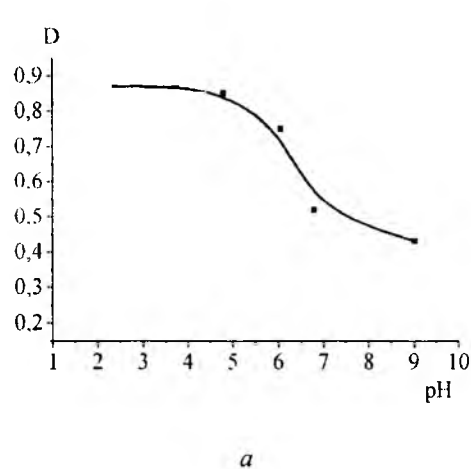


Рис. 2. Залежність оптичної густини D розчину при адсорбції кавової (а) кислот з води на ВДК А300 від рН розчину. Розподіл іонної та молекулярної форм кавової (б) кислот у розчині та нейтральної й дисоційованій форм силанольних груп на поверхні SiO₂ від рН*.

* Розрахунок виконаний с.н.с. Власовою Н.Н. за допомогою програми GRFIT.

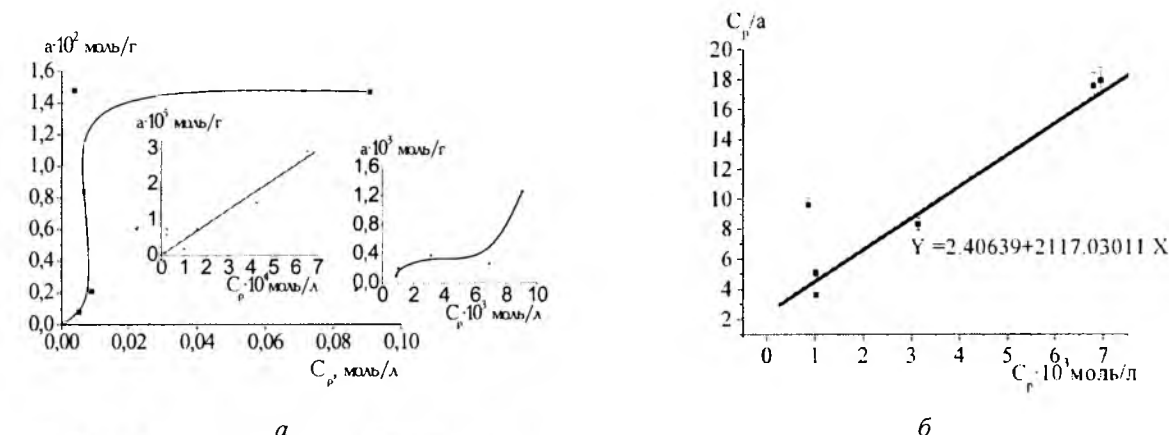


Рис. 3. Ізотерми адсорбції кавової кислоти з водно-етанольного розчину на гідрофобізованій поверхні (41,5% заміщення) кремнезему (а) та лінеаризація по рівнянню БЕТ (б) та порівняльна адсорбція коричневої та кавової кислот з водно-етанольного розчину (1:1) на ВДК (в).

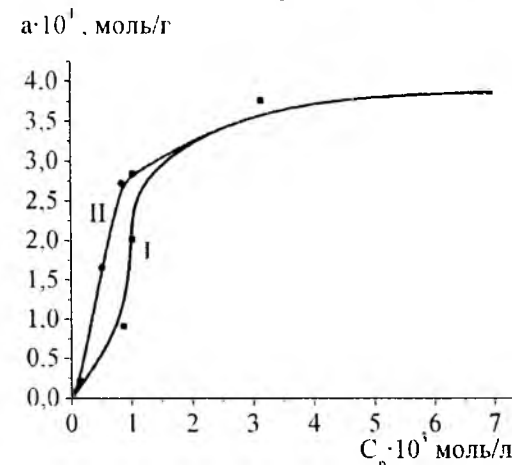
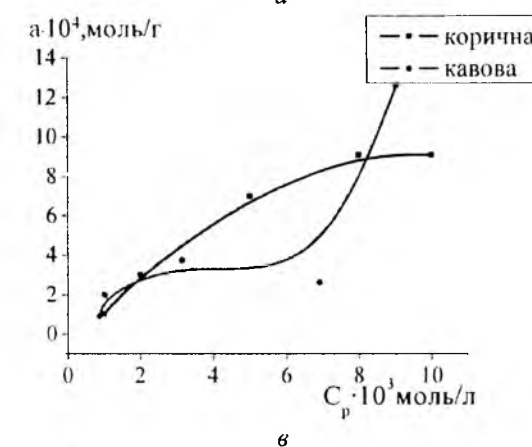


Рис. 4. Залежність адсорбції (I) – десорбції (II) кавової кислоти з поверхні А300 від рівноважної концентрації.

експериментів, у яких були вибрані водно-етанольна суміш (1:1) (у якості розчинника для цих сполук) та гідрофобізована поверхня ВДК зі ступенем заміщення $\alpha = 41,5\%$ гідроксильних груп на метильні.

Ізотерма адсорбції кавової кислоти відноситься до ізотерми II типу по класифікації БДДТ, що відповідає полімолекулярній адсорбції та описується рівнянням БЕТ (рис. 3 а, 3, б). Ізотерма адсорбції коричневої кислоти має вид ізотерми Ленгмюра (рис. 3, в), що свідчить про моношарну адсорбцію.

Крива, яка відповідає процесам адсорбції та десорбції кавової кислоти на протязі 2 годин (рис. 4) утворює петлю гістерезису, що підтверджує полімолекулярну адсорбцію кавової кислоти на ВДК [7].

Десорбція коричневої, галової кислот та пірокатехіну відбувається на протязі 5 хвилин та її

величина дорівнює 98 % адсорбованої кислоти.

Залежність адсорбції коричневої кислоти від ступеня заміщення $\alpha\%$ гідроксильних груп на метильні (рис. 5) має дзвоноподібний вигляд з максимумом у точці $\alpha = 41,5\%$ та суттєво відрізняється від ізотерм адсорбції пірокатехіну, галової та кавової кислот. Якщо виключити з розгляду гідрофільну поверхню ВДК (точку, що відповідає 0 % гідрофобізації) то можливо зробити висновок, що для кавової, галової кислот та пірокатехіну адсорбція практично не залежить від ступеня гідрофобізації поверхні.

Таким чином, можна передбачити, що у разі молекули коричневої кислоти (на відміну від молекул пірокатехіну, галової та кавової кислот), по причині відсутності ОН-груп у бензольному колі, не існує перешкод для електростатичної взаємодії її з

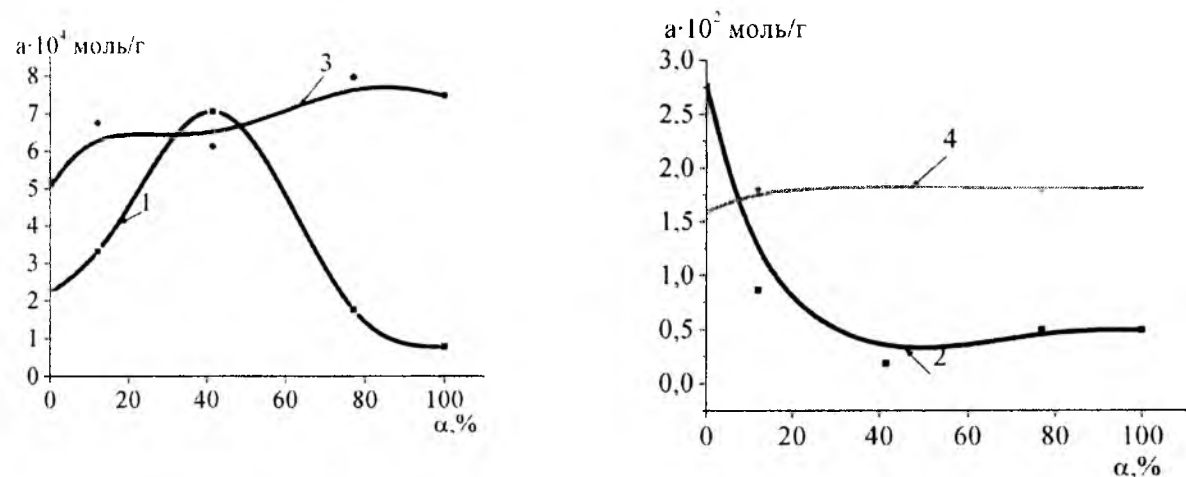


Рис. 5. Залежність адсорбції коричної(1), кавової(2), галлової (3) кислот та пірокатехіну (4) на модифікованих поверхнях кремнезему від ступеня гідрофобізації α %.

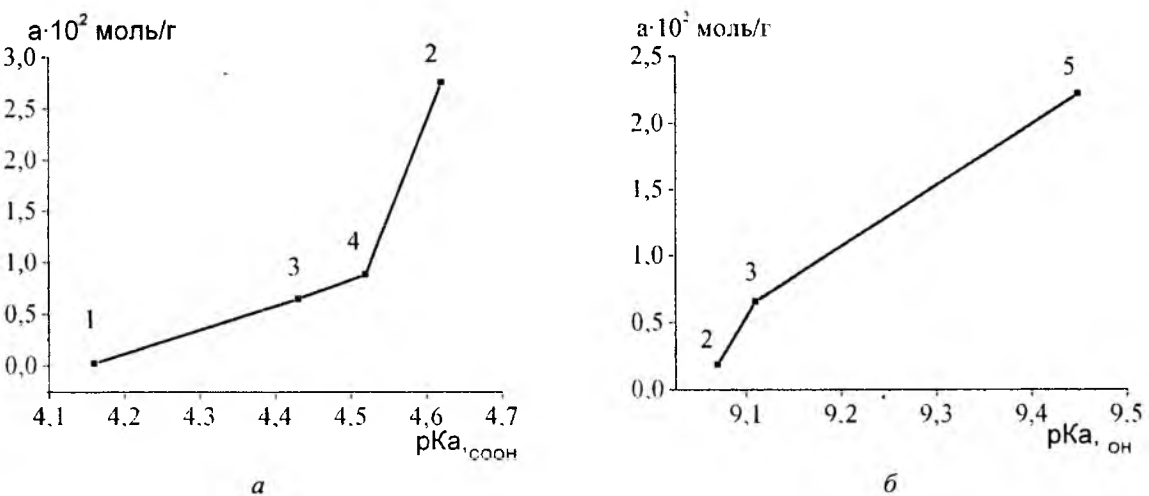


Рис. 6. Залежність величин адсорбції оксикоричних кислот та пірокатехіну від pK_{aCOOH} (а) та pK_{aOH} (б): 1 – корична, 2 – кавова, 3- галлова кислоти, 4 – пірокатехін.

метильованою поверхнею кремнезему. Це і що сприяє адсорбції на гідрофобізованій поверхні ВДК.

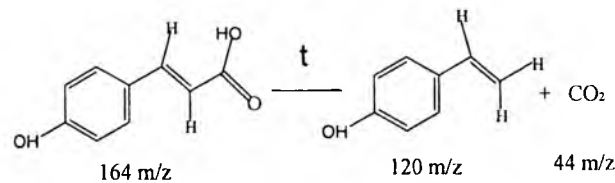
У молекулі пірокатехіну відсутня карбоксильна група, яка «відповідає» за утворення водневих зв'язків з поверхнею та не екранує частину молекули для електростатичних взаємодій, що пояснює найбільшу величину адсорбції пірокатехіну на гідрофобізованій поверхні.

З наведених вище залежностей можна зробити висновок, що у розглянутих адсорбційних процесах активну участь бере як карбоксильна група, так і бензольне кільце, але у процесі адсорбції на метильованій поверхні вирішальну роль відіграють гідрофобні взаємодії в порівнянні з утворенням водневих зв'язків. У разі феноксикарбонових кислот суттєвий вклад вносять водневі зв'язки з карбоксильними (pK_{aCOOH}) та феноксильними (pK_{aOH}) протонами. Залежності величин адсорбції від pK_{aCOOH} та pK_{aOH} відображені на рис. 5.

Порівняльні ТПД МС дослідження коричної, п-оксикоричної та кавової кислот, адсорбованих на поверхні ВДК з водно-етанольного розчину

($A = 3,8$ мкмоль/г) підтвержують залежність адсорбції від будови адсорбату. Термодесорбція коричної кислоти детально описана у [8,9]. На відміну від коричної кислоти, для п-оксикоричної та кавової кислот не спостерігається сигнал молекулярного йону у ТПД МС спектрах (рис. 6).

П-оксикорична кислота розкладається з утворенням гідроксифенілетилену та CO_2 :



при температурі, більш низької (на 40-50⁰С в порівнянні з конденсованим станом), ніж корична, що обумовлено відмінами у будові молекул кислот (наявність ОН-групи у бензольному колі). Це свідчить про підвищення термічної стабільності цих кислот при адсорбції на поверхні ВДК.

Методом ЯМР високої роздільної здатності в

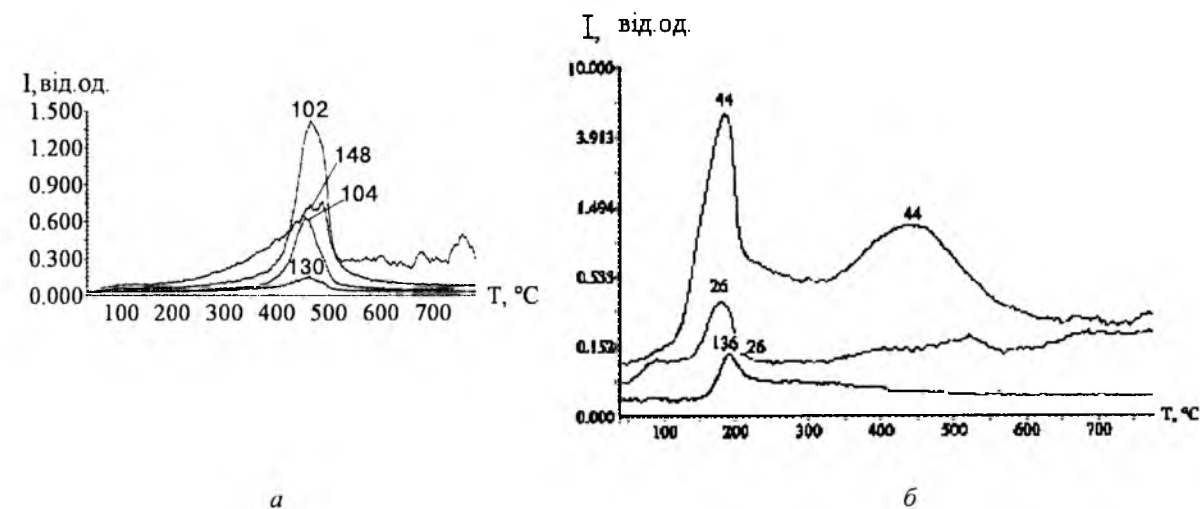


Рис. 7. Термодесорбційні криві для сигналів фрагментів коричної (а) та кавової кислот (б), адсорбованих на поверхні ВДК методом імпрегнації її етанольним розчином з подальшим висушуванням. Співвідношення кислоти до адсорбенту становило 0,6 ммоль на 1 г. кремнезему.

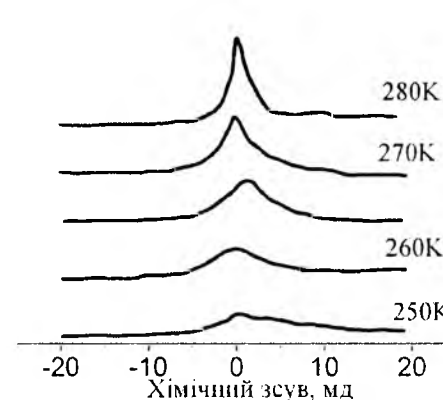


Рис. 8. Температурна залежність форми спектрів ¹H ЯМР у «сухих» зразках.

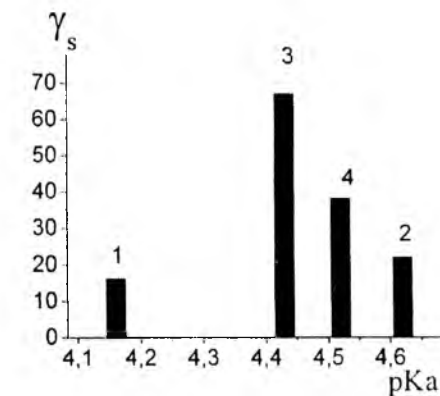


Рис. 9. Залежність зміни вільної поверхневої енергії (γ_s) від будови адсорбентів (pK_{aOH}) у привутності адсорбованих на: 1 – коричної, 2 – кавової, 3 – галлової, 4 – п-оксикоричної кислот.

умовах виморожування рідкої фази було досліджено характер гідратації поверхні кремнезему в присутності карбонових кислот.

Поверхнева енергія γ_s , що характеризує взаємодію твердих тіл з рідиною, дорівнює зміні вільної енергії при збільшенні площі поверхні на одиницю. По залежності інтенсивності сигналу протонів адсорбованої води від об'єму доданої дозатором води (при температурах, нижчих 273 К) можна визначити вільну енергію води [6].

Розрахунки γ_s проводили по зміні інтенсивності сигналу протонів в залежності від температури по рівнянню [6].

$$\gamma_s = K_1 \cdot \int_0^{C_{H_2O_{max}}} \Delta G d(C_{H_2O}),$$

де K_1 – масштабний коефіцієнт, а $C_{H_2O_{max}}$ – товщина шару незамерзаючої води при $\Delta G \rightarrow 0$; $\Delta G = 0,036(273 - T)$ [6]. Приклад типових залежностей $I = f(T)$ наведений на рис. 7.

Розраховані значення γ_s представлені на рис. 8, як функція pK_{aCOOH} досліджених кислот ($\gamma_s = 17,8$ для SiO_2 отримано з даних [6], γ_s для галлової кислоти – 3

[10]).

Нелінійний характер залежності дає можливість зробити висновок про те, що на гідратацію кремнезему впливають водневі зв'язки, що утворюються у результаті адсорбції фенольних сполук.

Висновки

Таким чином, у результаті порівняльних досліджень адсорбції сполук з різними функціональними групами (ОН та СООН) на модифікованих кремнеземах, встановлено, що гідрофобна взаємодія є визначальним при адсорбції на метильованих поверхнях. На гідроксильованій поверхні адсорбційна взаємодія відбувається шляхом утворення водневих зв'язків між карбоксильними та гідроксильними протонами.

Методами ТПД МС по результатам порівняння спектрів коричної, кавової та п-оксикоричної кислот до адсорбції на ВДК і після, визначено зменшення термостабільності оксикоричних кислот при введенні

ОН-груп у бензолне коло молекули. Навпаки, термічна стабільність оксикоричних кислот при адсорбції на ВДК збільшується.

Методом ЯМР високої роздільності в умовах виморожування рідкої фази по результатам порівняння спектрів коричної, кавової та *n*-оксикоричної кислот, адсорбованих на ВДК, встановлена залежність поверхневої енергії γ_s , що характеризує взаємодію твердих тіл з рідиною, від

структури присутніх молекул феноксикарбонових кислот (рКа).

Автор висловлює подяку д.х.н. Погорелому Валерію Костянтиновичу за участь в обговоренні результатів.

Смірнова О.В. – мол. науковий співробітник.

- [1] К.В. Погорель, В.Н. Барвинченко, Е.М. Пахлов, О.В. Смирнова. Влияние природы растворителя на адсорбционное взаимодействие коричной кислоты с диоксидом кремния // *Коллоид. Журн.*, 67(2), сс. 201-205 (2004).
- [2] Т.В. Кулик, В.М. Барвинченко, Б.Б. Паляница, О.В. Смирнова, В.К. Погорель, О.О. Чуйко. Исследование взаимодействия коричной кислоты с поверхностью кремнезема методом десорбционной масс-спектрометрии // *Журн. Физической Химии*, 81(1), сс. 88-95 (2007).
- [3] В.К. Погорель, О.А. Казакова, В.Н. Барвинченко, О.В. Смирнова, Е.М. Пахлов, В.М. Гунько. Адсорбция коричной и кофейной кислоты на поверхности высокодисперсного кремнезема из разных растворителей // *Коллоид. Журн.*, 69(2), сс. 226-234 (2007).
- [4] *Химия привитых поверхностных соединений* / Под ред. Г.В.Лисичкина. М. ФИЗМАТЛИТ, 592 с. (2003).
- [5] А.А. Чуйко, В.К. Погорель, В.Н. Барвинченко, Н.И. Ковтюхова, Н.А. Липковская, В.В. Туров. Физико-химическое и клиническое обоснование эффективности лекарственных препаратов семейства фитосил // *Химия, физика и технология поверхности*. К. «КМ Академия», Вып. 3, сс. 3-9 (2002).
- [6] В.В. Туров. Слои связанной воды и поверхностные силы в водных суспензиях высокодисперсных оксидов // *Химия поверхности кремнезема*. К. ИХП НАН Украины, 1, Ч. 1, сс. 510-607 (2001).
- [7] С. Грег, К. Синг. *Адсорбция, удельная поверхность, пористость*. Мир, 407 с. (1970).
- [8] А. Альберт, Е. Сергент. *Константы ионизации кислот и оснований*. Химия, М. Л., (1964).
- [9] Т.В. Кулик, В.Н. Барвинченко, Б.Б. Паляница, В.К. Погорель, О.В. Смирнова, О.О. Чуйко. Адсорбция та хімічні перетворення коричної кислоти на поверхні високодисперсного кремнезему // *Доповіді Національної академії наук України*, (6), сс. 138-143 (2006).
- [10] *Каталог сокращенных масс-спектров* / Отв. ред. А. М. Колчин. Новосибирск: Наука, 187 с. (1981).
- [11] О.В. Стебельская, В.Н. Барвинченко, В.В. Туров, А.А. Чуйко. Влияние галловой кислоты, импрегнированной на поверхности высокодисперсного кремнезема, на связанную воду в водных суспензиях // *Доповіді Академії Наук України*, (5), сс. 126-131 (2005).

O.V. Smirnova

Adsorption Phenoxycarboxylic Acids on the Silica Surface

National academy of sciences of Ukraine Institute of Surface Chemistry
17, General Naumov str., 03164 Kyiv, Ukraine
Tel.-Fax: 38 (044) 422-96-30 olsmirnova2001@yahoo.com

Adsorption of lines phenolic connections with various functional groups on a silica surface is investigated. The contribution of waterproof interaction and formation of hydrogen bonds with carboxyl and hydroxyl protons in adsorption's process is determined. By temperature-programmed desorption mass spectrometry was determines dependence of thermal stability phenolic connections from a structure of molecules and adsorption on silica.

The method of a nuclear magnetic resonance of the high sanction in conditions frosting a liquid phase establishes dependence of superficial energy γ_s , on a structure of the present molecules phenolic connections.

Therefore, one can distinguish two types of interaction of phenolic connections with silicon dioxide surface: specific interaction with surface silanol groups and nonspecific interaction with carbohydrate component of methyl-silica surfaces.

PACS 81.07.DE

ISSN 1729-4428

В.О. Хаврус, Н.В. Лемеш, С.В. Гордійчук, А.І. Трипольський,
Т.С. Іващенко, П.Є. Стрижак

Синтез вуглецевих нанотрубок шляхом каталітичного розкладу етилену на поверхні нікелевих наночастинок

Інститут фізичної хімії ім.Л.В. Писаржевського НАН України, пр.Пауки, 31, Київ, 03028,
тел. (044)525-6765, e-mail: vhavrus@yahoo.com

Етилен використано як джерело вуглецю для синтезу багатостінкових вуглецевих нанотрубок (БСВНТ) шляхом хімічного каталітичного осадження з газової фази (ХКОГФ) над наночастинами нікелю, приготованими розкладом та відновленням $Ni(NO_3)_2$ за м'яких умов. Вихід очищених БСВНТ складає близько 2 г на 1 г каталізатора протягом 1 години синтезу. Активну фазу для росту нанотрубок готували *in situ* шляхом відновлення $Ni(NO_3)_2$ воднем при 450-500 °С з наступним розкладом етиленвмісної газової суміші при температурі 750 °С. Суттєві кількості БСВНТ можна одержати лише тоді, коли реакційна суміш містить водяну пару в досить вузькому діапазоні концентрацій $(1.7-5.0) \cdot 10^{-3}$ мольних часток. Продукти реакції містять БСВНТ з діаметром в діапазоні від 20 до 60 з довжиною до кількох мікрометрів. Неочищений продукт містить близько 50% (мас.) вуглецевих нанотрубок. Очищення одержаного матеріалу була проведена ультразвуком з наступним кип'ятінням в концентрованій азотній кислоті. Така післясинтетична обробка дозволяє одержати чисті БСВНТ.

Ключові слова: Багатостінкові вуглецеві нанотрубки, етилен, піроліз, вплив води, хімічне осадження з газової фази.

Стаття поступила до редакції 07.04.2008; прийнята до друку 15.03.2009.

Вступ

Відкриття трубчастих вуглецевих наноструктур (нанотрубок та та нановолокон) відкрило нові шляхи для їх наукових та промислових застосувань завдяки винятковим фізичним та хімічним властивостям [1-3]. Хімічна інертність та розвинена поверхня цих наноструктурованих вуглецевих матеріалів порівняно з традиційними різновидами активованого вугілля дозволяє використовувати їх як новий клас носіїв каталізаторів [4-8] або адсорбенти для зберігання малих молекул та частинок [9-12]. Велика довжина та малий діаметр вуглецевих нанотрубок (ВНТ) суттєво змінюють фізичні та хімічні властивості сполук, розміщених всередині, отже, внутрішня порожнина вуглецевої нанотрубки може слугувати нанореактором [8,13].

Широке використання ВНТ все ще стримується високими затратами для їх синтезу. Існуючі методи синтезу не піддаються легкому масштабуванню до промислових розмірів та здійснюються в жорстких умовах. Каталітичні методи мають потенційні переваги порівняно з традиційними методами синтезу ВНТ. Саме каталітичні методи дозволяють формувати частинки каталізатора з певним розміром та можуть бути масштабовані до промислового

розміру, наслідком чого є зниження вартості виробництва. Контроль морфології ВНТ може бути прецизійно здійснений через підбір структури каталізатора та складу вихідних сполук [14,15]. Найбільш важлива проблема синтезу ВНТ полягає в приготуванні каталітичних частинок з розміром в нанометровому діапазоні. При зниженні розміру каталітичної частинки на ній відповідно можуть утворюватися аморфний вуглець, вуглецеві волокна або вуглецеві нанотрубки [14,16,17]. Незважаючи на суттєву кількість досліджень, які ведуться по цій темі, триває пошук великомасштабного та недорогого способу синтезу чистих наноструктурованих матеріалів для їх потенційних застосувань. В ряді останніх досліджень описані параметри синтезу ВНТ з відносно високим виходом [18-20].

Метою цієї роботи є розробка методу синтезу багатостінкових вуглецевих нанотрубок (БСВНТ) за допомогою хімічного осадження з газової фази (ХКОГФ, англійський еквівалент "chemical vapor deposition", скорочено CVD) над наночастинами нікелю, синтезованими *in-situ* шляхом м'якого відновлення $Ni(NO_3)_2$ при температурі 450-500 °С. Наступний ріст ВНТ проведений при 750 °С з використанням газової суміші, яка складається з

етилену, водню та аргону в певних співвідношеннях в присутності водяної пари. Ми змінювали концентрацію джерела вуглецю аби знайти оптимальні умови синтезу ВНТ з високою чистотою та виходом. Етилен та $Ni(NO_3)_2$ були обрані як вихідні реагенти синтезу ВНТ оскільки вони є відносно дешевими та нетоксичними сполуками. Мікроструктуру ВНТ аналізували за допомогою скануючої/трансмисійної електронної мікроскопії та спектроскопії комбінаційного розсіювання (КР).

I. Експериментальна частина

1.1. Приготування каталізатора

Нікелевий каталізатор, який дозволяє синтезувати ВНТ, був нанесений в кварцовий човник у вигляді нітрату (5 мл 1М водного розчину). Площа дна човника складала 5 см². Після висушування протягом 1 год при 180 °С човник розмістили всередині кварцової трубки (діаметр 1"), розміщеної в горизонтальній трубчастій пічці (розмір зони нагріву 15"), де послідовно здійснили відновлення каталізатора та синтез ВНТ. Відновлення каталізатора проводили в м'яких умовах при температурі 450...500 °С шляхом пропускання протягом 1 год. через кварцову трубку суміші 10% (об.) водню (чистота 99,99%) в аргоні (чистота 99,99%) в суміші з Ag (99,99%) зі швидкістю 1000 мл/хв. М'які умови та повільне відновлення NiO дозволило одержати високодисперсні активні наночастинки нікелю, розташовані на дні кварцового човника.

1.2. Ріст ВНТ та їх очищення

Відразу після відновлення каталізатора температуру пічки швидко збільшили (15 °С/хв) до 750 °С. Після цього газовий потік був заміщений сумішшю водню (400 мл/хв), аргону (600 мл/хв) та насиченого водяною паром етилену (99,99%) як джерела вуглецю. Швидкість подачі етилену змінювали в різних експериментах. Водяну пару використовували як слабкий окисник, який має селективно видаляти аморфний вуглець, але не руйнує ВНТ при температурі росту [21]. В роботі [22] було встановлено, що вода діє як промотуючий агент, який зберігає каталітичну активність каталізатора. В більшості проведених експериментів невелику та контрольовану кількість водяної пари подавали шляхом пропускання етилену через спеціальну термостатовану склянку при температурі 25 °С. ХОГФ для синтезу ВНТ у всіх випадках здійснювали при 750 °С протягом 30 хв.

Після завершення синтезу живлення трубчастой пічки та подачу етилену відключали, зразок охолоджувався природним шляхом в потоці аргону з воднем. При досягненні кімнатної температури човник з каталізатором та вуглецевим матеріалом виймали та зважували для визначення виходу вуглецевого матеріалу після синтезу (m_G). m_G розраховували як різницю між вагою човника з

каталізатором та вуглецевим матеріалом після синтезу, вагою порожнього човника та вагою металевих частинок, розрахованих виходячи з кількості нітрату нікелю, внесеного в човник. Експеримент при незмінних умовах повторювали 5-6 разів для накопичення синтезованого матеріалу.

Синтезований матеріал видаляли з човника та обробляли ультразвуком у воді. Після фільтрування його кип'ятили протягом 1 год в концентрованій HNO_3 для видалення каталізатора та часткового окиснення аморфного вуглецю. Одержаний вуглецевий матеріал зважували для визначення виходу після очищення (m_P).

Виходи ВНТ після синтезу та очищення (відповідно M_G та M_P) визначали відповідно до наступного виразу:

$$Вихід_{ВНТ} \cdot (z/z) = m / M_{кат}$$

де m – середня вага вуглецевих зразків, одержаних при незмінних експериментальних умовах, $M_{кат}$ (~ 0,29 г) – вага металевих частинок, нанесених на дно човника.

Для дослідження морфології зразків використовували скануючий електронний мікроскоп (СЕМ) марки Field Emission Gun Hitachi S-4700, обладнаний скануючо-трансмисійним детектором (СТЕМ). Детальні зображення внутрішньої структури ВНТ здійснювали за допомогою трансмісійного електронного мікроскопа (ТЕМ) високої розподільної здатності марки JEOL2010.

II. Результати та їх обговорення

2.1. Стан каталізатора у вихідному матеріалі

Морфологію вуглецевих наноструктур, одержаних відразу після ХОГФ, досліджували за допомогою СЕМ. Типове зображення (рис. 1а) вказує на присутність вуглецевих нанотрубок, оточених аморфним вуглецем. На рис. 1б наведено відповідне рис. 1а зображення, одержане за допомогою скануючо-трансмисійного детектора мікроскопа (зображення в світлому полі), яке дозволяє дослідити внутрішню структуру матеріалу та розташування металевих частинок. Чорні плями відповідають нікелевим наночастинкам. Аналіз даних, наведених на рис. 1б показує, що наночастинки каталізатора мають розмір в діапазоні 20-50 нм та подекуди оточені цибулиноподібними структурами в присутності ВНТ. Ймовірно, такий розмір частинок каталізатора є достатнім для утворення ВНТ, оскільки він спостерігався у всіх експериментах. Обидва зображення вказують на те, що ВНТ є неоднорідними по діаметру (~ 20-60 нм) та мають довжину до кількох мікрометрів. Протягом росту ВНТ в їх структурі з'являються деякі дефекти, які викликають зміну напрямку росту.

Наведено на рис. 1б СТЕМ зображення вказує на присутність ВНТ як з відкритими, так і закритими кінцями. Деякі з них містять металеві частинки каталізатора, що свідчить про те, що головним способом росту ВНТ є ріст з кінця [14]. Всередині

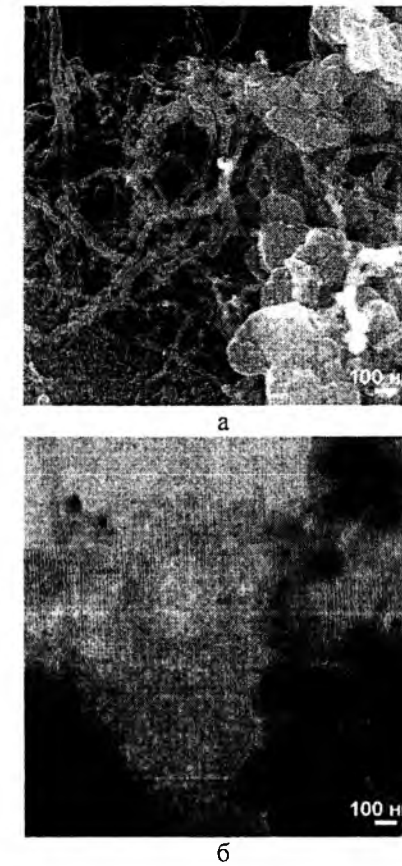


Рис. 1. СЕМ (а) та відповідне СТЕМ (б) зображення нанотрубок, наночастинок Ni та сажі у вихідному матеріалі, синтезованому в газовому потоці (швидкість подачі етилену – 110 мл/хв, інші умови наведені в тексті) над нікелевим каталізатором при 750 °С без післясинтетичної обробки.

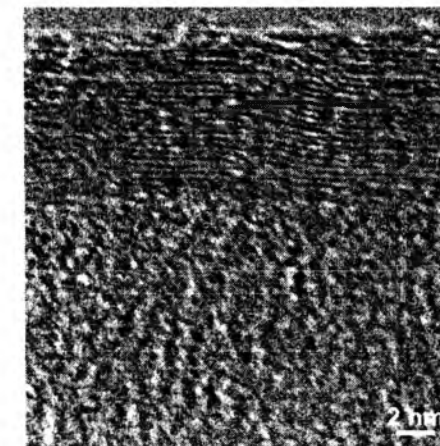


Рис. 2. ТЕМ високої розподільної здатності стінки окремої БСВНТ. Зображення вказує на наявність висококристалічних графенових площин, паралельних осі трубки. Умови такі ж, як на рис. 1.

цибулиноподібних структур спостерігається наявність нікелевих частинок, вказуючи на те, що протягом синтезу вони ізолювалися шаром вуглецю. Ці ізолювані частинки каталізатора були недоступними для вихідних реагентів, внаслідок чого вони повністю дезактивувалися і не брали участі в

подальшому рості ВНТ.

На рис. 2 наведено ТЕМ зображення високої розподільної здатності, яке свідчить про багатостінкову структуру ВНТ та наявність широкого каналу всередині. Стінка ВНТ містить кілька десятків висококристалічних графенових площин. Середня відстань між ними дорівнює 0,34 нм, що відповідає відомому для БСВНТ значенню [23].

Наведені результати вказують на те, що каталітичне відновлення $Ni(NO_3)_2$ при м'яких умовах дозволяє одержати наночастинки нікелю, які придатні для синтезу БСВНТ. Це підтверджує ідею, що каталізатор відіграє ключову роль в процесі росту ВНТ. Відомо, що ВНТ ростуть на наночастинках каталізатора, сформованих в ході попередньої підготовки [17]. Ймовірно, що розмір наночастинок нікелю керує діаметром синтезованих БСВНТ.

2.2. Аналіз властивостей спектрів комбінаційного розсіювання та виходу БСВНТ в залежності від швидкості подачі етилену

Спектри КР одержували для очищених зразків з використанням спектрометра КР (марка ДФС-24) з розподільною здатністю 2 см⁻¹ з використанням збудження аргонним лазером з довжиною хвилі $\lambda = 514,5$ нм (2,41 еВ). Аналіз даних,

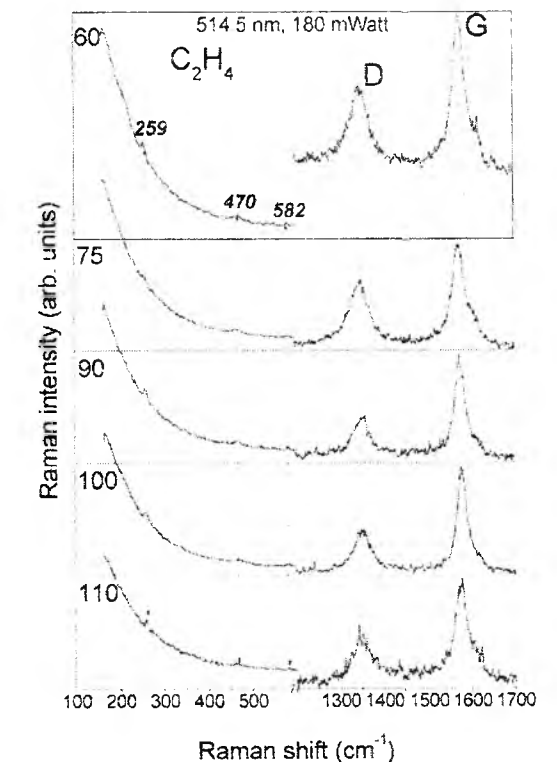


Рис. 3. Спектри КР очищених БСВНТ, одержаних при різних швидкостях подачі C_2H_4 , які наведені в лівому верхньому кутку відповідної залежності. Вертикальні пунктирні лінії (їх положення позначено числами, записаними курсивом) відзначають слабкі піки, які відповідають радіальним коливанням. В діапазоні 600...1200 см⁻¹ піки відсутні. Гаусіани демонструють положення розщеплень в G-піку.

наведених на рис. 3 показує, що їх вигляд не залежить від швидкості подачі етилену в ході ХОГФ, але вона впливає на інтенсивності характеристичних ліній. Наведені спектри не проявляють в діапазоні 180-220 cm^{-1} характеристичних піків, властивих одностінковим ВНТ. Оскільки низькочастотна область в спектрі КР (100-600 cm^{-1}) є неактивною для графіту та інших вуглецевих матеріалів, наявні малоактивні піки мають походити від БСВНТ [23]. БСВНТ з внутрішнім діаметром більше 2 нм не мають постійних піків в спектрі КР в низькочастотній області [23]. Таким чином, наявні піки мають бути віднесені до радіальних коливань внутрішніх трубок з діаметром менше 2 нм всередині БСВНТ. Піки поблизу 582, 470 та 259 cm^{-1} спостерігаються в спектрах всіх зразків БСВНТ, синтезованих при різних швидкостях подачі етилену.

Діаметр окремої одностінкової ВНТ зворотно пропорційний частоті радіальних коливань [24]:

$$\omega_r (\text{cm}^{-1}) = 224 / d(\text{нм}) + 14$$

де ω_r – частота радіальних коливань (хвильове число) та d – діаметр нанотрубки в нанометрах. Встановлено [23], що частота радіальних коливань внутрішньої трубки всередині БСВНТ зсунута в бік більших значень на 5-10% внаслідок міжплощинних взаємодій порівняно з вільною одностінковою ВНТ. Найвища частота радіальних коливань БСВНТ при 582 cm^{-1} , наведена на рис. 3, вказує на те, що комбінаційне розсіювання походить від внутрішніх трубок з найменшим діаметром. Так, використовуючи співвідношення між діаметром одностінкової ВНТ та частотою радіальних коливань з врахуванням зсуву, можна встановити, що діаметр внутрішньої трубки всередині БСВНТ складає $d = 0,41$ нм. Це значення є найменшим діаметром відповідно до теоретичних розрахунків [25]; воно спостерігалось для внутрішньої нанотрубки всередині БСВНТ [26]. Ми встановили шляхом порівняння радіальних коливань трубки всередині БСВНТ з відповідним значенням для вільних одностінкових ВНТ, що положення піків в спектрі КР зсунуті в бік більших значень орієнтовно на $\sim 4\%$ внаслідок взаємодії між стінками БСВНТ. Таким чином, радіальні піки поблизу 470 та 259 cm^{-1} можуть бути віднесені до внутрішніх трубок з діаметром відповідно 0,51 та 0,95 нм.

При високих значеннях зсуву в спектрі КР (див. рис. 3) існує пік з максимумом поблизу 1352 cm^{-1} , який відповідає невпорядкованим коливанням (D-пік, disorder induced modes) [27]. Його положення чітко вказує на існування БСВНТ в синтезованих зразках. Відповідно до [28] при застосуванні в спектрометрі КР для збудження аргонного лазера з довжиною хвилі 514,5 нм максимум D-піка розташований при 1332,1 нм для двостінкових, 1335,8 нм для одностінкових та 1351,5 нм для багатостінкових ВНТ.

G-пік поблизу 1575 cm^{-1} походить від тангенціальних коливань кристалічного графіту в графеновій площині [27]. Кількість розщеплень G-піка відповідає електронним властивостям БСВНТ.

Вигляд G-піку для БСВНТ при різних швидкостях подачі етилену свідчить про те, що він складається щонайменше з 4 близькорозташованих максимумів. Однак, ми не можемо зробити додаткових висновків про електронні властивості синтезованих БСВНТ.

СЕМ аналіз (рис. 1,2) та спектри КР (рис. 3) свідчать про те, що синтезований матеріал складається лише з БСВНТ без домішок одно- чи двостінкових ВНТ. Співвідношення інтенсивності піків I_D/I_G свідчить про частку дефектних (неграфітових, sp^3) відносно графітоподібних структур (sp^2) в БСВНТ. Вихід та співвідношення інтенсивності піків D та G (I_D/I_G) для БСВНТ, синтезованих при різних швидкостях подачі етилену, наведені в табл. 1. Аналіз наведених даних показує, що вихід БСВНТ нерегулярним чином залежить від швидкості подачі етилену. Однак, він має тенденцію до збільшення зі зменшенням швидкості подачі етилену. Цей факт можна пояснити швидким закоксуванням активних металевих центрів поверхні каталізатора для вищих концентрацій етилену на початкових стадіях синтезу.

Якість одержаного матеріалу можна оцінити з співвідношення I_D/I_G в спектрі КР. Низькі значення I_D/I_G відповідають добре впорядкованим стінкам БСВНТ. З цієї точки зору БСВНТ, синтезовані при швидкості подачі етилену 60 мл/хв є кращими, однак вони мають невисокий вихід порівняно з іншими умовами. На рис. 4 наведено СЕМ зображення

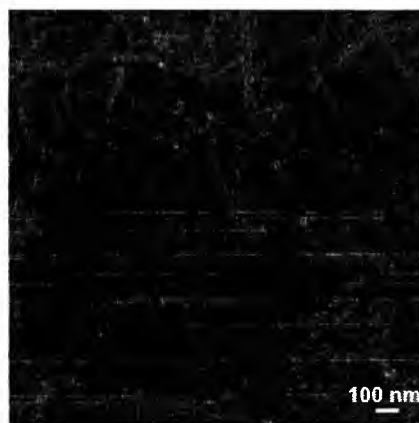


Рис. 4. СЕМ зображення очищених БСВНТ, синтезованих при швидкості подачі етилену 60 мл/хв. Інші умови такі ж, як на рис. 1.

очищених БСВНТ, його аналіз свідчить про високу якість методу очищення, оскільки БСВНТ є єдиним продуктом без наявності аморфного вуглецю.

2.3. Вплив водяної пари на вихід та чистоту БСВНТ

Отже, розклад етилену за наведених умов викликає ріст БСВНТ та інших вуглецевих наноструктур. Ми перевірили вплив водяної пари на чистоту та вихід БСВНТ. Встановлено, що помітні ($> 0,1$ г БСВНТ на 1 г Ni) утворюються, якщо реакційна суміш містить водяну пару в досить вузькому діапазоні концентрацій $(1,7-5,0) \cdot 10^{-3}$ мольних часток. Відсутність БСВНТ при низьких концентраціях води можна пояснити швидким

Таблиця 1
Вихід та співвідношення активних D та G піків в спектрі КР (I_D/I_G) для БСВНТ, синтезованих при різних швидкостях подачі етилену (відсутні умови наведені в тексті),

Швидкість подачі C_2H_4 , мл/хв	M_G (г/г)	M_D (г/г)	Співвідношення I_D/I_G для очищених зразків
60	1,29	0,70	0,70
75	1,40	0,90	0,78
90	1,03	0,53	0,62
100	0,72	0,45	0,58
110	0,76	0,47	0,78

незворотнім закоксуванням активних каталітичних центрів на ранніх стадіях процесу осадження. Однак, при достатньо високих концентраціях вода відіграє роль як окисник не лише аморфного вуглецю, але також і БСВНТ.

Висновки

В підсумку, відновлення солі $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ при м'яких умовах з наступним ХОГФ етилену як джерела вуглецю, в присутності водяної пари є простим та перспективним методом синтезу БСВНТ при температурі 750 $^\circ\text{C}$. Вода в поєднанні з воднем відіграє важливу роль в синтезі БСВНТ шляхом захисту активних центрів від закоксування аморфним вуглецем. Відповідно до одержаних

результатів, після кип'ятіння в азотній кислоті можна одержати до 1 г чистих БСВНТ з діаметром в діапазоні 20-60 нм та довжиною до кількох мікрометрів на кожен 1 грам нікелевих наночастинок за 0,5 год. синтезу. Синтез в подальшому повністю чистих БСВНТ можна здійснити шляхом підбору умов відновлення каталізатора та концентрації слабого окисника в реакційній суміші для уникнення закоксування нанорозмірного каталізатора.

Ця робота була частково підтримана в рамках наукових програм НАН України "Наноструктуровані системи, наноматеріали і нанотехнології" та "Фундаментальні проблеми водневої енергетики".

- [1] C.T. White, J.W. Mintmire. Fundamental Properties of Single-Wall Carbon Nanotubes // *J. Phys. Chem. B*, **109**, pp. 52-65 (2005).
- [2] R.H. Baughman, A.A. Zakhidov, W.A. de Heer. Carbon Nanotubes-the Route Toward Applications // *Science*, **297**, pp.787-792 (2002).
- [3] J. Robertson. Realistic applications of CNTs // *Materials Today*, **7**(10), pp. 46-52 (2004).
- [4] P. Serp, M. Corrias, P. Kalck. Carbon nanotubes and nanofibers in catalysis // *Applied Catalysis A: General*, **253**, pp. 337-358 (2003).
- [5] E.Frackowiak, G.Lota, T.Cacciaguerra, F.Béguin. Carbon nanotubes with Pt-Ru catalyst for methanol fuel cell // *Electrochemistry Communications*, **8**, pp. 129-132 (2006).
- [6] M.C. Bahome, L.L. Jewell, D. Hildebrandt, D. Glasser, N.J. Coville. Fischer-Tropsch synthesis over iron catalysts supported on carbon nanotubes // *Applied Catalysis A: General*, **287**, pp.60-67 (2005).
- [7] J.-P. Tessonnier, L. Pesant, G. Ehret, M.J. Ledoux, C. Pham-Huu. Pd nanoparticles introduced inside multi-walled carbon nanotubes for selective hydrogenation of cinnamaldehyde into hydrocinnamaldehyde // *Applied Catalysis A: General*, **288**, pp.203-210 (2005).
- [8] J.-M. Nhut, L. Pesant, J.-P. Tessonnier, G. Wine, J. Guille, C. Pham-Huu, M.J. Ledoux. Mesoporous carbon nanotubes for use as support in catalysis and as nanosized reactors for one-dimensional inorganic material synthesis // *Applied Catalysis A: General*, **254**, pp. 345-363 (2003).
- [9] R. Bacsa, C. Laurent, R. Morishima, H. Suzuki, M. Le Lay. Hydrogen Storage in High Surface Area Carbon Nanotubes Produced by Catalytic Chemical Vapor Deposition // *J. Phys. Chem. B*, **108**, pp.12718-12723 (2004).
- [10] Y. Zhou, K. Feng, Y. Sun, L. Zhou. Adsorption of hydrogen on multiwalled carbon nanotubes at 77 K // *Chemical Physics Letters*, **380**, pp.526-529 (2003).
- [11] M. Hirscher, M. Becher, M. Haluske, A. Quintel, V. Skakalova, Y.-M. Choi, U. Dettlaff-Weglikowska, S. Roth, I. Stepanek, P. Bernier, A. Leonhardt, J. Fink. Hydrogen storage in carbon nanostructures // *Journal of Alloys and Compounds*, **330-332**, pp.654-658 (2002).
- [12] A. Leonhardt, M. Ritschel, R.Kozhuharova, A.Graff, T.Muhl, R.Huhle, I.Monch, D.Elefant, C.M.Schneider. Synthesis and properties of filled carbon nanotubes // *Diamond and Related Materials*, **12**, pp.790-793 (2003).
- [13] N. Keller, C. Pham-Huu, C. Estournès, J.M. Grenèche, G. Ehret, M.J. Ledoux. Carbonaceous adsorbents from sewage sludge and their application in a combined activated sludge-powdered activated carbon (AS-PAC) treatment // *Carbon*, **42**, pp. 1389 (2004).

- [14] A.-C. Dupuis. The catalyst in the CCVD of carbon nanotubes a review // *Progress in Materials Science*, **50**, pp. 929-961 (2005).
- [15] K.Bartsch, A. Leonhardt. An approach to the structural diversity of aligned grown multi-walled carbon nanotubes on catalyst layers // *Carbon*, **42**, pp.1731-1736 (2004).
- [16] C.P. Deck, K. Vecchio. Prediction of carbon nanotube growth success by the analysis of carbon-catalyst binary phase diagrams // *Carbon*, **44**, pp. 267-275 (2006).
- [17] Y.H. Mo, A.K.M.F. Kibria, K.S.Nahm. The growth mechanism of carbon nanotubes from thermal cracking of acetylene over nickel catalyst supported on alumina // *Synthetic Metals*, **122**, 443-447 (2001).
- [18] G. Gulino, R. Vieira, J. Amadou, P. Nguyen, M.J. Ledoux, S. Galvagno, G. Centi, C. Pham-Huu. C₂H₆ as an active carbon source for a large scale synthesis of carbon nanotubes by chemical vapour deposition // *Applied Catalysis A: General*, **279**, pp. 89-97 (2005).
- [19] Ph. Mauron, Ch. Emmenegger, P. Sudan, P. Wenger, S. Rentsch, A. Züttel. Fluidised-bed CVD synthesis of carbon nanotubes on Fe₂O₃ yMgO // *Diamond and Related Materials*, **12**, pp. 780-785 (2003).
- [20] M. Corriasa, B. Caussat, A. Ayralc, J. Durandc, Y. Kihnd, Ph. Kalcka, Ph. Serp. Carbon nanotubes produced by fluidized bed catalytic CVD: first approach of the process // *Chem. Eng. Sci.*, **58**, pp. 4475-4482 (2003).
- [21] S. Helveg, C. López-Cartes, J. Sehested, P.L. Hansen, B.S. Clausen, J.R. Rostrup-Nielsen, F. Abild-Pedersen, J.K. Nørskov. Atomic-scale imaging of carbon nanofibre growth // *Nature*, **427**, pp. 426-429 (2004).
- [22] K. Hata, D.N. Futaba, K. Mizuno, T. Namai, M. Yumura, S. Iijima. Water-Assisted Highly Efficient Synthesis of Impurity-Free Single-Walled Carbon Nanotubes // *Science*, **306**, pp. 1362-1364 (2004).
- [23] X. Zhao, Y. Ando, L.-C. Qin, H. Kataura, Y. Maniwa, R. Saito. Radial breathing modes of multiwalled carbon nanotubes // *Chemical Physics Letters*, **361**, pp. 169-174 (2002).
- [24] A.M. Rao, J. Chen, E. Richter, U. Schlecht, P.C. Eklund, R.C. Haddon, U.D. Venkateswaran, Y.K. Kwon, D.Tomanek. Effect of van derWaals Interactions on the Raman Modes in SingleWalled Carbon Nanotubes // *Phys. Rev. Lett.*, **86**, pp. 3895-3898 (2001).
- [25] S. Sawada, N. Hamada. Energetics of carbon nano-tubes // *Solid State Communications*, **83**, pp. 917-919 (1992).
- [26] L.-C. Qin, X. Zhao, K. Hirahara, Y. Miyamoto, Y. Ando, S. Iijima. The smallest carbon nanotubes // *Nature*, **408**, pp. 50 (2000).
- [27] A.C. Ferrari, J. Robertson. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon // *Phys. Rev. B*, **61**, pp. 14095-14107 (2000).
- [28] J. Wei, B. Jiang, X. Zhang, H. Zhu, D. Wu. Raman study on double-walled carbon nanotubes // *Chemical Physics Letters*, **376**, pp.753-757 (2003).

УДК 517.8:519.24:001.89:621.891

ISSN 1729-4428

Г.О. Сіренко¹, О.В. Кузишин¹, О.Г. Сіренко², Л.Я. Мідак¹, Л.М. Солтис¹

Методи оцінок впливу факторів на функції відгуку та процедури відсіювання параметрів оптимізації при вирішенні багатопараметричних завдань у матеріалознавстві

*1*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76025, Україна
*2*Національний ботанічний сад ім. М.М. Гришка Національної Академії Наук України,
вул. Тімірязєвська, 1, Київ, 01014, Україна

У роботі на мікромоделі «чорної скриньки» досліджується уявний процес покриття шорсткої поверхні підкладки складним вихідним складом речовин. Показано залежність складу покриття, висоти виступу мікронерівності та його діаметру над середньою поверхнею покриття, бонітету, показної площі та віку мікронерівностей від експозиції та стрімкості схилу, висоти над підкладкою та типу ансамблів мікронерівностей покриття. За допомогою теорії графів складено мажорантні ряди функцій відгуку, що дозволило зменшити їх кількість при вирішенні оптимізаційного завдання.

Ключові слова: мікромоделі, макромоделі, покриття, підкладка, шорсткість поверхні, мікронерівність, кореляція, граф, мажорантний ряд.

Стаття поступила до редакції 20.01.2009; прийнята до друку 15.03.2009.

Вступ

Розглянемо уявний процес покриття шорсткої поверхні підкладки, наприклад, вуглецевих волокон $\text{Cu}^0 + \text{Cu}_2\text{O}$ з розчину $\text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ при додаванні Zn^0 [1]; вуглецевих волокон піровуглецем з газової фази CH_4 при $800-1400^\circ\text{C}$ [2]; вирощуванням ниткових кристалів TiO_2 , Si_3N_4 , AlN на твердих поверхнях з газової фази, осадження їх з аерозолію або суспензії в розчині, методами напилення або електрофорезом (процес віскеризації) [3]; осадження фулеритних плівок C_{60} на поверхні підкладок Si або GaAs методом термічного випаровування у вакуумі [4]; хімічною обробкою електролітом $\text{HF} + \text{H}_2\text{O} + \text{HCl} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ монокристалічного Si , легованого B , для отримання поверхні у вигляді поруватого кремнію [5] тощо. Сам процес і характеристики покриття визначаються багатьма параметрами. Морфологія поверхні покриття є анізотропною шорсткою [4,5], яку можна змоделювати випадковим полем. Товщини покриття на підкладках коливаються в межах $100-2000$ нм [4,5]. Осаджені плівки, як правило, не є однорідні: окрім основної речовини, осаджуються інші і т. ін.

Мета роботи полягала у дослідженні уявного процесу осадження речовини на шорстку поверхню підкладки і утворення покриття зі змішаним складом речовин і шорсткою поверхнею з метою пошуку методів оцінки впливу факторів на функції відгуку, які характеризують властивості покриття, та процедури відсіювання параметрів оптимізації

(функцій цілі) при вирішенні багатопараметричних завдань.

I. Експериментальна частина

1.1. Об'єкт дослідження

1. Фізичною макромоделлю мікрооб'єкта (покриття) дослідження була поверхня [6,7]. Модель характеризувалась функціями відгуку (цілі) Y_1, \dots, Y_7 , які залежали від факторів x_1, \dots, x_4 . За принципом аналогій були означені функції відгуку і фактори для мікрооб'єкта (покриття).

2. Розглянемо математичну модель експерименту у вигляді «чорної скриньки» [8] експериментального об'єкта дослідження (рис. 1). На рис. 1: $X [x_1, x_2, x_3, x_4]$ – матриця контрольованих та керованих факторів (вхідні змінні), зміна яких відбивається на функції відгуку $Y [y_1, y_2, y_3, y_4, y_5, y_6, y_7]$; $K [k_1, k_2, \dots, k_m]$ – матриця некерованих, але контрольованих змінних; $Z [z_1, z_2, \dots, z_n]$ – матриця неконтрольованих та некерованих змінних (частіше K і Z впливають на Y випадковим чином).

1.2. Піддавали статистичній обробці за [8-22] такі показники покриття на шорсткій поверхні:

а) функції відгуку:

Y_1 – склад покриття (відсоток основної речовини), [%]: від 2 до 70 %;

Y_2 – висота виступу мікронерівності над середньою площиною шорсткої поверхні [нм]: від 5 до 28 нм;

V.O. Khavrus, N.V. Lemesh, S.V. Gordijchuk, A.I. Tripolsky, T.S. Ivashchenko,
P.E. Strizhak

Synthesis of Carbon Nanotubes by Catalytic Decomposition of Ethylene on Nickel Nanoparticles

National Academy of Sciences of Ukraine, L.V.Pisarzhevsky Institute of Physical Chemistry, pr.Nauky 31, Kyiv, 03039, Ukraine,
tel. (044)525-6765, e-mail: khavrus@yahoo.com

Ethylene was successfully used as carbon source for synthesis of multi-wall carbon nanotubes (MWNTs) by chemical vapor deposition (CVD) over Ni nanoparticles prepared by decomposition and reduction of $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ at mild conditions. The yield of purified carbon nanotubes is about 2 g per gram of catalyst per hour. The active phase for growing carbon nanotubes was formed in situ via reduction of $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ by hydrogen at $450-500^\circ\text{C}$ followed by decomposition of ethylene-containing gaseous mixture at temperature of 750°C . We determined that appreciable amount of MWNTs is observed if reaction mixture contains water in a fairly narrow molar fraction region $(1.7-5.0) \cdot 10^{-3}$. The reaction product contains multi-wall carbon nanotubes of diameter in the range between 20 and 60 nm and lengths up to several micrometers. Unpurified product contains about 50 wt.% of carbon nanotubes. Purification of obtained material was performed by sonication followed by boiling in concentrated nitric acid. Such post-synthesis treatment gives pure MWNTs.

Key words: Multi-wall carbon nanotubes, ethylene, decomposition, water effect, CVD.

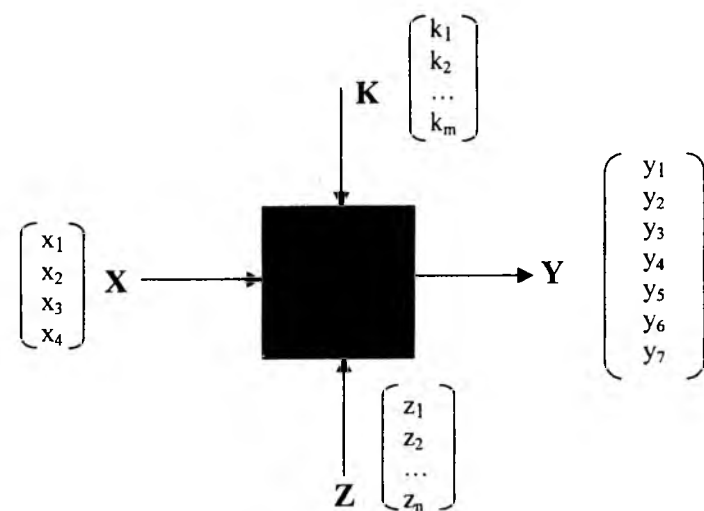


Рис. 1. Математична модель експерименту у вигляді «чорної скриньки»:

X – матриця вхідних змінних; Y – матриця функцій відгуку; K, Z – матриці збурюючих [контрольованих, некерованих(K) та неконтрольованих, некерованих (Z)] змінних

Таблиця 1

Результати розрахунків вибірових числових та групових характеристик функцій відгуку y_i та факторів x_k

Функція	Y ₁	Y ₂	Y ₃	Y ₄	Y ₅	Y ₆	Y ₇	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄
\bar{x} [од.]	9,139	19,13	29,582	3,983	7,069	0,579	121,06	4,963	27,141	1304,5	2,136
S ² [од. ²]	147,76	18,84	58,37	0,766	87,79	0,011	1490,2	4,22	43,85	17432,7	0,208
S[од.]	12,156	4,34	7,64	0,875	9,369	0,105	38,603	2,054	6,622	132,03	0,456
$\gamma = S/\bar{x}, \%$	133,0	22,7	25,8	22,0	132,5	18,2	31,9	41,4	24,4	10,1	21,4
$S^2/\bar{x}, [од.]$	16,17	0,99	1,97	0,19	12,42	0,02	12,31	0,85	1,62	13,36	0,098
m ₂ [од. ²]	147,5	18,73	58,01	0,758	87,63	0,011	1,488·10 ³	4,213	43,77	17,4·10 ³	0,208
m ₃ [од. ³]	4571	-34,91	-216,2	-0,150	3,51·10 ³	-0,001	-3,99·10 ⁴	-3,243	3,893	-8,9·10 ⁵	0,059
m ₄ [од. ⁴]	22,9·10 ⁴	1027	10,3·10 ³	1,111	24,5·10 ⁴	0,001	62,98·10 ⁵	37,80	8,73·10 ³	13,35·10 ⁸	0,192
as	2,552	-0,431	-0,489	-0,227	4,280	-0,513	-0,695	-0,375	0,013	-0,388	0,622
S _{as}	0,102	0,188	0,190	0,238	0,102	0,102	0,102	0,102	0,102	0,102	0,102
3S _{as}	0,305	0,565	0,570	0,714	0,305	0,305	0,305	0,305	0,305	0,305	0,305
ex	7,529	-0,071	0,061	-1,068	28,84	0,183	-0,154	-0,870	1,554	1,407	1,435
S _{ex}	0,203	0,370	0,373	0,462	0,203	0,203	0,203	0,203	0,203	0,203	0,203
5S _{ex}	1,013	1,850	1,866	2,309	1,013	1,013	1,013	1,013	1,013	1,013	1,013
ξ ₁	0,04	0,44	0,39	1,05	0,02	0,20	0,15	0,27	7,57	0,26	0,16
ξ ₂	0,12	1,31	1,17	3,14	0,07	0,60	0,44	0,81	22,7	0,79	0,49
ξ ₃	0,03	5,23	6,13	0,43	0,01	1,11	1,32	0,23	0,13	0,14	0,14
ξ ₄	0,13	26,1	30,7	2,16	0,04	5,53	6,58	1,16	0,65	0,72	0,71

y₃ – діаметр мікронерівності в середній площині шорсткої поверхні [нм]: від 8 до 44 нм;

y₄ – бонітет (продуктивність процесу осадження за середнім діаметром і середньою висотою мікронерівностей на показній площі): 1; 2; 3; 4; 5 – клас поверхні покриття (клас 1 – поверхня покриття уявляє собою сукупність максимального середнього діаметра та максимальної середньої висоти мікронерівностей; ...; клас 5 – поверхня покриття уявляє собою сукупність мінімального середнього діаметра та мінімальної середньої висоти мікронерівностей);

y₅ – показна площа покриття [мм²]: від 0,2 до 97 мм²;

y₆ – повнота (щільність) покриття [оцінка]: 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8;

y₇ – вік мікронерівностей покриття (час від початку процесу осадження) [хв.]: від 15 до 200 хв.;

б) вхідні фактори:

x₁ – експозиція схилу мікронерівності, яка визначалась у цифрах від нульового напрямку орієнтації системи координат на поверхні покриття за напрямком годинникової стрілки: 1 – 0 (360) град.;

2 – 45 град.; 3 – 90 град.; 4 – 135 град.; 5 – 180 град.; 6 – 225 град.; 7 – 270 град.; 8 – 315 град.;

x₂ – стрімкість (крутизна) схилу мікронерівності [град.]: від 5 до 60 град.;

x₃ – висота мікронерівності над підкладкою (товщина покриття) [нм]: від 700 до 1915 нм;

x₄ – тип ансамблю мікронерівностей [оцінка]: 1; 2; 3; 4.

1.3. Обсяг виборки (число варіантів) становив: N = 574 (за y₁; y₅; y₆; y₇; x₁; x₂; x₃; x₄); N = 164 (за y₂); N = 161 (за y₃); N = 101 (за y₄).

Статистичний аналіз виконаний за [6-22]. Розраховували такі числові та групові статистичні характеристики виборки: середнє арифметичне \bar{X} [од.]; дисперсію S² [од.²]; середнє квадратичне відхилення S [од.]; коефіцієнт варіації γ [%]; вибіровий показник ступеня агрегації розподілу випадкових величин y_i ~ x_k як відношення S^2/\bar{x} [од.];

начальні моменти k-порядку: h₁ [од.], h₂ [од.²], h₃ [од.³], h₄ [од.⁴]; центральні моменти k-порядку: m₂ [од.²], m₃ [од.³], m₄ [од.⁴];

Таблиця 2

Коефіцієнти кореляцій зв'язків y_i ~ y_j та y_i ~ x_k і перевірка нульової гіпотези H₀: ρ = 0 за критичним значенням r_{кр}, функцією перетворення Фішера Z_T та критерієм Стьюдента t_T для рівнів значущості α = 0,01 та α = 0,05

R	N	r	ξ _i (r) [ξ ₂ (r)] для α:		Z	ξ _i (z) [ξ ₂ (z)] для α:		t _p	ξ _i (t) [ξ ₂ (t)] для α:	
			0,05	0,01		0,05	0,01		0,05	0,01
x ₁ ~ x ₂	574	0,0756	(2,58)	(3,31)	0,0757	(1,08)	(1,43)	1,8185	(1,09)	(1,44)
x ₁ ~ x ₃	574	-0,0270	(7,22)	(9,26)	0,0270	(3,04)	(4,0)	0,6462	(3,06)	(4,05)
x ₁ ~ x ₄	574	-0,0207	(9,42)	(12,08)	0,0207	(3,96)	(5,22)	0,4953	(4,0)	(5,28)
x ₂ ~ x ₃	574	0,1473	(1,32)	(1,70)	0,1484	1,81	1,37	3,6010	1,82	1,38
x ₂ ~ x ₄	574	-0,0387	(5,04)	(6,46)	0,0387	(2,12)	(2,79)	0,9270	(2,14)	(2,82)
x ₃ ~ x ₄	574	-0,1428	(1,37)	(1,75)	0,1438	1,75	1,33	3,4864	1,76	1,33
y ₁ ~ x ₁	574	0,02851	(6,84)	(8,77)	0,0285	(2,88)	(3,79)	0,6822	(2,90)	(3,84)
y ₁ ~ x ₂	574	-0,0274	(7,12)	(9,12)	0,0274	(2,99)	(3,94)	0,6558	(3,02)	(3,99)
y ₁ ~ x ₃	574	0,1146	(1,70)	(2,18)	0,1151	1,40	1,07	2,7773	1,40	1,06
y ₁ ~ x ₄	574	-0,2129	1,09	(1,17)	0,2162	2,64	2,00	5,3336	2,69	2,04
y ₂ ~ x ₁	164	-0,0072	(27,1)	(34,7)	0,0072	(21,5)	(28,2)	0,0917	(21,6)	(28,5)
y ₂ ~ x ₂	164	-0,1594	(1,22)	(1,57)	0,1608	1,04	(1,26)	2,0817	1,05	(1,26)
y ₂ ~ x ₃	164	-0,1162	(1,68)	(2,15)	0,1167	(1,32)	(1,74)	1,4992	(1,32)	(1,75)
y ₂ ~ x ₄	164	0,3509	1,80	1,40	0,3665	2,37	1,80	5,0934	2,57	1,95
y ₃ ~ x ₁	161	0,0416	(4,69)	(6,01)	0,0416	(3,75)	(4,94)	0,5255	(3,77)	(4,98)
y ₃ ~ x ₂	161	-0,1421	(1,37)	(1,76)	0,1431	(1,09)	(1,44)	1,8287	(1,08)	(1,43)
y ₃ ~ x ₃	161	-0,2509	1,29	1,00	0,2564	1,65	1,25	3,3763	1,71	1,29
y ₃ ~ x ₄	161	-0,0465	(4,19)	(5,38)	0,0466	(3,35)	(4,41)	0,5880	(3,37)	(4,45)
y ₄ ~ x ₁	101	0,1004	(1,94)	(2,49)	0,1007	(1,97)	(2,59)	1,0091	(1,96)	(2,59)
y ₄ ~ x ₂	101	0,1337	(1,46)	(1,87)	0,1345	(1,47)	(1,94)	1,3545	(1,46)	(1,93)
y ₄ ~ x ₃	101	-0,0240	(8,13)	(10,4)	0,0241	(8,22)	(10,8)	0,2389	(8,29)	(10,95)
y ₄ ~ x ₄	101	-0,2856	1,47	1,14	0,2937	1,48	1,13	3,0941	1,56	1,18
y ₅ ~ x ₁	574	0,0272	(7,17)	(9,19)	0,0272	(3,01)	(3,97)	0,6505	(3,04)	(4,02)
y ₅ ~ x ₂	574	0,0760	(2,57)	(3,29)	0,0761	(1,08)	(1,42)	1,8272	(1,08)	(1,43)
y ₅ ~ x ₃	574	0,0345	(5,65)	(7,25)	0,0345	(2,38)	(3,13)	0,8259	(2,40)	(3,17)
y ₅ ~ x ₄	574	0,0663	(2,94)	(3,77)	0,0664	(1,24)	(1,63)	1,5917	(1,24)	(1,64)
y ₆ ~ x ₁	574	0,0627	(3,11)	(3,99)	0,0627	(1,31)	(1,72)	1,5045	(1,32)	(1,74)

Продовження табл. 2

R	N	r	$\xi_1(r) [\xi_2(r)]$ для α :		Z	$\xi_1(z) [\xi_2(z)]$ для α :		t _p	$\xi_1(t) [\xi_2(t)]$ для α :	
			0,05	0,01		0,05	0,01		0,05	0,01
y ₆ ~ x ₂	574	0,0455	(4,29)	(5,50)	0,0455	(1,80)	(2,37)	1,0902	(1,82)	(2,40)
y ₆ ~ x ₃	574	-0,2190	1,12	(1,14)	0,2226	2,71	2,06	5,5015	2,78	2,10
y ₆ ~ x ₄	574	0,1227	(1,59)	(2,04)	0,1233	1,50	1,14	2,9794	1,50	1,14
y ₇ ~ x ₁	574	0,0526	(3,71)	(4,75)	0,0527	(1,56)	(2,05)	1,2626	(1,57)	(2,07)
y ₇ ~ x ₂	574	0,0706	(2,76)	(3,54)	0,0707	(1,16)	(1,53)	1,6971	(1,17)	(1,54)
y ₇ ~ x ₃	574	0,1958	1,004	(1,28)	0,1983	2,42	1,84	4,8695	2,46	1,86
y ₇ ~ x ₄	574	-0,0649	(3,00)	(3,85)	0,0650	(1,26)	(1,66)	1,5589	(1,27)	(1,68)
y ₁ ~ y ₂	164	-0,2401	1,23	(1,04)	0,2449	1,59	1,21	3,2429	1,64	1,24
y ₁ ~ y ₃	161	0,0578	(3,37)	(4,33)	0,0578	(2,70)	(3,55)	0,7309	(2,71)	(3,58)
y ₁ ~ y ₄	101	0,3203	1,64	1,28	0,3320	1,68	1,27	3,5513	1,79	1,36
y ₁ ~ y ₅	574	-0,0518	(3,76)	(4,83)	0,0519	(1,58)	(2,08)	1,2433	(1,59)	(2,10)
y ₁ ~ y ₆	574	-0,1735	(1,12)	(1,44)	0,1753	2,14	1,62	4,2783	2,16	1,64
y ₁ ~ y ₇	574	0,0716	(2,72)	(3,49)	0,0717	(1,14)	(1,51)	1,7213	(1,15)	(1,52)
y ₂ ~ y ₃	161	0,5157	2,65	2,06	0,5705	3,66	2,78	8,8587	4,47	3,39
y ₂ ~ y ₄	101	-0,5837	2,99	2,34	0,6681	3,37	2,56	8,8090	4,45	3,37
y ₂ ~ y ₅	164	0,1473	(1,32)	(1,70)	0,1483	(1,04)	(1,37)	1,9164	(1,03)	(1,37)
y ₂ ~ y ₆	164	0,3799	1,95	1,52	0,3999	2,59	1,97	5,6509	2,85	2,16
y ₂ ~ y ₇	164	0,2976	1,53	1,19	0,3069	1,99	1,51	4,1559	2,10	1,59
y ₃ ~ y ₄	101	-0,2706	1,39	1,08	0,2775	1,40	1,07	2,9052	1,47	1,11
y ₃ ~ y ₅	161	0,1617	(1,21)	(1,55)	0,1631	1,05	(1,26)	2,0937	1,06	(1,25)
y ₃ ~ y ₆	161	0,2466	1,27	(1,01)	0,2518	1,62	1,23	3,3109	1,67	1,27
y ₃ ~ y ₇	161	0,6194	3,18	2,48	0,7240	4,64	3,53	12,6721	6,40	4,84
y ₄ ~ y ₅	101	-0,3174	1,63	1,27	0,3288	1,66	1,26	3,5119	1,77	1,34
y ₄ ~ y ₆	101	-0,3014	1,55	1,21	0,3111	1,57	1,19	3,2985	1,67	1,26
y ₄ ~ y ₇	101	-0,1075	(1,81)	(2,33)	0,1079	(1,84)	(2,42)	1,0821	(1,83)	(2,42)
y ₅ ~ y ₆	574	0,1162	(1,68)	(2,15)	0,1167	1,42	1,08	2,8171	1,42	1,08
y ₅ ~ y ₇	574	0,1004	(1,94)	(2,49)	0,1007	1,23	(1,07)	2,4257	1,23	(1,08)
y ₆ ~ y ₇	574	-0,1471	(1,33)	(1,70)	0,1481	1,81	1,37	3,5959	1,82	1,37

показник асиметрії a_s та його середнє квадратичне відхилення S_{as} ($3S_{as}$); показник ексцесу e_x та його середнє квадратичне відхилення S_{ex} ($5S_{ex}$).

II. Результати та обговорення

2.1. Кореляційний та регресійний аналізи: процедура та методи дослідження

1. Знайдемо лінійні та нелінійні зв'язки між $[Y] \sim [X]$ та всередині цих матриць $[Y_i] \sim [X_j]$, $[Y_k] \sim [X_m]$ методами кореляційного та регресійного аналізів [9, 13, 19]. Результати розрахунків вибірових числових та групових характеристик функції відгуку y_i та вхідних параметрів (факторів) x_k зведені в табл. 1.

2. Розглядаючи y_i та x_k як неперервні випадкові величини, давали оцінку ступеня підпорядкування (відповідності) вибірового розподілу y_1, \dots, y_7 та x_1, \dots, x_4 нормальному розподілу за законом Гаусса за ступенями відмінності показників асиметрії та

ексцесу від відповідних їм середніх квадратичних відхилень [14]:

$$\xi_1 = \frac{S_{as}}{|as|}; \xi_2 = \frac{3S_{as}}{|as|}; \xi_3 = \frac{S_{ex}}{|ex|}; \xi_4 = \frac{5S_{ex}}{|ex|} \quad (1)$$

за умовою, що при $\xi_1, \xi_2, \xi_3, \xi_4 \geq 1$, вибірові результати не протирічать теоретичному нормальному закону розподілу Гаусса. Обернені величини співвідношення (1) при $\xi'_1, \xi'_2, \xi'_3, \xi'_4 > 1$ дають оцінку ступеня невідповідності емпіричного розподілу теоретичному нормальному розподілу Гаусса.

Як видно з табл. 1, при додатковій перевірці за точним критерієм ω^2 можна прийняти, що вибірові характеристики y_2, y_3, y_4 підпорядковані нормальному закону Гаусса (н.з.р.). Вибірові характеристики $y_1; y_5, x_1, x_2, x_3, x_4$ – не підпорядковані нормальному закону розподілу, а y_6, y_7 – близькі до н.з.р. Це накладає певні обмеження на висновки щодо оцінок результатів кореляційного аналізу.

Розглядаючи y_i та x_k як дискретні випадкові

величини, за [15, 16, 25, 26] виходили з того, що розпізнавання типів розподілу цих величин може здійснюватися лише за допомогою генерального показника ступеня агрегації – відношення генеральної дисперсії σ^2 до математичного сподівання (генеральної середньої) μ : $E = \frac{\sigma^2}{\mu}$.

Оцінкою цього генерального показника є вибіровий показник ступеня агрегації:

$$\Psi = \frac{S^2}{\bar{x}} [\text{од.}] \rightarrow E = \frac{\sigma^2}{\mu} [\text{од.}],$$

де S^2 – вибірова дисперсія [од.²].

\bar{x} – вибірове середнє [од.].

При дійсно випадковому просторовому розподілу величин y_i та x_k , тобто такому, що описується законом Пуассона [15, 16] для дискретних випадкових величин, дисперсія чисельно дорівнює середньому ($\sigma^2 = \mu$) і відповідні вибірові оцінки

$\xi = \frac{S^2}{\bar{x}} \approx 1$; якщо дисперсія менше середньої ($\sigma^2 < \mu$),

то розподіл рівномірний (регулярний) ($\xi = \frac{S^2}{\bar{x}} < 1$);

якщо дисперсія більше середньої ($\sigma^2 > \mu$), то розподіл контагіозний (груповий, агрегаційний) ($\xi = \frac{S^2}{\bar{x}} > 1$)

[15, 16, 25, 26].

3. **Значущість коефіцієнта кореляції. Ступінь лінійності та нелінійності зв'язку.** Вибіровий коефіцієнт кореляції r розраховували за [9,13], який давав оцінку генеральному коефіцієнту кореляції ρ . У табл. 2 приведені результати розрахунків вибірових коефіцієнтів кореляції зв'язків $y_i \sim y_j, y_i \sim x_k, x_k \sim x_m$. Статистичну значущість ρ (перевірку нульової гіпотези $H_0: \rho = 0$) доводили за t -критерієм Стьюдента [9,13], функцією перетворення Фішера Z_p [9,13] та за допомогою критичного значення $Z_{kp(\alpha)} = (Z_p \cdot \sigma_z)$, де $Z_p \{p = 1 - \alpha/2\}$ – квантиль нормованого нормального розподілу Гаусса для ймовірності $p = 1 - \alpha/2$ [9], а σ_z – середнє квадратичне відхилення розподілу функції Z [9,13], та критичного значення коефіцієнта кореляції $r_{kp(\alpha)}$ [18] для рівнів значущості $\alpha = 0,01$ і $\alpha = 0,05$ [10, 11, 17-18]. У табл. 2: R – вид кореляційного зв'язку.

Ступінь лінійності ξ_1 (ступінь нелінійності ξ_2) кореляційного зв'язку оцінювали за [13]:

$$\text{за } r_{kp}: \quad (\alpha): \xi_1(r) = \frac{|r|}{r_{kp(\alpha)}} \left(\xi_2(r) = \frac{r_{kp(\alpha)}}{|r|} \right); \quad (2)$$

$$\text{за } Z_p: \quad \xi_1(z) = \frac{|Z|}{(Z_p \cdot \sigma_z)} \left(\xi_2(z) = \frac{Z_p \cdot \sigma_z}{|Z|} \right); \quad (3)$$

$$\text{за } t_\alpha: \quad \xi_1(t) = \frac{|t_p|}{t_\alpha} \left(\xi_2(t) = \frac{t_\alpha}{|t_p|} \right). \quad (4)$$

У табл. 2 порівнювали:

- $|r|$ з r_{kp} . $\{\alpha = 0,01; f \geq 100\} = 0,250$ та r_{kp} . $\{\alpha = 0,05; f \geq 100\} = 0,195$ [18];

- $|Z|$ з $(Z_p \cdot \sigma_z)$, де $Z_{0,995} = 2,58$ (для $\alpha = 0,01$) та $Z_{0,975} = 1,96$ (для $\alpha = 0,05$) [9];
- $|t_p|$ з $t_{0,01} \{\alpha/2 = 0,005; f \geq 120\} = 2,617$ (для $\alpha = 0,01$) та $t_{0,05} \{\alpha/2 = 0,025; f \geq 120\} = 1,980$ (для $\alpha = 0,05$) [10, 17];
- $\sigma_z = 0,04185$ (для $N = 574$); $(Z_{0,995} \cdot \sigma_z) = 0,1080$ (для $\alpha = 0,01; N = 574$) та $(Z_{0,975} \cdot \sigma_z) = 0,0820$ (для $\alpha = 0,05; N = 574$);
- $\sigma_z = 0,07881$ (для $N = 164$); $(Z_{0,995} \cdot \sigma_z) = 0,2033$ (для $\alpha = 0,01; N = 164$) та $(Z_{0,975} \cdot \sigma_z) = 0,1545$ (для $\alpha = 0,05; N = 164$);
- $\sigma_z = 0,07956$ (для $N = 161$); $(Z_{0,995} \cdot \sigma_z) = 0,2053$ (для $\alpha = 0,01; N = 161$); $(Z_{0,975} \cdot \sigma_z) = 0,1559$ (для $\alpha = 0,05; N = 161$);
- $\sigma_z = 0,10102$ (для $N = 101$); $(Z_{0,995} \cdot \sigma_z) = 0,2606$ (для $\alpha = 0,01; N = 101$); $(Z_{0,975} \cdot \sigma_z) = 0,1980$ (для $\alpha = 0,05; N = 101$).

У табл. 2 темним шрифтом показані значущі коефіцієнти кореляції (тобто між $y_i \sim y_j, y_i \sim x_k$ або $x_k \sim x_m$ є надійний лінійний зв'язок). У табл. 2 приведені розрахункові значення ступенів рівності (без дужок) та нерівностей (в дужках). У підсумку нульову гіпотезу $H_0: \rho = 0$ (рівності нулю генерального коефіцієнта кореляції – немає лінійного зв'язку) приймали («+»), або відкидали («-») $H_1: \rho \neq 0$ (нерівність нулю генерального коефіцієнта кореляції – є надійний лінійний зв'язок).

2.2. Вплив вхідних факторів x_k на функції відгуку y_i

Як видно з табл. 2, надійний лінійний зв'язок (значущий коефіцієнт кореляції з $\alpha = 0,01$ і $0,05$) спостерігається між $y_i \sim x_k$ у ряду за зростанням ступеня лінійності:

а) за абсолютною величиною значущого коефіцієнта кореляції $|r_{x,y}|$:

- $(y_i \sim x_k): (y_1 \sim x_3) < (y_6 \sim x_4) < (y_2 \sim x_2) < (y_7 \sim x_3) < (y_1 \sim x_4) < (y_6 \sim x_3) < (y_3 \sim x_3) < (y_4 \sim x_4) < (y_2 \sim x_4);$ (5)

- $|r_{x,y}|: |r_{31}|=11,5\% < |r_{46}|=12,3\% < |r_{22}|=15,9\% < |r_{37}|=19,6\% < |r_{41}|=21,3\% < |r_{36}|=21,9\% < |r_{33}|=25,1\% < |r_{44}|=28,6\% < |r_{42}|=35,1\%;$

б) за ступенем лінійності за критичним коефіцієнтом кореляції $|r_{kp}|$ з рівнем значущості α :

$\alpha = 0,05$

- $(y_i \sim x_k): (y_7 \sim x_3) < (y_1 \sim x_4) \leq (y_6 \sim x_3) < (y_3 \sim x_3) < (y_4 \sim x_4) < (y_2 \sim x_4);$

- $\xi_1(r_{xy}): \xi_1(r_{37})=1,004 < \xi_1(r_{41})=1,09 \leq \xi_1(r_{36})=1,12 < \xi_1(r_{33})=1,29 < \xi_1(r_{44})=1,47 < \xi_1(r_{42})=1,80;$

$\alpha = 0,01$

- $(y_i \sim x_k): (y_3 \sim x_3) < (y_4 \sim x_4) < (y_2 \sim x_4);$

- $\xi_1(r_{xy}): \xi_1(r_{33})=1,00 < \xi_1(r_{44})=1,14 < \xi_1(r_{42})=1,40;$

в) за ступенем лінійності за функцією перетворення Фішера $|z|$ з рівнем значущості α :

$\alpha = 0,05$

- $(y_i \sim x_k): (y_2 \sim x_2) < (y_1 \sim x_3) < (y_4 \sim x_4) < (y_6 \sim x_4) < (y_3 \sim x_3) < (y_2 \sim x_4) < (y_7 \sim x_3) < (y_1 \sim x_4) < (y_6 \sim x_3);$

- $\xi_1(z_{xy}): \xi_1(z_{22})=1,04 < \xi_1(z_{31})=1,40 < \xi_1(z_{44})=1,48 \leq \xi_1(z_{46})=1,50 < \xi_1(z_{33})=1,65 < \xi_1(z_{42})=2,37 < \xi_1(z_{37})=2,42 < \xi_1(z_{41})=2,64 < \xi_1(z_{36})=2,71;$

$\alpha = 0,01$

• $(y_i \sim x_k): (y_1 \sim x_3) < (y_4 \sim x_4) \leq (y_6 \sim x_4) < (y_3 \sim x_3) < (y_2 \sim x_4) < (y_7 \sim x_3) < (y_1 \sim x_4) < (y_6 \sim x_3);$
 $\xi_1(z_{xy}): \xi_1(z_{31})=1,07 < \xi_1(z_{44})=1,13 \leq \xi_1(z_{46})=1,14 < \xi_1(z_{33})=1,25 < \xi_1(z_{42})=1,80 < \xi_1(z_{37})=1,84 < \xi_1(z_{41})=2,00 < \xi_1(z_{36})=2,06;$

г) за ступенем лінійності за t-критерієм Стьюдента з рівнем значущості α :
 $\alpha = 0,05$

• $(y_i \sim x_k): (y_2 \sim x_2) < (y_1 \sim x_3) < (y_6 \sim x_4) < (y_4 \sim x_4) < (y_3 \sim x_3) < (y_7 \sim x_3) < (y_2 \sim x_4) < (y_1 \sim x_4) < (y_6 \sim x_3);$
 • $\xi_1(t_{xy}): \xi_1(t_{22})=1,05 < \xi_1(t_{31})=1,40 < \xi_1(t_{46})=1,50 < \xi_1(t_{44})=1,56 < \xi_1(t_{33})=1,71 < \xi_1(t_{73})=2,46 < \xi_1(t_{42})=2,57 < \xi_1(t_{41})=2,69 < \xi_1(t_{36})=2,78;$
 $\alpha = 0,01$

• $(y_i \sim x_k): (y_1 \sim x_3) < (y_6 \sim x_4) \leq (y_4 \sim x_4) < (y_3 \sim x_3) < (y_7 \sim x_3) < (y_2 \sim x_4) < (y_1 \sim x_4) < (y_6 \sim x_3);$
 $\xi_1(t_{xy}): \xi_1(t_{31})=1,06 < \xi_1(t_{46})=1,14 \leq \xi_1(t_{44})=1,18 < \xi_1(t_{33})=1,29 < \xi_1(t_{73})=1,86 < \xi_1(t_{42})=1,95 < \xi_1(t_{41})=2,04 < \xi_1(t_{36})=2,10.$

При цьому, із зростанням x_3 зростає y_1 та збільшується y_7 , а із зростанням x_4 зростає y_2 та збільшується y_6 , про що свідчать позитивні значення коефіцієнтів кореляції для зв'язків $y_1 \sim x_3, y_2 \sim x_4, y_6 \sim x_4, y_7 \sim x_3$, і, навпаки, при зростанні x_2 зменшується y_2 , із зростанням x_3 зменшуються y_3 та y_6 , а із зростанням x_4 зменшуються y_1 та y_4 , про що свідчать негативні значення коефіцієнтів кореляції для зв'язків $y_2 \sim x_2, y_3 \sim x_3, y_6 \sim x_3, y_1 \sim x_4, y_4 \sim x_4$.

Як видно з табл. 2, нелінійний зв'язок з рівнем значущості $\alpha = 0,01$ і $\alpha = 0,05$ спостерігається між $y_i \sim x_k$ у ряду за зростанням ступеня нелінійності за t-критерієм Стьюдента:

$(y_1 \sim x_4) \leq (y_2 \sim x_4) \leq (y_7 \sim x_3) < (y_6 \sim x_3) \leq (y_3 \sim x_3) < (y_4 \sim x_4) \leq (y_6 \sim x_4) < (y_1 \sim x_3) < (y_2 \sim x_2) < (y_3 \sim x_2) = (y_5 \sim x_2) < (y_7 \sim x_2) < (y_5 \sim x_4) \leq (y_7 \sim x_4) < (y_6 \sim x_1) \leq (y_2 \sim x_3) \leq (y_4 \sim x_2) < (y_7 \sim x_1) < (y_6 \sim x_2) < (y_4 \sim x_1) < (y_5 \sim x_3) < (y_1 \sim x_1) \leq (y_1 \sim x_2) \leq (y_5 \sim x_1) < (y_3 \sim x_4) < (y_3 \sim x_1) < (y_4 \sim x_3) < (y_2 \sim x_1). (6)$

За табл. 2 складемо мажорантні ряди впливу вхідних параметрів x_k на функції відгуку y_i :

1) на y_1 (склад покриття):

а) за коефіцієнтом кореляції $|r_{ik}|$ (лінійний вплив)

$x_k: x_2 \leq x_1 < x_3 < x_4;$

$|r_{ik}|: 2,74\% \leq 2,85\% < 11,46\% < 21,29\%;$

б) за критичними коефіцієнтом кореляції $r_{кр}$.

• за ступенем лінійності $\xi_1(r)$ (лінійний вплив) за $r_{кр,\alpha}$

$\alpha = 0,05 x_k: x_2 \leq x_1 < x_3 < x_4; \xi_1(r)_{0,05}: 0,14 \leq 0,15 < 0,59 < 1,09;$

$\alpha = 0,01 x_k: x_2 \leq x_1 < x_3 < x_4;$

$\xi_1(r)_{0,01}: 0,110 < 0,114 < 0,46 < 0,86;$

• за ступенем нелінійності $\xi_2(r)$ (нелінійний вплив) за $r_{кр,\alpha}$

$\alpha = 0,05 x_k: x_4 < x_3 < x_1 < x_2; \xi_2(r)_{0,05}: 0,92 < 1,70 < 6,84 < 7,12;$

$\alpha = 0,01 x_k: x_4 < x_3 < x_1 < x_2; \xi_2(r)_{0,01}: 1,17 < 2,18 < 8,77 < 9,12;$

• за ступенем сумарного впливу $\Sigma[\xi_1(r) + \xi_2(r)]$ (лінійний + нелінійний впливи) за $r_{кр,\alpha}$

$\alpha = 0,05 x_k: x_4 < x_3 < x_1 < x_2; \Sigma_{0,05}: 2,01 < 2,29 < 6,99 < 7,26;$

$\alpha = 0,01 x_k: x_4 < x_3 < x_1 < x_2; \Sigma_{0,01}: 2,03 < 2,64 < 8,88 < 9,23;$

в) за функцією перетворення Фішера

• за ступенем лінійності $\xi_1(z)$ (лінійний вплив) за z_α

$\alpha = 0,05 x_k: x_2 < x_1 < x_3 < x_4; \xi_1(z)_{0,05}: 0,33 \leq 0,35 < 1,40 < 2,64;$

$\alpha = 0,01 x_k: x_2 \leq x_1 < x_3 < x_4; \xi_1(z)_{0,01}: 0,250 \leq 0,26 < 1,07 < 2,0;$

• за ступенем нелінійності $\xi_2(z)$ (нелінійний вплив) за z_α

$\alpha = 0,05 x_k: x_4 < x_3 < x_1 < x_2; \xi_2(z)_{0,05}: 0,38 < 0,71 < 2,88 < 2,99;$

$\alpha = 0,01 x_k: x_4 < x_3 < x_1 < x_2; \xi_2(z)_{0,01}: 0,50 < 0,94 < 3,79 < 3,94;$

• за ступенем сумарного впливу $\Sigma[\xi_1(z) + \xi_2(z)]$ (лінійний + нелінійний впливи) за z_α

$\alpha = 0,05 x_k: x_3 < x_4 < x_1 < x_2; \Sigma_{0,05}: 2,11 < 3,02 < 3,23 < 3,32;$

$\alpha = 0,01 x_k: x_3 < x_4 < x_1 < x_2; \Sigma_{0,01}: 2,01 < 2,50 < 4,05 < 4,19;$

г) за критерієм Стьюдента t_α

• за ступенем лінійності $\xi_1(t)$ (лінійний вплив) за t_α

$\alpha = 0,05 x_k: x_k: x_2 \leq x_1 < x_3 < x_4; \xi_1(t)_{0,05}: 0,33 \leq 0,35 < 1,40 < 2,69;$

$\alpha = 0,01 x_k: x_k: x_2 \leq x_1 < x_3 < x_4; \xi_1(t)_{0,01}: 0,25 \leq 0,26 < 1,06 < 2,04;$

• за ступенем нелінійності $\xi_2(t)$ (нелінійний вплив) за t_α

$\alpha = 0,05 x_k: x_4 < x_3 < x_1 < x_2; \xi_2(t)_{0,05}: 0,37 < 0,71 < 2,9 < 3,02;$

$\alpha = 0,01 x_k: x_4 < x_3 < x_1 < x_2; \xi_2(t)_{0,01}: 0,49 \leq 0,94 < 3,84 < 3,99;$

• за ступенем сумарного впливу $\Sigma[\xi_1(t) + \xi_2(t)]$ (лінійний + нелінійний впливи) за t_α

$\alpha = 0,05 x_k: x_3 < x_4 < x_1 < x_2; \Sigma_{0,05}: 2,11 < 3,06 < 3,25 < 3,35;$

$\alpha = 0,01 x_k: x_3 < x_4 < x_1 < x_2; \Sigma_{0,01}: 2,0 < 2,53 < 4,10 < 4,24;$

2) на y_2 (висота виступу мікронерівності над середньою площиною шорсткої поверхні):

а) за коефіцієнтом кореляції $|r_{ik}|$ (лінійний вплив)

$x_k: x_1 < x_3 < x_2 < x_4;$

$|r_{ik}|: 0,72\% < 11,62\% < 15,94\% < 35,09\%;$

б) за критичними коефіцієнтом кореляції $r_{кр}$.

• за ступенем лінійності $\xi_1(r)$ (лінійний вплив) за $r_{кр,\alpha}$

$\alpha = 0,05 x_k: x_1 < x_3 < x_2 < x_4; \xi_1(r)_{0,05}: 0,04 < 0,60 < 0,82 < 1,80;$

$\alpha = 0,01 x_k: x_1 < x_3 < x_2 < x_4; \xi_1(r)_{0,01}: 0,03 < 0,47 < 0,64 < 1,40;$

• за ступенем нелінійності $\xi_2(r)$ (нелінійний вплив) за $r_{кр,\alpha}$

$\alpha = 0,05 x_k: x_4 < x_2 < x_3 < x_1; \xi_2(r)_{0,05}: 0,56 < 1,22 < 1,68 < 2,7,1;$

$\alpha = 0,01 x_k: x_4 < x_2 < x_3 < x_1; \xi_2(r)_{0,01}: 0,71 < 1,57 < 2,15 < 3,4,7;$

• за ступенем сумарного впливу $\Sigma[\xi_1(r) + \xi_2(r)]$ (лінійний + нелінійний впливи) за $r_{кр,\alpha}$

$\alpha = 0,05 x_k: x_2 < x_3 < x_4 < x_1; \Sigma_{0,05}: 2,04 < 2,28 < 2,36 < 2,7,14;$

$\alpha = 0,01 x_k: x_4 < x_2 < x_3 < x_1; \Sigma_{0,01}: 2,11 < 2,21 < 2,62 < 3,4,73;$

в) за функцією перетворення Фішера

• за ступенем лінійності $\xi_1(z)$ (лінійний вплив) за z_α

$\alpha = 0,05 x_k: x_1 < x_3 < x_2 < x_4; \xi_1(z)_{0,05}: 0,05 < 0,76 < 1,04 < 2,37;$

$\alpha = 0,01 x_k: x_1 < x_3 < x_2 < x_4; \xi_1(z)_{0,01}: 0,04 < 0,57 < 0,79 < 1,80;$

• за ступенем нелінійності $\xi_2(z)$ (нелінійний вплив) за z_α

$\alpha = 0,05 x_k: x_4 < x_2 < x_3 < x_1; \xi_2(z)_{0,05}: 0,42 < 0,96 < 1,32 < 2,1,5;$

$\alpha = 0,01 x_k: x_4 < x_2 < x_3 < x_1; \xi_2(z)_{0,01}: 0,56 < 1,26 < 1,74 < 2,8,2;$

• за ступенем сумарного впливу $\Sigma[\xi_1(z) + \xi_2(z)]$ (лінійний + нелінійний впливи) за z_α

$\alpha = 0,05 x_k: x_2 < x_3 < x_4 < x_1; \Sigma_{0,05}: 2,0 < 2,08 < 2,79 < 2,1,5,5;$

$\alpha = 0,01 x_k: x_2 < x_3 < x_4 < x_1; \Sigma_{0,01}: 2,05 < 2,31 < 2,36 < 2,8,2,4;$

г) за критерієм Стьюдента t_α

• за ступенем лінійності $\xi_1(t)$ (лінійний вплив) за t_α

$\alpha = 0,05 x_k: x_1 < x_3 < x_2 < x_4; \xi_1(t)_{0,05}: 0,05 < 0,76 < 1,05 < 2,5,7;$

$\alpha = 0,01 x_k: x_1 < x_3 < x_2 < x_4; \xi_1(t)_{0,01}: 0,04 < 0,57 < 0,79 < 1,9,5;$

• за ступенем нелінійності $\xi_2(t)$ (нелінійний вплив) за t_α

$\alpha = 0,05 x_k: x_4 < x_2 < x_3 < x_1; \xi_2(t)_{0,05}: 0,39 < 0,95 < 1,32 < 2,1,6;$

$\alpha = 0,01 x_k: x_4 < x_2 < x_3 < x_1; \xi_2(t)_{0,01}: 0,51 < 1,26 < 1,75 < 2,8,5;$

• за ступенем сумарного впливу $\Sigma[\xi_1(t) + \xi_2(t)]$ (лінійний + нелінійний впливи) за t_α

$\alpha = 0,05 x_k: x_2 < x_3 < x_4 < x_1; \Sigma_{0,05}: 2,0 < 2,08 < 2,96 < 2,1,6,5;$

$\alpha = 0,01 x_k: x_2 < x_3 < x_4 < x_1; \Sigma_{0,01}: 2,05 < 2,32 < 2,46 < 2,8,5,4;$

3) на y_3 (діаметр мікронерівності в середній площині шорсткої поверхні):

а) за коефіцієнтом кореляції $|r_{ik}|$ (лінійний вплив)

$x_k: x_1 < x_4 < x_2 < x_3;$

$|r_{ik}|: 4,16\% < 4,65\% < 14,21\% < 25,09\%;$

б) за критичними коефіцієнтом кореляції $r_{кр}$.

• за ступенем лінійності $\xi_1(r)$ (лінійний вплив) за $r_{кр,\alpha}$

$\alpha = 0,05 x_k: x_1 < x_4 < x_2 < x_3; \xi_1(r)_{0,05}: 0,21 < 0,24 < 0,73 < 1,2,9;$

$\alpha = 0,01 x_k: x_1 < x_4 < x_2 < x_3; \xi_1(r)_{0,01}: 0,17 < 0,19 < 0,57 < 1,0,0;$

• за ступенем нелінійності $\xi_2(r)$ (нелінійний вплив) за $r_{кр,\alpha}$

$\alpha = 0,05 x_k: x_3 < x_2 < x_4 < x_1; \xi_2(r)_{0,05}: 0,78 < 1,37 < 4,19 < 4,6,9;$

$\alpha = 0,01 x_k: x_3 < x_2 < x_4 < x_1; \xi_2(r)_{0,01}: 1,00 < 1,76 < 5,38 < 6,0,1;$

• за ступенем сумарного впливу $\Sigma[\xi_1(r) + \xi_2(r)]$ (лінійний + нелінійний впливи) за $r_{кр,\alpha}$

$\alpha = 0,05 x_k: x_3 < x_2 < x_4 < x_1; \Sigma_{0,05}: 2,07 < 2,1 < 4,43 < 4,9;$

$\alpha = 0,01 x_k: x_3 < x_2 < x_4 < x_1; \Sigma_{0,01}: 2 < 2,33 < 5,57 < 6,1,8;$

в) за функцією перетворення Фішера

• за ступенем лінійності $\xi_1(z)$ (лінійний вплив) за z_α

$\alpha = 0,05 x_k: x_1 \leq x_4 < x_2 < x_3; \xi_1(z)_{0,05}: 0,27 \leq 0,30 < 0,92 < 1,6,5;$

$\alpha = 0,01 x_k: x_1 \leq x_4 < x_2 < x_3; \xi_1(z)_{0,01}: 0,20 \leq 0,23 < 0,69 < 1,2,5;$

• за ступенем нелінійності $\xi_2(z)$ (нелінійний вплив) за z_α

$\alpha = 0,05 x_k: x_3 < x_2 < x_4 < x_1; \xi_2(z)_{0,05}: 0,61 < 1,09 < 3,35 < 3,7,5;$

$\alpha = 0,01 x_k: x_3 < x_2 < x_4 < x_1; \xi_2(z)_{0,01}: 0,80 < 1,44 < 4,41 < 4,9,4;$

• за ступенем сумарного впливу $\Sigma[\xi_1(z) + \xi_2(z)]$ (лінійний + нелінійний впливи) за z_α

$\alpha = 0,05 x_k: x_2 < x_3 < x_4 < x_1; \Sigma_{0,05}: 2,01 < 2,26 < 3,65 < 4,0,2;$

$\alpha = 0,01 x_k: x_2 < x_3 < x_4 < x_1; \Sigma_{0,01}: 2,05 < 2,13 < 4,64 < 5,1,4;$

г) за критерієм Стьюдента t_α

• за ступенем лінійності $\xi_1(t)$ (лінійний вплив) за t_α

$\alpha = 0,05 x_k: x_1 \leq x_4 < x_2 < x_3; \xi_1(t)_{0,05}: 0,27 \leq 0,30 < 0,93 < 1,7,1;$

$\alpha = 0,01 x_k: x_1 \leq x_4 < x_2 < x_3; \xi_1(t)_{0,01}: 0,20 \leq 0,23 < 0,70 < 1,2,9;$

• за ступенем нелінійності $\xi_2(t)$ (нелінійний вплив) за t_α

$\alpha = 0,05 x_k: x_3 < x_2 < x_4 < x_1; \xi_2(t)_{0,05}: 0,61 < 1,09 < 3,35 < 3,7,5;$

$\alpha = 0,01 x_k: x_3 < x_2 < x_4 < x_1; \xi_2(t)_{0,01}: 0,80 < 1,44 < 4,41 < 4,9,4;$

• за ступенем сумарного впливу $\Sigma[\xi_1(t) + \xi_2(t)]$ (лінійний + нелінійний впливи) за t_α

$\alpha = 0,05 x_k: x_2 < x_3 < x_4 < x_1; \Sigma_{0,05}: 2,02 < 2,32 < 3,65 < 4,0,2;$

$\alpha = 0,01 x_k: x_2 < x_3 < x_4 < x_1; \Sigma_{0,01}: 2,09 \leq 2,14 < 4,64 < 5,1,4.$

4) на y_4 (бонітет):

а) за коефіцієнтом кореляції $|r_{ik}|$ (лінійний вплив)

$x_k: x_3 < x_1 < x_2 < x_4;$

$|r_{ik}|: 2,40\% < 10,04\% < 13,37\% < 28,56\%;$

б) за критичними коефіцієнтом кореляції $r_{кр}$.

• за ступенем лінійності $\xi_1(r)$ (лінійний вплив) за $r_{кр,\alpha}$

$\alpha = 0,05 x_k: x_3 < x_1 < x_2 < x_4; \xi_1(r)_{0,05}: 0,12 < 0,52 < 0,68 < 1,4,7;$

$\alpha = 0,01 x_k: x_3 < x_1 < x_2 < x_4; \xi_1(r)_{0,01}: 0,10 < 0,40 < 0,53 < 1,1,$

$\alpha = 0,01$
 $x_k: x_4 < x_2 < x_1 < x_3; \xi_2(t)_{0,01}: 0,85 < 1,93 < 2,59 < 10,95;$
 • за ступенем сумарного впливу $\Sigma[\xi_1(t) + \xi_2(t)]$ (лінійний + нелінійний вплив) за t_a
 $\alpha = 0,05$ $x_k: x_2 \leq x_4 < x_1 < x_3; \Sigma_{0,05}: 2,15 \leq 2,20 < 2,47 < 8,41;$
 $\alpha = 0,01$ $x_k: x_4 \leq x_2 < x_1 < x_3; \Sigma_{0,01}: 2,03 \leq 2,73 < 2,98 < 11,04.$

5) на y_5 (показна площа покриття):
 а) за коефіцієнтом кореляції $|r_{jk}|$ (лінійний вплив)
 $x_k: x_1 < x_3 < x_4 < x_2;$
 $|r_{jk}|: 2,72\% < 3,45\% < 6,63\% < 7,60\%;$

б) за критичними коефіцієнтом кореляції $r_{кр}$.
 • за ступенем лінійності $\xi_1(r)$ (лінійний вплив) за $r_{кр,\alpha}$
 $\alpha = 0,05$ $x_k: x_1 \leq x_3 < x_4 \leq x_2; \xi_1(r)_{0,05}: 0,14 \leq 0,18 < 0,34 \leq 0,39;$
 $\alpha = 0,01$ $x_k: x_1 \leq x_3 < x_4 \leq x_2; \xi_1(r)_{0,01}: 0,11 \leq 0,14 < 0,27 \leq 0,30;$

• за ступенем нелінійності $\xi_2(r)$ (нелінійний вплив) за $r_{кр,\alpha}$
 $\alpha = 0,05$ $x_k: x_2 < x_4 < x_3 < x_1; \xi_2(r)_{0,05}: 2,57 < 2,94 < 5,65 < 7,17;$
 $\alpha = 0,01$ $x_k: x_2 < x_4 < x_3 < x_1; \xi_2(r)_{0,01}: 3,29 < 3,77 < 7,25 < 9,19;$
 • за ступенем сумарного впливу $\Sigma[\xi_1(r) + \xi_2(r)]$ (лінійний + нелінійний вплив) за $r_{кр,\alpha}$
 $\alpha = 0,05$ $x_k: x_2 < x_4 < x_3 < x_1; \Sigma_{0,05}: 2,96 < 3,28 < 5,83 < 7,31;$
 $\alpha = 0,01$ $x_k: x_2 < x_4 < x_3 < x_1; \Sigma_{0,01}: 3,59 < 4,04 < 7,39 < 9,3;$

в) за функцією перетворення Фішера
 • за ступенем лінійності $\xi_1(z)$ (лінійний вплив) за z_a
 $\alpha = 0,05$ $x_k: x_1 \leq x_3 < x_4 \leq x_2; \xi_1(z)_{0,05}: 0,33 \leq 0,42 < 0,81 \leq 0,93;$

$\alpha = 0,01$ $x_k: x_1 \leq x_3 < x_4 \leq x_2; \xi_1(z)_{0,01}: 0,25 \leq 0,32 < 0,61 \leq 0,70;$
 • за ступенем нелінійності $\xi_2(z)$ (нелінійний вплив) за z_a
 $\alpha = 0,05$ $x_k: x_2 < x_4 < x_3 < x_1; \xi_2(z)_{0,05}: 1,08 < 1,24 < 2,38 < 3,01;$
 $\alpha = 0,01$ $x_k: x_2 < x_4 < x_3 < x_1; \xi_2(z)_{0,01}: 1,42 < 1,63 < 3,13 < 3,97;$

• за ступенем сумарного впливу $\Sigma[\xi_1(z) + \xi_2(z)]$ (лінійний + нелінійний вплив) за z_a
 $\alpha = 0,05$ $x_k: x_2 \leq x_4 < x_3 < x_1; \Sigma_{0,05}: 2,01 \leq 2,05 < 2,80 < 3,34;$
 $\alpha = 0,01$ $x_k: x_2 \leq x_4 < x_3 < x_1; \Sigma_{0,01}: 2,12 \leq 2,24 < 3,45 < 4,22;$
 г) за критерієм Ст'юдента t_a

• за ступенем лінійності $\xi_1(t)$ (лінійний вплив) за t_a
 $\alpha = 0,05$ $x_k: x_1 \leq x_3 < x_4 \leq x_2; \xi_1(t)_{0,05}: 0,33 \leq 0,42 < 0,81 \leq 0,93;$
 $\alpha = 0,01$ $x_k: x_1 \leq x_3 < x_4 \leq x_2; \xi_1(t)_{0,01}: 0,25 \leq 0,32 < 0,61 \leq 0,70;$

• за ступенем нелінійності $\xi_2(t)$ (нелінійний вплив) за t_a
 $\alpha = 0,05$ $x_k: x_2 \leq x_4 < x_3 < x_1; \xi_2(t)_{0,05}: 1,08 \leq 1,24 < 2,40 < 3,04;$
 $\alpha = 0,01$ $x_k: x_2 \leq x_4 < x_3 < x_1; \xi_2(t)_{0,01}: 1,43 \leq 1,64 < 3,17 < 4,02;$

• за ступенем сумарного впливу $\Sigma[\xi_1(t) + \xi_2(t)]$ (лінійний + нелінійний вплив) за t_a
 $\alpha = 0,05$ $x_k: x_2 \leq x_4 < x_3 < x_1; \Sigma_{0,05}: 2,01 \leq 2,05 < 2,82 < 3,37;$
 $\alpha = 0,01$ $x_k: x_2 \leq x_4 < x_3 < x_1; \Sigma_{0,01}: 2,13 \leq 2,25 < 3,49 < 4,27.$

б) на y_6 (повнота (щільність) покриття):
 а) за коефіцієнтом кореляції $|r_{jk}|$ (лінійний вплив)
 $x_k: x_2 \leq x_1 < x_4 < x_3;$

Таблиця 3

Матриця коефіцієнтів кореляції між значеннями функції відгуку $y_i \sim y_j$

$y_i \backslash y_j$	y_1	y_2	y_3	y_4	y_5	y_6	y_7	$\Sigma r_{ij} $	Ранг y_i
y_1	1	-0,2401	0,0578	0,3203	-0,0518	-0,1735	0,0716	1,9151	6
y_2	-0,2401	1	0,5157	-0,5837	0,1473	0,3799	0,2976	3,1643	1
y_3	0,0578	0,5157	1	-0,2706	0,1617	0,2466	0,6194	2,8718	3
y_4	0,3203	-0,5837	-0,2706	1	-0,3174	-0,3014	-0,1075	2,9009	2
y_5	-0,0518	0,1473	0,1617	-0,3174	1	0,1162	0,1004	1,8948	7
y_6	-0,1735	0,3799	0,2466	-0,3014	0,1162	1	-0,1471	2,3647	4
y_7	0,0716	0,2976	0,6194	-0,1075	0,1004	-0,1471	1	2,3436	5

Таблиця 4

Матриця коефіцієнтів кореляції між значеннями вхідних факторів $x_k \sim x_m$

$x_k \backslash x_m$	x_1	x_2	x_3	x_4	$\sum_{k,m=1}^{n=4} r_{km} $	Ранг x_k
x_1	1	0,0756	-0,0270	-0,0207	1,1233	4
x_2	0,0756	1	0,1473	-0,0387	1,2616	2
x_3	-0,0270	0,1473	1	-0,1428	1,3171	1
x_4	-0,0207	-0,0387	-0,1428	1	1,2022	3

Таблиця 5
 Матриця ступенів нелінійності кореляційних зв'язків $[\xi_2(r)]$, визначених за розрахованими та критичними коефіцієнтами кореляції (чисельник – для рівня значущості $\alpha = 0,05$, знаменник – $\alpha = 0,01$)

$\xi_j \backslash \xi_i$	$\xi(r)_1$	$\xi(r)_2$	$\xi(r)_3$	$\xi(r)_4$	$\xi(r)_5$	$\xi(r)_6$	$\xi(r)_7$	$\Sigma \xi_2(r) $	Θ
$\xi(r)_1$	1	0,8122	3,3737	0,6088	3,7645	1,1239	2,7235	13,4066	1
$\xi(r)_2$	0,8122	1	0,3781	0,3341	1,3238	0,5133	0,6552	5,0167	7
$\xi(r)_3$	3,3737	0,3781	1	0,7206	1,2059	0,7908	0,3148	7,7839	4
$\xi(r)_4$	0,6088	0,3341	0,7206	1	0,6144	0,6470	1,8140	5,7389	6
$\xi(r)_5$	3,7645	1,3238	1,2059	0,6144	1	1,6781	1,9422	11,5289	2
$\xi(r)_6$	1,1239	0,5133	0,7908	0,6470	1,6781	1	1,3256	7,0787	5
$\xi(r)_7$	2,7235	0,6552	0,3148	1,8140	1,9422	1,3256	1	9,7753	3

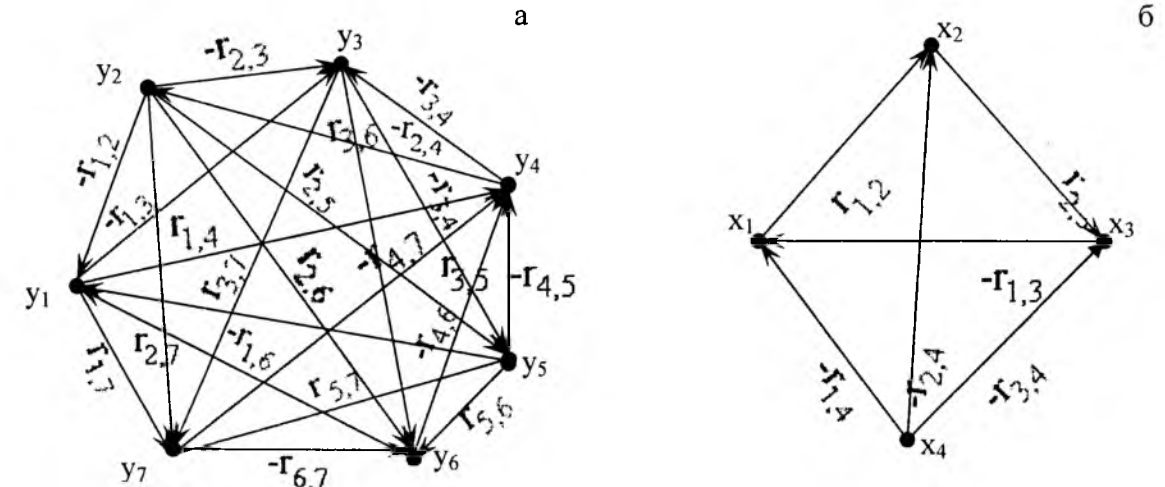


Рис. 2. Граф кореляційних зв'язків між $y_i \sim y_j$ (а) та $x_k \sim x_m$ (б)

$|r_{jk}|: 4,55\% \leq 6,27\% < 12,27\% < 21,9\%;$
 б) за критичними коефіцієнтом кореляції $r_{кр}$.
 • за ступенем лінійності $\xi_1(r)$ (лінійний вплив) за $r_{кр,\alpha}$
 $\alpha = 0,05$ $x_k: x_2 < x_1 < x_4 < x_3; \xi_1(r)_{0,05}: 0,23 < 0,32 < 0,63 < 1,12;$
 $\alpha = 0,01$ $x_k: x_2 < x_1 < x_4 < x_3; \xi_1(r)_{0,01}: 0,18 < 0,25 < 0,49 < 0,88;$
 • за ступенем нелінійності $\xi_2(r)$ (нелінійний вплив) за $r_{кр,\alpha}$
 $\alpha = 0,05$ $x_k: x_3 < x_4 < x_1 < x_2; \xi_2(r)_{0,05}: 0,89 < 1,59 < 3,11 < 4,29;$
 $\alpha = 0,01$ $x_k: x_3 < x_4 < x_1 < x_2; \xi_2(r)_{0,01}: 1,14 < 2,04 < 3,99 < 5,50;$
 • за ступенем сумарного впливу $\Sigma[\xi_1(r) + \xi_2(r)]$ (лінійний + нелінійний вплив) за $r_{кр,\alpha}$
 $\alpha = 0,05$ $x_k: x_3 < x_4 < x_1 < x_2; \Sigma_{0,05}: 2,01 < 2,22 < 3,43 < 4,52;$
 $\alpha = 0,01$ $x_k: x_3 < x_4 < x_1 < x_2; \Sigma_{0,01}: 2,02 < 2,53 < 4,24 < 5,68;$
 в) за функцією перетворення Фішера
 • за ступенем лінійності $\xi_1(z)$ (лінійний вплив) за z_a
 $\alpha = 0,05$ $x_k: x_2 < x_1 < x_4 < x_3; \xi_1(z)_{0,05}: 0,56 < 0,76 < 1,50 < 2,71;$
 $\alpha = 0,01$ $x_k: x_2 < x_1 < x_4 < x_3; \xi_1(z)_{0,01}: 0,42 < 0,58 < 1,14 < 2,06;$
 • за ступенем нелінійності $\xi_2(z)$ (нелінійний вплив) за z_a
 $\alpha = 0,05$ $x_k: x_3 < x_4 < x_1 < x_2; \xi_2(z)_{0,05}: 0,37 < 0,67 < 1,31 < 1,80;$
 $\alpha = 0,01$ $x_k: x_3 < x_4 < x_1 < x_2; \xi_2(z)_{0,01}: 0,49 < 0,88 < 1,72 < 2,37;$
 • за ступенем сумарного впливу $\Sigma[\xi_1(z) + \xi_2(z)]$ (лінійний + нелінійний вплив) за z_a
 $\alpha = 0,05$ $x_k: x_1 \leq x_4 < x_2 < x_3; \Sigma_{0,05}: 2,07 \leq 2,17 < 2,36 < 3,08;$
 $\alpha = 0,01$ $x_k: x_4 < x_1 < x_3 < x_2; \Sigma_{0,01}: 2,02 < 2,30 < 2,55 < 2,79;$

Таблиця 6

Матриця ступенів лінійності $[\xi_1(r)]$ та суми ступенів лінійності та нелінійності $\Sigma[\xi_1(r) + \xi_2(r)]$ кореляційних зв'язків, визначених за розрахованими та критичними коефіцієнтами кореляції (чисельник – для рівня значущості $\alpha = 0,05$, знаменник – $\alpha = 0,01$)

ξ_i	$\xi(r)_1$	$\xi(r)_2$	$\xi(r)_3$	$\xi(r)_4$	$\xi(r)_5$	$\xi(r)_6$	$\xi(r)_7$	$\Sigma \xi_1(r) $	Θ	$\Sigma[\xi_1(r)+\xi_2(r)]$	Θ
$\xi(r)_1$	1	1,2313	0,2964	1,6426	0,2656	0,8897	0,3672	5,6928	6	19,0994	1
	1	0,9604	0,2312	1,2812	0,2072	0,6940	0,2864	4,6604	6	21,5662	1
$\xi(r)_2$	1,2313	1	2,6446	2,9933	0,7554	1,9482	1,5262	12,0990	1	17,5662	5
	0,9604	1	2,0628	2,3348	0,5892	1,5196	1,1904	9,6572	1	15,8069	5
$\xi(r)_3$	0,2964	2,6446	1	1,3877	0,8292	1,2646	3,1764	10,5989	3	18,3828	2
	0,2312	2,0628	1	1,0824	0,6468	0,9864	2,4776	8,4872	3	18,1847	4
$\xi(r)_4$	1,6426	2,9933	1,3877	1	1,6277	1,5456	0,5513	10,7482	2	16,4871	6
	1,2812	2,3348	1,0824	1	1,2696	1,2056	0,4300	8,6036	2	15,6726	6
$\xi(r)_5$	0,2656	0,7554	0,8292	1,6277	1	0,5959	0,5149	5,5887	7	17,1176	4
	0,2072	0,5892	0,6468	1,2696	1	0,4648	0,4016	4,5792	7	19,0780	2
$\xi(r)_6$	0,8897	1,9482	1,2646	1,5456	0,5959	1	0,7544	7,9984	4	15,0771	7
	0,6940	1,5196	0,9864	1,2056	0,4648	1	0,5884	6,4588	4	15,2456	7
$\xi(r)_7$	0,3672	1,5262	3,1764	0,5513	0,5149	0,7544	1	7,8904	5	17,6657	3
	0,2864	1,1904	2,4776	0,4300	0,4016	0,5884	1	6,3744	5	18,6248	3

Таблиця 7

Матриця ступенів нелінійності кореляційних зв'язків $[\xi_2(z)]$, визначених за функцією перетворення Фішера (чисельник – для рівня значущості $\alpha = 0,05$, знаменник – $\alpha = 0,01$)

ξ_i	$\xi(z)_1$	$\xi(z)_2$	$\xi(z)_3$	$\xi(z)_4$	$\xi(z)_5$	$\xi(z)_6$	$\xi(z)_7$	$\Sigma \xi_2(z) $	Θ
$\xi(z)_1$	1	0,6309	2,6972	0,5964	1,5800	0,4678	1,1437	8,1160	1
	1	0,8301	3,5519	0,7849	2,0809	0,6161	1,5063	10,3702	1
$\xi(z)_2$	0,6309	1	0,2733	0,2964	1,0418	0,3864	0,5034	4,1322	7
	0,8301	1	0,3599	0,3901	1,3709	0,5084	0,6624	5,1218	7
$\xi(z)_3$	2,6972	0,2733	1	0,7135	0,9559	0,6191	0,2153	6,4743	3
	3,5519	0,3599	1	0,9391	1,2587	0,8153	0,2836	8,2085	3
$\xi(z)_4$	0,5964	0,2964	0,7135	1	0,6022	0,6365	1,8350	5,6800	5
	0,7849	0,3901	0,9391	1	0,7926	0,8377	2,4152	7,1596	5
$\xi(z)_5$	1,5800	1,0418	0,9559	0,6022	1	0,7027	0,8143	6,6969	2
	2,0809	1,3709	1,2587	0,7926	1	0,9255	1,0725	8,5011	5
$\xi(z)_6$	0,4678	0,3864	0,6191	0,6365	0,7027	1	0,5537	4,3662	6
	0,6161	0,5084	0,8153	0,8377	0,9255	1	0,7292	5,4322	6
$\xi(z)_7$	1,1437	0,5034	0,2153	1,8350	0,8143	0,5537	1	6,0654	4
	1,5063	0,6624	0,2836	2,4152	1,0725	0,7292	1	7,6692	4

Таблиця 8

Матриця ступенів лінійності $[\xi_1(z)]$ та суми ступенів лінійності та нелінійності $\Sigma[\xi_1(z) + \xi_2(z)]$ кореляційних зв'язків, визначених за функцією перетворення Фішера (чисельник – для рівня значущості $\alpha = 0,05$, знаменник – $\alpha = 0,01$)

ξ_i	$\xi(z)_1$	$\xi(z)_2$	$\xi(z)_3$	$\xi(z)_4$	$\xi(z)_5$	$\xi(z)_6$	$\xi(z)_7$	$\Sigma \xi_1(z) $	Θ	$\Sigma[\xi_1(z)+\xi_2(z)]$	Θ
$\xi(z)_1$	1	1,5851	0,3708	1,6768	0,6329	2,1378	0,8744	8,2778	6	16,3938	6
	1	1,2046	0,2815	1,2740	0,4806	1,6232	0,6639	6,5278	6	16,8980	3
$\xi(z)_2$	1,5851	1	3,6594	3,3742	0,9599	2,5884	1,9864	15,1534	1	19,2856	2
	1,2046	1	2,7789	2,5637	0,7295	1,9670	1,5096	11,7533	1	16,8751	4
$\xi(z)_3$	0,3708	3,6594	1	1,4015	1,0462	1,6151	4,6440	13,7370	2	20,2113	1
	0,2815	2,7789	1	1,0649	0,7945	1,2265	3,5266	10,6729	2	18,8814	1
$\xi(z)_4$	1,6768	3,3742	1,4015	1	1,6606	1,5712	0,5450	11,2293	5	16,9093	4
	1,2740	2,5637	1,0649	1	1,2617	1,1938	0,4141	8,7722	5	15,9318	5
$\xi(z)_5$	0,6329	0,9599	1,0462	1,6606	1	1,4232	1,2281	7,9509	7	14,6478	7
	0,4806	0,7295	0,7945	1,2617	1	1,0806	0,9324	6,2793	7	14,7804	7
$\xi(z)_6$	2,1378	2,5884	1,6151	1,5712	1,4232	1	1,8061	12,1418	3	16,5080	5
	1,6232	1,9670	1,2265	1,1938	1,0806	1	1,3713	9,4624	3	14,8946	6
$\xi(z)_7$	0,8744	1,9864	4,6440	0,5450	1,2281	1,8061	1	12,0840	4	18,1494	3
	0,6639	1,5096	3,5266	0,4141	0,9324	1,3713	1	9,4179	4	17,0871	2

Таблиця 9

Матриця ступенів нелінійності кореляційних зв'язків $[\xi_2(t)]$, визначених за розрахованими та критичними критеріями Стьюдента (чисельник – для рівня значущості $\alpha = 0,05$, знаменник – $\alpha = 0,01$)

ξ_i	$\xi(t)_1$	$\xi(t)_2$	$\xi(t)_3$	$\xi(t)_4$	$\xi(t)_5$	$\xi(t)_6$	$\xi(t)_7$	$\Sigma \xi_2(t) $	Θ
$\xi(t)_1$	1	0,6106	2,7090	0,5575	1,5925	0,4628	1,1503	8,0827	1
	1	0,8070	3,5805	0,7369	2,1049	0,6117	1,5204	10,3614	1
$\xi(t)_2$	0,6106	1	0,2235	0,2248	1,0332	0,3504	0,4764	3,9189	7
	0,8070	1	0,2954	0,2971	1,3656	0,4631	0,6297	4,8579	7
$\xi(t)_3$	2,7090	0,2235	1	0,6815	0,9457	0,5980	0,1563	6,3140	3
	3,5805	0,2954	1	0,9008	1,2499	0,7904	0,2065	8,0235	3
$\xi(t)_4$	0,5575	0,2248	0,6815	1	0,5638	0,6003	1,8298	5,4577	5
	0,7369	0,2971	0,9008	1	0,7452	0,7934	2,4185	6,8919	5
$\xi(t)_5$	1,5925	1,0332	0,9457	0,5638	1	0,7029	0,8163	6,6544	2
	2,1049	1,3656	1,2499	0,7452	1	0,9290	1,0789	8,4735	2
$\xi(t)_6$	0,4628	0,3504	0,5980	0,6003	0,7029	1	0,5506	4,2650	6
	0,6117	0,4631	0,7904	0,7934	0,9290	1	0,7278	5,3154	6
$\xi(t)_7$	1,1503	0,4764	0,1563	1,8298	0,8163	0,5506	1	5,9797	4
	1,5204	0,6297	0,2065	2,4185	1,0789	0,7278	1	7,5818	4

г) за критерієм Стьюдента t_α

• за ступенем лінійності $\xi_1(t)$ (лінійний вплив) за t_α
 $\alpha = 0,05$ x_k : $x_2 \leq x_1 < x_4 < x_3$; $\xi_1(t)_{0,05}$: $0,55 \leq$
 $\leq 0,76 < 1,50 < 2,78$;

$\alpha = 0,01$ x_k : $x_2 \leq x_1 < x_4 < x_3$; $\xi_1(t)_{0,01}$: $0,42 \leq 0,58 < 1,14 <$
 $< 2,10$;

• за ступенем нелінійності $\xi_2(t)$ (нелінійний вплив) за t_α

$\alpha = 0,05$ x_k : $x_3 < x_4 < x_1 < x_2$; $\xi_2(t)_{0,05}$: $0,36 < 0,67 < 1,32 <$
 $< 1,82$;

$\alpha = 0,01$ x_k : $x_3 < x_4 < x_1 < x_2$; $\xi_2(t)_{0,01}$: $0,48 < 0,88 <$
 $< 1,74 < 2,40$;

• за ступенем сумарного впливу $\Sigma[\xi_1(t) + \xi_2(t)]$ (лінійний + нелінійний вплив) за t_α

$\alpha = 0,05$ x_k : $x_4 < x_1 \leq x_2 < x_3$; $\Sigma_{0,05}$: $1,17 < 2,08 \leq 2,37 <$
 $< 3,14$;

$\alpha = 0,01$ x_k : $x_4 < x_1 \leq x_3 \leq x_2$; $\Sigma_{0,01}$: $2,02 < 2,32 \leq 2,58 \leq$
 $\leq 2,82$;

7) на u_7 (вік мікронерівностей покриття):

а) за коефіцієнтом кореляції $|\Gamma_{jk}|$ (лінійний вплив)

x_k : $x_1 \leq x_4 \leq x_2 < x_3$;

$|\Gamma_{jk}|$: $5,26\% \leq 6,49\% \leq 7,06\% \ll 19,58\%$;

б) за критичними коефіцієнтами кореляції $\Gamma_{кр}$.

• за ступенем лінійності $\xi_1(r)$ (лінійний вплив) за

$\Gamma_{кр,\alpha}$

$\alpha = 0,05$ x_k : $x_1 \leq x_4 \leq x_2 < x_3$; $\xi_1(t)_{0,05}$: $0,27 \leq 0,33 \leq 0,36 < 1,004$;
 $\alpha = 0,01$ x_k : $x_1 \leq x_4 \leq x_2 < x_3$; $\xi_1(t)_{0,01}$: $0,21 \leq 0,26 \leq 0,28 < 0,78$;

• за ступенем нелінійності $\xi_2(t)$ (нелінійний вплив) за $\Gamma_{кр.а}$
 $\alpha = 0,05$ x_k : $x_3 < x_2 < x_4 < x_1$; $\xi_2(t)_{0,05}$: $0,996 < 2,76 < 3,00 < 3,71$;
 $\alpha = 0,01$ x_k : $x_3 < x_2 < x_4 < x_1$; $\xi_2(t)_{0,01}$: $1,28 < 3,54 < 3,85 < 4,75$;

• за ступенем сумарного впливу $\Sigma[\xi_1(t) + \xi_2(t)]$ (лінійний + нелінійний вплив) за $\Gamma_{кр.а}$
 $\alpha = 0,05$ x_k : $x_3 < x_2 < x_4 < x_1$; $\Sigma_{0,05}$: $2,0 < 3,12 < 3,33 < 3,98$;
 $\alpha = 0,01$ x_k : $x_3 < x_2 < x_4 < x_1$; $\Sigma_{0,01}$: $2,06 < 3,82 < 4,11 < 4,96$;

в) за функцією перетворення Фішера

• за ступенем лінійності $\xi_1(z)$ (лінійний вплив) за Z_a
 $\alpha = 0,05$ x_k : $x_1 \leq x_4 \leq x_2 < x_3$; $\xi_1(z)_{0,05}$: $0,64 \leq 0,79 \leq 0,86 < 2,42$;
 $\alpha = 0,01$ x_k : $x_1 \leq x_4 \leq x_2 < x_3$; $\xi_1(z)_{0,01}$: $0,49 \leq 0,60 \leq 0,65 < 1,84$;

• за ступенем нелінійності $\xi_2(z)$ (нелінійний вплив) за Z_a
 $\alpha = 0,05$ x_k : $x_3 < x_2 < x_4 < x_1$; $\xi_2(z)_{0,05}$: $0,41 < 1,16 \leq 1,26 < 1,56$;
 $\alpha = 0,01$ x_k : $x_3 < x_2 < x_4 < x_1$; $\xi_2(z)_{0,01}$: $0,54 < 1,53 \leq 1,66 < 2,05$;

• за ступенем сумарного впливу $\Sigma[\xi_1(z) + \xi_2(z)]$ (лінійний + нелінійний вплив) за Z_a
 $\alpha = 0,05$ x_k : $x_2 \leq x_4 < x_1 < x_3$; $\Sigma_{0,05}$: $2,02 \leq 2,05 < 2,20 < 2,83$;
 $\alpha = 0,01$ x_k : $x_2 \leq x_4 < x_1 < x_3$; $\Sigma_{0,01}$: $2,18 \leq 2,26 < 2,38 < 2,54$;

г) за критерієм Стьюдента t_a

• за ступенем лінійності $\xi_1(t)$ (лінійний вплив) за t_a
 $\alpha = 0,05$ x_k : $x_1 \leq x_4 \leq x_2 < x_3$; $\xi_1(t)_{0,05}$: $0,64 \leq 0,79 \leq 0,86 < 2,46$;
 $\alpha = 0,01$ x_k : $x_1 \leq x_4 \leq x_2 < x_3$; $\xi_1(t)_{0,01}$: $0,48 \leq 0,60 < 0,65 < 1,86$;

• за ступенем нелінійності $\xi_2(t)$ (нелінійний вплив) за t_a

$\alpha = 0,05$ x_k : $x_3 < x_2 \leq x_4 < x_1$; $\xi_2(t)_{0,05}$: $0,41 < 1,17 \leq 1,27 < 1,57$;
 $\alpha = 0,01$ x_k : $x_3 < x_2 < x_4 < x_1$; $\xi_2(t)_{0,01}$: $0,54 < 1,54 \leq 1,68 < 2,07$;

• за ступенем сумарного впливу $\Sigma[\xi_1(t) + \xi_2(t)]$ (лінійний + нелінійний вплив) за t_a
 $\alpha = 0,05$ x_k : $x_2 < x_4 \leq x_1 < x_3$; $\Sigma_{0,05}$: $0,85 < 2,06 \leq 2,21 < 2,87$;
 $\alpha = 0,01$ x_k : $x_2 < x_4 \leq x_1 < x_3$; $\Sigma_{0,01}$: $2,19 < 2,28 \leq 2,40 \leq 2,55$.

Рівняння ліній регресії за значущими коефіцієнтами кореляції між $y_i \sim x_k$ мають такий вигляд:

$$\begin{aligned} y_1 &= -4,6217 + 0,0106x_3; y_1 = 21,2475 - 5,6689x_4; \\ y_2 &= 21,9659 - 0,1045x_2; y_2 = 12,0026 + 3,3370x_4; \\ y_3 &= 48,5213 - 0,0145x_3; y_4 = 5,1526 - 0,5475x_4; \\ y_6 &= 0,8059 - 0,0002x_3; y_6 = 0,5183 + 0,0282x_4; \\ y_7 &= 46,3847 + 0,0572x_3. \end{aligned}$$

Рівняння ліній регресії за значущими коефіцієнтами кореляції між $x_k \sim x_m$ та $y_i \sim y_j$ мають такий вигляд:

$$\begin{aligned} x_2 &= 17,5011 + 0,0074x_3; x_3 = 1392,76 - 41,3049x_4; \\ y_1 &= 22,0036 - 0,6725y_2; y_1 = 8,5786 + 4,4482y_4; \\ y_1 &= 20,7525 - 20,0721y_6; y_2 = 10,4621 + 0,293y_3; \\ y_2 &= 30,6615 - 2,895y_4; y_2 = 10,0505 + 15,6932y_6; \\ y_2 &= 15,0785 + 0,0335y_7; y_3 = 38,9898 - 2,362y_4; \\ y_3 &= 28,6496 + 0,1319y_5; y_3 = 19,2072 + 17,9313y_6; \\ y_3 &= 14,7414 + 0,1227y_7; y_4 = 4,1928 - 0,0297y_5; \\ y_4 &= 5,4358 - 2,5107y_6; y_5 = 1,0744 + 10,3617y_6; \\ y_5 &= 4,1206 + 0,0244y_7; y_6 = 0,627 - 0,0004y_7. \end{aligned}$$

2.3. Визначення «лідерів» і «автсайдерів» функцій відгуку та вхідних факторів

1. За коефіцієнтом кореляції (лінійний вплив). При визначенні найбільш показної функції відгуку y_i та найбільш показного вхідного фактора x_k за коефіцієнтами кореляції використали теорію графів [23, 24], розглядаючи матриці суміжності графів (табл. 3, 4), у яких двом суміжним вершинам (рис.2) приписані значення, що дорівнюють величинам відповідних коефіцієнтів кореляції (табл. 2).

Таблиця 10

Матриця ступенів лінійності $\xi_1(t)$ та суми ступенів лінійності та нелінійності $\Sigma[\xi_1(t) + \xi_2(t)]$ кореляційних зв'язків, визначених за розрахунковими та критичними критеріями Стьюдента (чисельник – для рівня значущості $\alpha = 0,05$, знаменник – $\alpha = 0,01$)

ξ_i \ ξ_j	$\xi(t)_1$	$\xi(t)_2$	$\xi(t)_3$	$\xi(t)_4$	$\xi(t)_5$	$\xi(t)_6$	$\xi(t)_7$	$\Sigma[\xi_1(t)]$	Θ	$\Sigma[\xi_1(t) + \xi_2(t)]$	Θ
$\xi(t)_1$	1	1,6378	0,3691	1,7936	0,6279	2,1608	0,8693	8,4585	6	16,5412	6
$\xi(t)_2$	1	1,2392	0,2793	1,3570	0,4751	1,6348	0,6577	6,6431	6	17,0045	4
$\xi(t)_3$	1,6378	1	4,4741	4,4490	0,9679	2,8540	2,0989	17,4817	1	21,4006	2
$\xi(t)_4$	1,2392	1	3,3851	3,3661	0,7323	2,1593	1,5880	13,4700	1	18,3279	3
$\xi(t)_5$	0,3691	4,4741	1	1,4673	1,0574	1,6722	6,4001	16,4402	2	22,7542	1
$\xi(t)_6$	0,2793	3,3851	1	1,1101	0,8000	1,2652	4,8422	12,6819	2	20,7054	1
$\xi(t)_7$	1,7936	4,4490	1,4673	1	1,7737	1,6659	0,5465	12,6960	4	17,1537	4
$\xi(t)_8$	1,3570	3,3661	1,1101	1	1,3420	1,2604	0,4135	9,8491	4	16,7410	5
$\xi(t)_9$	0,6279	0,9679	1,0574	1,7737	1	1,4228	1,2251	8,0748	7	14,7292	7
$\xi(t)_{10}$	0,4751	0,7323	0,8000	1,3420	1	1,0765	0,9269	6,3528	7	14,8263	7
$\xi(t)_{11}$	2,1608	2,8540	1,6722	1,6659	1,4228	1	1,8161	12,5918	5	16,8568	5

	1,6348	2,1593	1,2652	1,2604	1,0765	1	1,3741	9,7703	5	15,0857	6
$\xi(t)_7$	0,8693	2,0989	6,4001	0,5465	1,2251	1,8161	1	13,9560	3	19,9357	3
	0,6577	1,5880	4,8422	0,4135	0,9269	1,3741	1	10,8024	3	18,3849	2

За процедурою [8] при виборі найбільш показних y_i та x_k із груп y_1, \dots, y_7 та x_1, \dots, x_4 давали

оцінку сумарної сили лінійного впливу $\sum_{i,j=1}^{n=7} |r_{ij}|$ та

$\sum_{k,m=1}^{n=4} |r_{km}|$ кожного y_i та x_k з відповідної групи y (або x) на решту y_j та x_m за теорією графів [23, 24], поставивши у відповідність сумі, що міститься в рядку,

ранг Θ (табл. 3, 4). У табл. 3 і 4: $|r_{ij}| = |r_{ji}|$, $|r_{km}| = |r_{mk}|$. Ці результати дозволили виявити мажорантні ряди за зростаючою сумарною силою зв'язку (сума елементів матриць табл. 3 і 4) та виявити «лідерів» і «автсайдерів» за коефіцієнтами кореляції (табл. 2):

• за функцією відгуку $y_5 \leq y_1 < y_7 \leq y_6 < y_3 \leq y_4 < y_2$; (7)

$\Sigma |r_{ij}|: 1,89 \leq 1,92 < 2,34 \leq 2,36 < 2,87 \leq 2,903,16$;

• за вхідними факторами $x_1 < x_4 < x_2 < x_3$. (8)

$\Sigma |r_{ij}|: 1,12 < 1,20 < 1,26 < 1,32$.

2. За ступенями лінійності, нелінійності або сумою ступенів лінійності та нелінійності.

При визначенні найбільш показної функції відгуку y_i використали теорію графів [23, 24], розглядаючи матриці суміжності графів (аналогія рис. 2), яких двом суміжним вершинам відповідних ступенів рівності $\xi_1(t)$, $\xi_1(z)$, $\xi_1(t)$, ступенів нерівності $\xi_2(t)$, $\xi_2(z)$, $\xi_2(t)$ або суми ступенів рівності та нерівності $\Sigma[\xi_1(t) + \xi_2(t)]$, $\Sigma[\xi_1(z) + \xi_2(z)]$, $\Sigma[\xi_1(t) + \xi_2(t)]$ кореляційних зв'язків.

2.1. За критичним значенням коефіцієнта кореляції. За процедурою [8] при виборі найбільш показних функцій відгуку y_i із груп y_1, \dots, y_7 давали оцінку: сумарної сили нелінійного впливу $\sum_{i,j=1}^{n=7} |\xi_2(r_{ij})|$ (табл. 5); сумарної сили лінійного впливу $\sum_{i,j=1}^{n=7} |\xi_1(r_{ij})|$ (табл.6); сумарної сили сумісного лінійного та нелінійного впливу $\sum_{i,j=1}^{n=7} [\xi_1(r_{ij}) + \xi_2(r_{ij})]$ (табл. 6) кожного y_i з відповідної групи y на решту y_j за теорією графів [23, 24]. У табл. 5, 6 $\xi_2(r_{ij}) = \xi_2(r_{ji})$, $\xi_1(r_{ij}) = \xi_1(r_{ji})$, $[\xi_1(r_{ij}) + \xi_2(r_{ij})] = [\xi_1(r_{ji}) + \xi_2(r_{ji})]$. Ці результати (табл. 5, 6) дозволили виявити мажорантні ряди за зростаючою сумарною силою зв'язку $y_i \sim y_j$ (сума елементів матриць табл. 5 і 6) та виявити «лідерів» та «автсайдерів» за:

а) ступенями нелінійності $\xi_2(t)$

$\alpha = 0,05$; $\alpha = 0,01$ $y_2 < y_4 < y_6 < y_3 < y_7 < y_5 < y_1$; (9)

у ряді (9) $\Sigma \xi_2(t)$ змінюється від 5,017 до 13,407

б) ступенями лінійності $\xi_1(t)$

$\alpha = 0,05$; $\alpha = 0,01$ $y_5 \leq y_1 < y_7 \leq y_6 < y_3 < y_4 < y_2$; (10)

у ряді (10) $\Sigma \xi_1(t)$ змінюється від 5,589 до 12,099

$(\alpha = 0,05)$ та від 4,579 до 9,657 ($\alpha = 0,01$) (табл. 6);

в) сумою ступенів лінійності та нелінійності $\Sigma[\xi_1(t) + \xi_2(t)]$

$\alpha = 0,05$ $y_6 < y_4 < y_2 \leq y_5 < y_7 \leq y_3 < y_1$; (11)

$\alpha = 0,01$ $y_6 < y_4 < y_2 < y_3 < y_7 < y_5 < y_1$; (12)

у рядках (11), (12) $\Sigma [\xi_1(t) + \xi_2(t)]$ змінюється від 15,077 до 19,099 ($\alpha = 0,05$) та від 15,246 до 21,566 ($\alpha = 0,01$) (табл. 6).

2.2. За функцією перетворення Фішера z. За процедурою [8] при виборі найбільш показних функцій відгуку y_i із груп y_1, \dots, y_7 давали оцінку: сумарної сили нелінійного впливу $\sum_{i,j=1}^{n=7} |\xi_2(z_{ij})|$ (табл. 7); сумарної сили лінійного впливу $\sum_{i,j=1}^{n=7} |\xi_1(z_{ij})|$ (табл. 8); сумарної сили сумісного лінійного та нелінійного впливу $\sum_{i,j=1}^{n=7} [\xi_1(z_{ij}) + \xi_2(z_{ij})]$ (табл. 8) кожного y_i з відповідної групи y на решту y_j за теорією графів [23, 24]. У табл. 7, 8 $\xi_2(z_{ij}) = \xi_2(z_{ji})$, $\xi_1(z_{ij}) = \xi_1(z_{ji})$, $[\xi_1(z_{ij}) + \xi_2(z_{ij})] = [\xi_1(z_{ji}) + \xi_2(z_{ji})]$. Ці результати (табл. 7, 8) дозволили виявити мажорантні ряди за зростаючою сумарною силою зв'язку $y_i \sim y_j$ (сума елементів матриць табл. 7 і 8) та виявити «лідерів» та «автсайдерів» за:

а) ступенями нелінійності $\xi_2(z)$

$\alpha = 0,05$; $\alpha = 0,01$ $y_2 < y_6 < y_4 < y_7 < y_3 < y_5 < y_1$; (13)

у ряді (13) $\xi_2(z)$ змінюється від 4,132 до 8,116 ($\alpha = 0,05$) та від 5,122 до 10,370 ($\alpha = 0,01$) (табл. 7);

б) ступенями лінійності $\xi_1(z)$

$\alpha = 0,05$; $\alpha = 0,01$ $y_5 < y_1 < y_4 < y_7 \leq y_6 < y_3 < y_2$; (14)

у ряді (14) $\xi_1(z)$ змінюється від 7,951 до 15,153 ($\alpha = 0,05$) та від 6,279 до 11,753 ($\alpha = 0,01$) (табл. 8);

в) сумою ступенів лінійності та нелінійності $\Sigma[\xi_1(z) + \xi_2(z)]$

$\alpha = 0,05$ $y_5 < y_1 \leq y_6 < y_4 < y_7 \leq y_2 < y_3$; (15)

$\alpha = 0,01$ $y_5 \leq y_6 < y_4 < y_2 < y_1 < y_7 < y_3$; (16)

у рядках (15), (16) $\Sigma [\xi_1(z) + \xi_2(z)]$ змінюється від 14,648 до 20,211 ($\alpha = 0,05$) та від 14,780 до 18,881 ($\alpha = 0,01$) (табл. 8).

2.3. За критерієм Стьюдента t. За процедурою [15] при виборі найбільш показних функцій відгуку y_i із груп y_1, \dots, y_7 давали оцінку: сумарної сили нелінійного впливу $\sum_{i,j=1}^{n=7} |\xi_2(t_{ij})|$ (табл. 9); сумарної сили лінійного впливу $\sum_{i,j=1}^{n=7} |\xi_1(t_{ij})|$ (табл. 10); сумарної сили сумісного лінійного та нелінійного впливу $\sum_{i,j=1}^{n=7} [\xi_1(t_{ij}) + \xi_2(t_{ij})]$ (табл. 10);

а) ступенями нелінійності $\xi_2(t)$

$\alpha = 0,05$; $\alpha = 0,01$ $y_2 < y_4 < y_6 < y_3 < y_7 < y_5 < y_1$; (9)

у ряді (9) $\Sigma \xi_2(t)$ змінюється від 5,017 до 13,407

($\alpha = 0,05$) та від 6,150 до 16,906 ($\alpha = 0,01$) (табл. 5);

б) ступенями лінійності $\xi_1(t)$

$\alpha = 0,05$; $\alpha = 0,01$ $y_5 \leq y_1 < y_7 \leq y_6 < y_3 \leq y_4 < y_2$; (10)

у ряді (10) $\Sigma \xi_1(t)$ змінюється від 5,589 до 12,099 ($\alpha = 0,05$) та від 4,579 до 9,657 ($\alpha = 0,01$) (табл. 6);

в) сумою ступенів лінійності та нелінійності $\Sigma[\xi_1(t) + \xi_2(t)]$

$\alpha = 0,05$ $y_6 < y_4 < y_2 \leq y_5 < y_7 \leq y_3 < y_1$; (11)

$\alpha = 0,01$ $y_6 < y_4 < y_2 < y_3 < y_7 < y_5 < y_1$; (12)

у рядках (11), (12) $\Sigma [\xi_1(t) + \xi_2(t)]$ змінюється від 15,077 до 19,099 ($\alpha = 0,05$) та від 15,246 до 21,566 ($\alpha = 0,01$) (табл. 6).

2.2. За функцією перетворення Фішера z. За процедурою [8] при виборі найбільш показних функцій відгуку y_i із груп y_1, \dots, y_7 давали оцінку: сумарної сили нелінійного впливу $\sum_{i,j=1}^{n=7} |\xi_2(z_{ij})|$ (табл. 7); сумарної сили лінійного впливу $\sum_{i,j=1}^{n=7} |\xi_1(z_{ij})|$ (табл. 8); сумарної сили сумісного лінійного та нелінійного впливу $\sum_{i,j=1}^{n=7} [\xi_1(z_{ij}) + \xi_2(z_{ij})]$ (табл. 8) кожного y_i з відповідної групи y на решту y_j за теорією графів [23, 24]. У табл. 7, 8 $\xi_2(z_{ij}) = \xi_2(z_{ji})$, $\xi_1(z_{ij}) = \xi_1(z_{ji})$, $[\xi_1(z_{ij}) + \xi_2(z_{ij})] = [\xi_1(z_{ji}) + \xi_2(z_{ji})]$. Ці результати (табл. 7, 8) дозволили виявити мажорантні ряди за зростаючою сумарною силою зв'язку $y_i \sim y_j$ (сума елементів матриць табл. 7 і 8) та виявити «лідерів» та «автсайдерів» за:

а) ступенями нелінійності $\xi_2(z)$

$\alpha = 0,05$

впливу $\sum_{i,j=1}^{n=7} [\xi_1(t_{ij}) + \xi_2(t_{ij})]$ (табл. 10) кожного u_i з

відповідної групи $[y]$ на решту y_j за теорією графів [23, 24]. У табл. 9, 10 $\xi_2(t_{ij}) = \xi_2(t_{ji})$, $\xi_1(t_{ij}) = \xi_1(t_{ji})$, $[\xi_1(t_{ij}) + \xi_2(t_{ij})] = [\xi_1(t_{ji}) + \xi_2(t_{ji})]$. Ці результати (табл. 9, 10) дозволили виявити мажорантні ряди за зростаючою сумарною силою зв'язку $u_i \sim y_j$ (сума елементів матриць табл. 9 і 10) та виявити «лідерів» та «автсайдерів» за:

а) ступенями нелінійності $\xi_2(t)$

$\alpha = 0,05; \alpha = 0,01 \quad y_2 < y_6 < y_4 < y_7 < y_3 < y_5 < y_1; (17)$
у ряді (17) $\xi_2(t)$ змінюється від 3,919 до 8,083 ($\alpha = 0,05$) та від 4,858 до 10,361 ($\alpha = 0,01$) (табл. 9);

б) ступенями лінійності $\xi_1(t)$

$\alpha = 0,05; \alpha = 0,01 \quad y_5 < y_1 < y_6 < y_4 < y_7 < y_3 < y_2; (18)$
у ряді (18) $\xi_1(t)$ змінюється від 8,075 до 17,482 ($\alpha = 0,05$) та від 6,353 до 13,470 ($\alpha = 0,01$) (табл. 10);

в) сумою ступенів лінійності та нелінійності $\Sigma[\xi_1(t) + \xi_2(t)]$

$\alpha = 0,05 \quad y_3 < y_1 < y_6 < y_4 < y_7 < y_2 < y_5; (19)$

$\alpha = 0,01 \quad y_5 < y_6 < y_4 < y_1 < y_2 \leq y_7 < y_3; (20)$

у рядах (19), (20) $\Sigma[\xi_1(t) + \xi_2(t)]$ змінюється від 14,729 до 22,754 ($\alpha = 0,05$) та від 14,826 до 20,705 ($\alpha = 0,01$) (табл. 10).

Висновки

1. Вперше введено у науковий обіг математичних методів у матеріалознавстві оцінки:

- ступеня лінійності (нелінійності) кореляційного зв'язку за розрахованим коефіцієнтом кореляції $|r|$, функцією перетворення Фішера $|z|$ та $|t|$ - критерієм Стьюдента та їх теоретичними значеннями: критичним коефіцієнтом кореляції $r_{кр.}$, добутком квантил нормованого нормального розподілу Гаусса та середнім квадратичним відхиленням функції $z(N)$: $[z(1 - \alpha/2) \cdot \sigma_z]$, табличним значенням $t_f(\alpha, f = N - 2)$;

- ступеня відповідності (невідповідності) емпіричного (вибіркового) розподілу результатів експерименту або спостереженню теоретичному розподілу за нормальним законом Гаусса за критеріями: асиметрії та ексцесу розподілу та за їх середніми квадратичними відхиленнями, омега-квадрат та хи-квадрат Пірсона.

2. Виявлено, що, розглядаючи u_1 та x_k як неперервні випадкові величини за ступенями відповідності емпіричного розподілу теоретичному нормальному розподілу Гаусса, вибірковий розподіл висот мікронерівностей над середньою площиною шорсткої поверхні (y_2), діаметрів мікронерівностей у середній площині шорсткої поверхні (y_3) та бонітету покриття (y_4) підпорядкований теоретичному нормальному розподілу Гаусса, а розподіл складу покриття (y_1) та показної площі покриття (y_5), експозиції схилу мікронерівностей (x_1), стрімкості схилу мікронерівностей (x_2), висоти мікронерівностей над підкладкою (товщина покриття) (x_3) та тип ансамблю мікронерівностей (x_4) не підпорядковані теоретичному нормальному закону Гаусса, що накладає певні обмеження на висновки

щодо оцінок результатів кореляційного аналізу. Вибірковий розподіл повноти (щільності) покриття (y_6) та віку мікронерівностей покриття (часу від початку процесу осадження) (y_7) близький до теоретичного нормального розподілу.

3. Виявлено, що, розглядаючи u_1 та x_k як дискретні випадкові величини, за показниками

ступеня агрегації $\Psi = \frac{S^2}{\bar{x}}$, розподіл складу покриття

u_1 ($\psi = 16,17$ од. $\gg 1$), показної площі y_5 ($\psi = 12,42$ од. $\gg 1$), віку мікронерівностей покриття y_7 ($\psi = 12,31$ од. $\gg 1$) та висоти мікронерівностей над підкладкою (товщини покриття) x_3 ($\psi = 13,36$ од. $\gg 1$) є сильно контагіозний; розподіл діаметрів мікронерівностей в середній площині шорсткої поверхні y_3 ($\psi = 1,97$ од. > 1) та стрімкості схилу мікронерівностей x_2 ($\psi = 1,62$ од. > 1) є слабкоконтагіозний; розподіл висот мікронерівностей над середньою площиною шорсткої поверхні y_2 ($\psi = 0,99$ од. ≈ 1) є випадковим Пуассона; розподіл бонітету покриття y_4 ($\psi = 0,19$ од. $\ll 1$); повноти (щільності покриття) y_6 ($\psi = 0,02$ од. $\ll 1$); типу ансамблю мікронерівностей покриття x_4 ($\psi = 0,098$ од. $\ll 1$) є явно рівномірним, а розподіл експозиції схилу мікронерівностей покриття x_1 ($\psi = 0,85$ од. < 1) є рівномірним з низькою ознакою.

4. Результати аналізу щільності лінійного і нелінійного кореляційних зв'язків між u_1 та x_k залежать від критеріїв їх оцінки:

а) максимальна лінійність зв'язків спостерігається (за першими трьома «лідерами» у порядку зменшення зв'язку):

- за абсолютним значенням коефіцієнта кореляції $|r_{x,y}|$: між висотою виступу мікронерівностей над середньою площиною шорсткої поверхні покриття (y_2) та типом ансамблю мікронерівностей покриття (x_4), потім – між бонітетом покриття (y_4) та типом ансамблю мікронерівностей покриття (x_4), за тим – між діаметром мікронерівностей в середній площині шорсткої поверхні (y_3) та висотою мікронерівностей над підкладкою (товщиною покриття) (x_3);

- за ступенем лінійності за критичним значенням коефіцієнта кореляції $\xi_1(r)$ з рівнем значущості $\alpha = 0,05$ та $\alpha = 0,01$: теж саме, як і за $|r_{x,y}|$;

- за ступенем лінійності за z-функцією перетворення Фішера $\xi_1(z)$ з рівнем значущості $\alpha = 0,05$ та $\alpha = 0,01$: між повнотою (щільністю) покриття (y_6) та висотою мікронерівностей над підкладкою (товщиною покриття) (x_3), потім – між складом покриття (y_1) та типом ансамблю мікронерівностей покриття (x_4), затим – між віком мікронерівностей (часом від початку нанесення покриття) (y_7) та висотою мікронерівностей над підкладкою (товщиною покриття) (x_3);

- за ступенем лінійності за t-критерієм Стьюдента $\xi_1(t)$ з рівнем значущості $\alpha = 0,05$ та $\alpha = 0,01$: між повнотою (щільністю) покриття (y_6) та висотою мікронерівностей над підкладкою (товщиною покриття) (x_3), потім – між складом покриття (y_1) та типом ансамблю мікронерівностей покриття (x_4), за тим – між висотою виступу

мікронерівностей над середньою площиною шорсткої поверхні покриття (y_2) та типом ансамблю мікронерівностей покриття (y_4);

б) максимальна нелінійність зв'язків спостерігається (за першими трьома «лідерами» у порядку зменшення щільності зв'язку):

- за ступенем нелінійності за критичним значенням коефіцієнта кореляції $\xi_2(r)$ з рівнем значущості $\alpha = 0,05$ та $\alpha = 0,01$: між висотою виступу мікронерівностей над середньою площиною шорсткої поверхні покриття (y_2) та експозицією схилу мікронерівностей покриття (x_1), потім – між бонітетом покриття (y_4) та висотою мікронерівностей над підкладкою (товщиною покриття) (x_3), за тим – між показною площею покриття (y_5) та експозицією схилу мікронерівностей покриття (x_1);

- за ступенем нелінійності за z-функцією перетворення Фішера $\xi_2(z)$ з рівнем значущості $\alpha = 0,05$ та $\alpha = 0,01$: між висотою виступу мікронерівностей над середньою площиною шорсткої поверхні покриття (y_2) та експозицією схилу мікронерівностей покриття (x_1), потім – між бонітетом покриття (y_4) та висотою мікронерівностей над підкладкою (товщиною покриття) (x_3), за тим – між діаметром мікронерівностей в середній площині шорсткої поверхні (y_3) та експозицією схилу мікронерівностей покриття (x_1);

- за ступенем нелінійності за t-критерієм Стьюдента $\xi_2(t)$ з рівнем значущості $\alpha = 0,05$ та $\alpha = 0,01$: закономірність така, як за оцінкою $\xi_2(z)$.

5. Складені мажорантні ряди впливу вхідних параметрів x_k на функції відгуку y_i , за якими максимальний вплив мають:

- на склад покриття (y_1), висоту виступу мікронерівностей над середньою площиною шорсткої поверхні покриття (y_2), бонітет покриття (y_4) впливає тип ансамблю мікронерівностей (x_4); на діаметр мікронерівності в середній площині шорсткої поверхні (y_3), повноту (щільність) покриття (y_6), вік мікронерівностей покриття (y_7), впливає висота мікронерівності над підкладкою (товщина покриття) (x_3); на показну площу покриття (y_5) впливає стрімкість (крутизна) схилу мікронерівності (x_2) за абсолютним значенням коефіцієнта кореляції $|r_{x,y}|$ та ступенем рівності за величиною критичного коефіцієнта кореляції $\xi_1(r)$, за z-функцією перетворення Фішера $\xi_1(z)$ та t-критерієм Стьюдента $\xi_1(t)$ за лінійним законом з рівнем значущості $\alpha = 0,05$ і $\alpha = 0,01$;

- на склад покриття (y_1) та повноту (щільність) покриття (y_6) впливає стрімкість (крутизна) схилу мікронерівності (x_2); на висоту виступу мікронерівностей над середньою площиною шорсткої поверхні покриття (y_2), діаметр мікронерівності в середній площині шорсткої поверхні (y_3), показну площу покриття (y_5) та вік мікронерівностей покриття (y_7) впливає експозиція схилу мікронерівності (x_1); на бонітет покриття (y_4) впливає висота мікронерівності над підкладкою

(товщина покриття) (x_3) за ступенем рівності за величиною критичного коефіцієнта кореляції $\xi_2(r)$, за z-функцією перетворення Фішера $\xi_2(z)$ та t-критерієм Стьюдента $\xi_2(t)$ за нелінійним законом з рівнем значущості $\alpha = 0,05$ і $\alpha = 0,01$;

- за сумарним (лінійний + нелінійний) впливом повторюється закономірність за нелінійним впливом з $\alpha = 0,05$ та $\alpha = 0,01$ (для y_1, y_2, y_3, y_4, y_5) та $\alpha = 0,01$ (для y_6, y_7), лише для $\alpha = 0,05$ на повноту (щільність) покриття (y_6) та вік мікронерівностей покриття (y_7) впливає висота мікронерівності над підкладкою (товщина покриття) (x_3) при оцінці за $\xi_1(t) + \xi_2(t)$.

6. Використана теорія графів для виявлення «лідерів» та «автсайдерів» функції цілі за допомогою коефіцієнтів кореляції між u_i та y_j , процедури створення матриці цих коефіцієнтів та їх суми і визначення рангів для u_i . Вперше теорія графів та така процедура використана за участю ступенів лінійності, нелінійності та ступеня сумарного (лінійного + нелінійного) зв'язку за величиною критичного значення коефіцієнта кореляції $\xi_1(r)$ і $\xi_2(r)$, z-функцією перетворення Фішера $\xi_1(z)$ і $\xi_2(z)$ та t-критерієм Стьюдента $\xi_1(t)$ і $\xi_2(t)$. Найбільш обґрунтовані сумарні оцінки: $\xi_1(r) + \xi_2(r)$, $\xi_1(z) + \xi_2(z)$, $\xi_1(t) + \xi_2(t)$.

7. Процедура пошуку оптимуму при багатопараметричному завданні полягала у відсіюванні функцій цілі з низьким рангом (7 і менше) та

а) або накладання обмеження на решту функцій цілі у вигляді одно- або двосторонніх нерівностей і пошуку оптимуму за одним (з високим рангом (1)) параметром оптимізації;

б) або створення узагальненої функції бажаності D із всіх або частини, що залишилися після відсіювання, параметрів оптимізації:

$D = \sqrt[d_1 \cdot d_2 \cdot \dots \cdot d_i \cdot \dots \cdot d_n]}{}$, де $0 \leq D \leq 1$; $d_i = \exp(-\exp y'_i)$ – частинні функції бажаності; $0 \leq d_i \leq 1$; $y'_i = b_0 + b_1 y_i$; $y'_i = b_0 + b_1 y_i + b_{11} y_i^2$; $y'_i = b_0 + b_1 y_i$; $y'_i = b_0 \ln y_i$, і т. ін. – безрозмірні параметри оптимізації y_i , які мають значення ... -3, -2, -1, 0, +1, +2, +3... За D ведуть оптимізацію.

Сіренко Г.О. – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри теоретичної і прикладної хімії;

Кузишин О.В. – асистент кафедри теоретичної і прикладної хімії, магістр;

Сіренко О.Г. – кандидат біологічних наук, молодший науковий співробітник відділу природничої флори;

Мідак Л.Я. – кандидат хімічних наук, доцент кафедри теоретичної і прикладної хімії;

Солтис Л.М. – аспірант кафедри теоретичної і прикладної хімії.

- [1] В.И. Кириченко, Г.А. Сиренко, Л.М. Кириченко. *Способ химического меднения углеродных материалов: А.С. № 1604862 (СССР)*. - №4465219. – Заяв. 16.05.88. – Оpubл. 7.11.90.
- [2] Г.А. Сиренко, В.П. Сви́дєрський, В.Д. Герасимов, В.З. Никонов. *Антифрикционные термостойкие полимеры*. Техніка, К. (1978).
- [3] Г.М. Гуняев. Сопротивление сдвигу композитов на основе вискеризованных волокон // *Механика полимеров*, (3), сс. 492-501 (1973).
- [4] М.Л. Дмитрук, О.Ю. Борковська, С.В. Мамикін, Д.О. Науменко. Оптичні і фотоелектричні властивості мікрорельєфних гетероструктур метал – напівпровідник з проміжним шаром фулериту C 60 // *Фізика і хімія твердого тіла*, 10 (1), сс. 68-73 (2009).
- [5] Г.К. Жолудів, С.Л. Хрипко. Вплив соляної кислоти на механізми утворення поруватого кремнію // *Фізика і хімія твердого тіла*, 10 (1), сс. 149-156 (2009).
- [6] О.Г. Сіренко, О.В. Кузишин. Моделі розподілу особин на пробних площах: 2. Статистичні характеристики. Дисперсійний аналіз (статистична рівність ряду генеральних дисперсій) // *Вісник Прикарп. нац. ун-ту ім. В. Стефаника. Серія Біологія*. X, сс. 95-113 (2008).
- [7] О.Г. Сіренко, О.В. Кузишин, Л.Я. Мідак. Стан популяції сосни кедрової європейської (*Pinus Cembra L.*) в Українських Карпатах: екологічна приуроченість деревостанів (загальний та кореляційний аналізи) // *Вісник Прикарп. нац. ун-ту ім. В. Стефаника. Серія Біологія*. XII, сс. 188-208 (2008).
- [8] В.Б. Тихомиров. Планирование и анализ эксперимента. Легкая индустрия, М. 264 с. (1974).
- [9] М.Н. Степнов. *Статистическая обработка результатов механических испытаний. Машиностроение*, М. 232 с. (1972).
- [10] Л.С. Зажигаев, А.А. Кишьян, Ю.И. Романиков. *Методы планирования и обработки результатов физического эксперимента*. Атомиздат, М. 232 с (1978).
- [11] А.Б. Волощенко, І.А. Джалладова. *Теорія ймовірностей та математична статистика: навч.-метод. посібник для самост. вивчення дисц.* [для студ. економ. спеціал. вищ. навч. заклад.]. Київ. Нац. економ. ун-т, К. 256 с. (2003).
- [12] О. Г. Сіренко, О.В.Кузишин. Моделі розподілу особин на пробних площах: 2. Статистичні характеристики. Дисперсійний аналіз (статистична рівність ряду генеральних дисперсій) // *Вісник Прикарп. нац. ун-ту ім. В. Стефаника. Серія Біологія*. X, сс. 95 – 113 (2008).
- [13] О.Г. Сіренко, О.В.Кузишин, Л.Я.Мідак. Моделі розподілу особин на пробних площах: 3. Статистичні характеристики. Кореляційний та регресійний аналізи // *Вісник Прикарп. нац. ун-ту ім. В. Стефаника. Серія Біологія*. XI, сс. 76-89 (2008).
- [14] О.Г. Сіренко, О.В. Кузишин, Л.Я. Мідак. Моделі розподілу особин на пробних площах: 4. Розподіл особин сосни кедрової європейської (*Pinus cembra L.*) та ялини звичайної (*Picea abies*) за нормальним законом Гаусса // *Вісник Прикарп. нац. ун-ту ім. В. Стефаника. Серія Біологія*. XI, сс. 90-98 (2008).
- [15] В.П. Сигорський. *Математический аппарат инженера*. 2 изд. Техніка, К. 768 с. (1977).
- [16] Г. Корн, Т. Корн. *Справочник математика для научных работников и инженеров*. Наука, М. 832с. (1978).
- [17] Дж.С. Бендат, А.Г. Пирсол. *Измерение и анализ случайных процессов*. Мир, М. 408 с. (1971).
- [18] Ю.П. Адлер, Е.В. Маркова, Ю.В. Грановский. *Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий*. Наука, М. 280 с. (1976).
- [19] С.Н. Воловельская, А.И. Жилин, С.А. Кулиш, В.Б. Сивый. *Нелинейная корреляция и регрессия*. Техніка, К. 130 с. (1971).
- [20] С.Л. Ахназарова, В.В. Кафаров. *Оптимизация эксперимента в химии и химической технологии*. Высш. шк., М. 320 с. (1978).
- [21] В.В. Федоров. *Теория оптимального эксперимента (планирование регрессионных экспериментов): монография*. Наука, М. 312 с. (1971).
- [22] В.В. Налимов, Н.А. Чернова. *Статистические методы планирования экстремальных экспериментов*. Наука, М. 340 с. (1965).
- [23] Л.Ю. Березина. *Графы и их применение: Пособие для учителей*. Просвещение, М. 144 с. (1979).
- [24] Р. Уилсон. *Введение в теорию графов*. Мир, М. 208 с. (1977).
- [25] О.Г. Сіренко, О.В. Кузишин. Моделі розподілу особин на пробних площах: 1. Постановка завдання // *Вісник Прикарп. нац. ун-ту ім. В. Стефаника. Серія Біологія*. X, сс. 88-95 (2008).
- [26] Я.П. Дідух. *Популяційна екологія. Фітосоціоцентр*, К. 192 с. (1998).

H. A. Sirenko¹, O.V. Kuzyshyn¹, O. H. Sirenko², L.Ya. Midak¹, L.M. Soltys

Methods of Estimates of Factors which Act on the Optimization Parameters and Procedure of Screening of Optimization Parameters for Solution the Multiparameters Tasks in Material Technology

¹Vasyl Stefanyk' PreCarpathian National University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine

² National botanical gardens named after M.M.Grishko Natinal Academy of Science of UKRAINE,
1, Timirjazeva Str., 01014, Kyiv, Ukraine

The hypothetical process of plating the roughness surface of base using the complex initial composition of materials has been investigated with «black box» model. Dependence of the layer composition, projection height of microunevenness and its diameter on the average layer surface, quality index, representative area and age of microunevenness on the exposition and steepness of decline, height on the base and type of sets of microunevenness has been shown. The majorant rows optimization parameters have been determined with the graph theory that have let to reduce their quantity for solution of optimization task.

УДК 621.794'4: 546.48'24

ISSN 1729-4428

С.П. Новосядлий, С.М. Вертепний, М.В. Петрашук

Тестовий контроль технологічної САПР для діагностування рекомбінаційних процесів біполярних інтегральних схем

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76000, Україна

При проектуванні біполярних схем велике значення має вибір конструкції активних елементів схем, в ролі яких виступають транзистори. Для рішення цієї задачі все ширше використовують фізико-топологічне моделювання з використанням тестових структур, які дозволяють чітко визначити взаємозв'язки електрофізичних параметрів моделей елементів – транзисторів. В даній статті розглядається вплив рекомбінаційних процесів в областях n-p та p-p-транзисторів на їх електрофізичні параметри і визначаються тестові структури, які модулюють такі процеси.

Ключові слова: тестова структура, електрофізичне діагностування, рекомбінаційний струм, біполярні транзистори.

Стаття поступила до редакції 13.02.2008; прийнята до друку 15.03.2009.

Вступ

Нашими дослідженнями встановлено, що електрофізичні параметри дуже чутливі до особливостей технологічного процесу формування біполярних структур ВІС і, крім цього, сильно змінюються при дії зовнішніх факторів, зокрема напруги, температури, радіації, вологи. В зв'язку з цим при використанні у програмах фізико-топологічного моделювання числових значень часу життя і рухливості носіїв заряду, швидкості поверхневої рекомбінації, коефіцієнтів дифузії, коефіцієнтів теплопровідності, взятих із довідникових джерел, не забезпечується виконання головного практичного завдання моделювання – достовірності результатів розрахунку. Не маючи можливості коректно оцінити ступінь впливу окремих конструкторсько-технологічних факторів на електрофізичні та електричні характеристики елементів схеми для конкретної технології реалізації схеми та в конкретних умовах експлуатації, розробник часто при виборі рішень використовує лише свій досвід та професійну інтуїцію, які не завжди дають правильний та оптимальний результат [1,2].

В ролі методичної основи для вирішення цієї задачі використаний так званий принцип інваріантно-топологічного підходу, викладеного в [1], в основі якого лежить виділення в структурі топологічно-однорідних областей, які відрізняються особливостями процесів накопичення та переносу носіїв заряду. Кожна із областей характеризується

деяким топологічним параметром (площею, питомим опором, концентрацією носіїв заряду). Для цього можна використати тестові структури різної геометрії або топології. Цей виділений параметр для даної виділеної області виражає вплив фізичних процесів на роботу приладу чи структури. Тоді топологія любого елемента у вигляді ТС представляється набором таких областей, яким відповідають топологічно-інваріантні фізичні параметри [1,3].

Тому метою даної роботи є, використовуючи тестові структури біполярних транзисторів вести електрофізичне діагностування для визначення впливу різних областей транзисторів на статичні характеристики n-p-p та p-p-p-транзисторів, зокрема на їх m-фактор.

В основі цього методу електрофізичного діагностування лежить вимірювання спеціального набору тестових структур (технологічної САПР), розроблених на основі вимог інваріантно-топологічного підходу у визначенні фізичних параметрів моделі [2,3,4].

Генераційно-рекомбінаційні процеси суттєво впливають на стабільність електричних параметрів біполярних транзисторів, зокрема в інтегральних схемах типу операційних підсилювачів, компараторів, генераторів, фазообертачів та активних аналогових RC-фільтрів. Тому визначимо основні критерії електрофізичного діагностування як n-p-p так і p-p-p-транзисторів. Дуже актуальною дана проблема стоїть при формуванні високоякісних супер-бета-транзисторів, які використовують в

диференціальному каскаді операційних підсилювачів.

I. Електрофізичне діагностування n-p-p транзисторів

На основі фізичного аналізу процесів рекомбінації для моделювання струму бази нормально включеного, в активному режимі n-p-p-

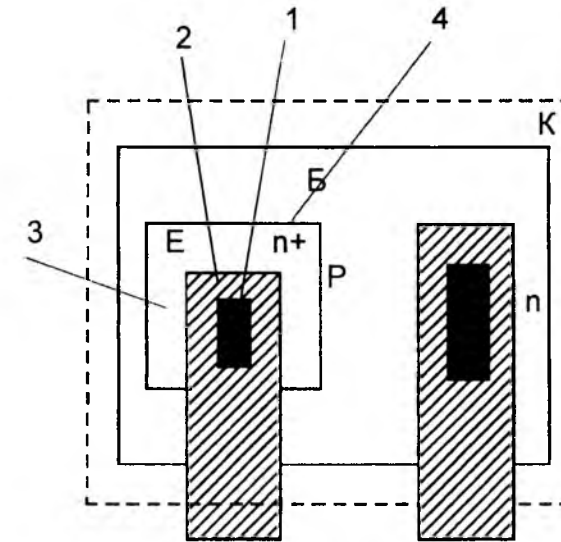


Рис. 1. Топологічно-однорідні області n-p-p транзистора: 1-контакт до емітера; 2-емітерна шина металізації; 3-емітерна n⁺-дифузійна область; 4- емітерний n⁺-p-перехід.

транзистора (як швидкодіючого так цифрового) визначені 4 топологічно-однорідні області із відповідно фізичними j_i і топологічними A_i параметрами (рис. 1).

В сучасних біполярних технологіях з малими глибинами залягання p-n- переходів для n-p-p-транзисторів виконується умова "прозорості" емітера, яка полягає в залежності струму інжекції дірок із активної бази в емітер від швидкості поверхневої рекомбінації на його поверхні n⁺. Відомо, що швидкість рекомбінації на металевому електроді-контакті значно перевищує швидкість рекомбінації на межі з окислом, яка, в свою чергу, може бути різною в залежності від наявності, чи відсутності металізації над плівкою Si-SiO₂. Тому емітер розділений на 3 області: емітерний контакт (1), емітерна шина (2) та емітерна область (3).

При деякому прямому зміщенні емітерного n⁺-переходу $U_{Б-Е}$ в області малих та середніх зміщень, де не проявляється ефект витіснення емітером бази, струм рекомбінації в кожній топологічно-однорідній області рівний $I_{Bi}=j_iA_i$, а повний струм бази виражається сумою всіх рекомбінаційних втрат у всіх визначених областях:

$$I_B = j_1 S_M + j_2 S_{M0} + j_3 S_0 + j_p P_E, \quad (1)$$

де $j_1 = j_{M1} + j_{a6} + j_{опз}$; $j_2 = j_{M0} + j_{a6} + j_{опз}$; $j_3 = j_0 + j_{a6} + j_{опз}$; $j_p = j_p' + j_p'' + j_p'''$; j_1, j_2, j_p – струми, віднесені до одиниці площі (j_1, j_2) або довжини (j_p); S_M, S_{M0}, S_0 – відповідно

площі контактів (металу) до емітера; емітера під окислом, покритим металізацією; емітера під окислом без металізації; j_M, j_{M0}, j_0 – густини струмів рекомбінації дірок, інжекттованих із активної бази у відповідні області емітера; $j_{a6}, j_{опз}$ – густини струмів рекомбінації в активній базі донної частини об'ємного просторового заряду (ОПЗ) емітерного переходу; j_p', j_p'', j_p''' – відповідні густини одержаної інжекції по периметру емітерного переходу, рекомбінації в периферійній частині ОПЗ і рекомбінації в пасивній базі; $S_E = S_M + S_{M0} + S_0$ – площа емітера; P_E – периметр емітера.

Струм колектора n-p-p-транзистора визначають виразом:

$$I_K = j_K \cdot S_E. \quad (2)$$

З математичної точки зору струм I_K – є лінійна комбінація шуканих величин j_1, j_2, j_p та їх визначення зводиться до розв'язування системи лінійних рівнянь у векторній формі:

$$A \vec{j} = \vec{I}_K \quad (3)$$

де A – матриця топологічних параметрів тестових транзисторів; \vec{I}_K – вектор виміряних струмів бази тестових транзисторів; \vec{j} – шуканий вектор густини струмів.

Для рішення цієї задачі достатньо 4-х тестових транзисторів, топологічні розміри яких дають невироджену матрицю A . В цьому випадку мінімальна похибка вимірювань досягається, коли в тестовому наборі кожна пара тестових елементів відрізняється тільки одним параметром.

Топологія тестових елементів, які розроблені для цієї мети у відповідності з наведеним принципом, подана на рис.2. Тестові біполярні транзистори Т1-Т4 спроектовані з однаковим розміром емітера і відрізняються між собою топологічною конфігурацією контактів та металізації. Розмір емітера 50x80 мкм; транзистор Т1 і Т2 мають однакову площу контакту; транзистори Т2 і Т3 мають однакову площу емітера, не покритою металізацією. Відмітимо, що транзистори Т1-Т3 не утворюють повного набору, необхідного для рішення системи рівнянь (3), але дозволяють зв'язати різницю значень густин струмів j_M, j_{M0}, j_0 . А транзистор Т4 призначений для перевірки можливої залежності периферійної складової струму бази від наявності металізації над окислом в області виходу на поверхню ОПЗ емітерного переходу.

Вимірювання проводились на тестері Т-4503, спеціально призначеного для вимірювання параметрів тестових структур. Для кожного тестового транзистора знімалися вольт-амперні характеристики $I_K(U_{Б-Е})$, $I_B(U_{Б-Е})$ при нульовому та фіксованому зміщеннях на колекторному переході. Тестові елементи були розміщені в спеціальному тестовому кристалі. Досліджувались Si-пластини, з розміщеними на них тестовими структурами. Для формування тестових структур був використаний технологічний процес формування структур операційного підсилювача К140УД1, в якому емітер формувался дифузійною фосфора [3].

Ідентичність характеристик $I_6(U_{6-e})$ транзисторів Т1-Т3 дозволяє стверджувати, що в даному технологічному процесі емітер не є прозорим: умови

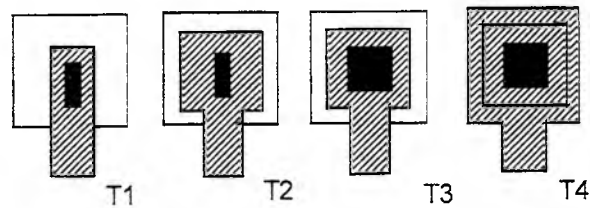


Рис. 2. Топологія емітерних областей тестових p-n-p біполярних транзисторів.

на його поверхні не впливають на струм інжекції дірок із бази в емітер; всі інжектвані дірки рекомбінують в об'ємі емітера. Звідси можна прийняти, що $j_m = j_{m0} = j_0 = j_E$, а тому $J_1 = J_2 = J_3$ і області 1-3 можна об'єднати в одну топологічну область з фізичним $j_s = j_E + j_{a0} + j_{opz}$ і топологічним S_E параметрами. Таким чином проведені дослідження дозволяють зробити висновки, що струм бази любого p-n-p транзистора в даній біполярній технології може бути описаний сумою двох складових:

$$I_6 = I_s + I_p = j_s S_E + j_p P_E' \quad (4)$$

Для визначення топологічно-інваріантних параметрів j_s і j_p були використані тестові p-n-p транзистори Т5 ($S_E = 10 \times 60$ мкм), Т6 ($S_E = 20 \times 30$ мкм) і Т7 ($S_E = 20 \times 50$ мкм). Розв'язок рівнянь (3) для транзисторів Т5-Т7 проводився для 5-ти точок вхідної характеристики $I_6 = f(U_{6-e})$. Верхня величина напруги U_{6-e} обмежувалась ефектом витіснення емітером бази із-за неоднорідності розподілу прямого зміщення по площі емітерного p-n-переходу. Розраховані за результатами вимірювань Т5-Т7 залежності $j_s(U_{6-e})$, $j_p(U_{6-e})$, $j_k(U_{6-e})$ в заданому діапазоні напруг U_{6-e} (0 - ± 1В) дуже добре апроксимувались експоненціальною функцією:

$$j = j_0 \exp(U_{6-e}/m\phi_T) \quad (5)$$

Із відповідних характеристик були отримані наступні результати: $j_{p0} = 1,4 \cdot 10^{-14}$ А/см², $m_p = 1,25$; $j_{s0} = 1,10 \cdot 10^{-12}$ А/см², $m_s = 1,11$; $j_{k0} = 1,3 \cdot 10^{-10}$ А/см², $m_k = 1,03$. Тобто m-фактор лежить в межах 1,03-1,25.

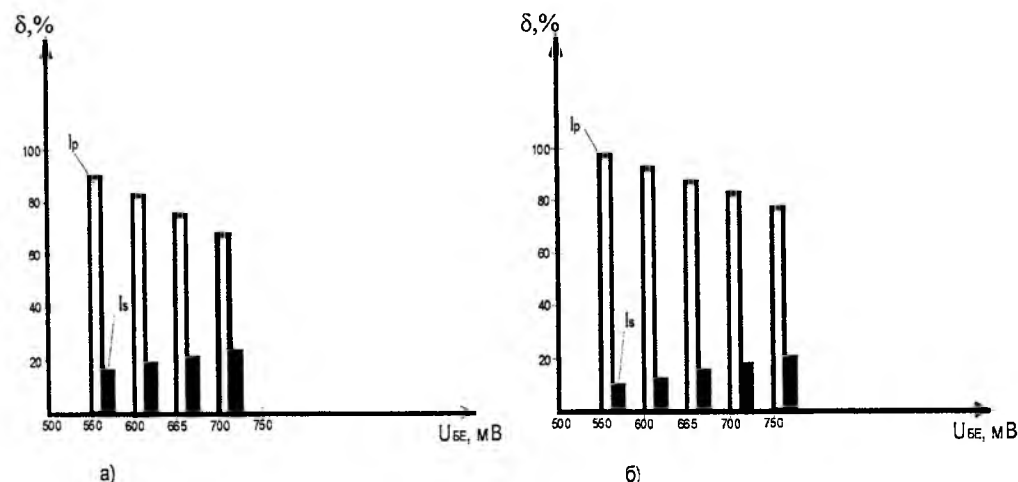


Рис. 3. Гістограми розподілу струму рекомбінації в торцевій та периферійній областях в струм бази p-n-p тестових транзисторів з емітерними областями: а) 10x90 мкм; б) 10x10 мкм.

Для розділення рекомбінаційних втрат в емітері та активній базі транзистора використовувалась методика, основана на застосуванні ефекта Ерлі і порівнянні нахилу вихідних вольтамперних характеристик для заданого діапазону напруг U_{BE} . Такі результати вимірювань показали, що рекомбінаційний струм в активній базі складає менше 1% від повного струму бази. Тобто рекомбінація зосереджена практично в області емітера. Значить, тут можна зробити висновок, що топологія транзисторів нами вибрана правильно.

Отримані дані вимірювань тестового набору топологічно-інваріантні параметри дозволяють розрахувати ВАХ і коефіцієнт підсилення $V_{ст\ p-n-p} = I_k/I_6$ транзисторів із любыми топологічними розмірами. На рис.3 приведені гістограми, які визначають відносний вклад струмів торцевої і периферійної областей в струм бази для транзисторів з максимальною і мінімальною площею емітера (10x90 мкм і 10x10 мкм). Як видно із гістограм, складова рекомбінаційного струму I_p є зв'язана з периферійною областю і домінує в струмі бази для всього діапазону напруг U_{6-e} .

Використовуючи формули (2) і (4), коефіцієнти підсилення $V_{ст\ p-n-p}$ транзисторів через топологічні параметри визначаються, як

$$V_{ст\ p-n-p} = \left(\frac{j_s}{j_k} + \frac{j_p P_E}{j_k S_E} \right)^{-1} = \frac{j_k}{j_s} \left(1 - \frac{I_p}{I_6} \right) \quad (6)$$

Із даного виразу видно, що при заданій напрузі U_{BE} коефіцієнт підсилення $V_{ст\ p-n-p}$ залежить від топологічних розмірів емітерної області. Для забезпечення високих значень статичного коефіцієнта підсилення $V_{ст\ p-n-p}$ необхідно зменшувати відносний вклад складової рекомбінаційного струму в периферійній області I_p шляхом зменшення відношення P_E/S_E . Використовуючи співвідношення (2), (4), (5), (6) легко показати, що на конкретний вид залежності $V_{ст\ p-n-p}$ від топології транзистора може також дати електричний режим роботи транзистора (зміщення p-n-переходів). В табл.1 для різних конфігурацій емітерних областей через сторони прямокутного емітера ($a_1 \times a_2$) розраховані

коефіцієнт підсилення та відносний вклад складової рекомбінаційного струму I_p в повний струм бази та m-фактор для заданого прямого зміщення емітерного переходу $U_{BE} = 650$ мВ, а також для оберненого зміщення колекторного переходу ($U_k = 5$ В, $I_k = 30$ мкА).

Із даних таблиці 1 можна зробити певні висновки по вибору топології p-n-p-транзисторів для операційних підсилювачів, зокрема вхідного диференціального каскаду. Тобто, топологічними розмірами емітера можна в певних межах керувати як рекомбінаційними струмами, m-фактором та коефіцієнтом підсилення, що є особливо важливим при формуванні супер-бета-транзисторів з високим значенням коефіцієнта підсилення, та низькими

каскадів до операційного підсилювача К140УД6. Це дало змогу довести $V_{ст\ p-n-p}$ до рівня 10-15 тис. при рівні m-фактора 1. Із таблиці видно, що керувати рекомбінаційними струмами можна як за допомогою топології емітера, так і електричних режимів емітерного і колекторного переходів.

II. Електрофізичне діагностування p-n-p транзисторів

При проектуванні операційних підсилювачів широко використовують як вертикальні, так і латеральні p-n-p-транзистори. Вертикальні p-n-p-

Таблиця 1

№ п/п	Топологія емітера $a_1 \times a_2$, мкм	$U_{BE} = 650$ мВ			$U_k = 5$ В, $I_k = 30$ мкА		
		$V_{ст\ p-n-p}$	I_p/I_6 , %	m	$V_{ст\ p-n-p}$	I_p/I_6 , %	m
1.	40x40	150	62	1,05	130	65	1,07
2.	30x50	250	54	1,01	300	50	1,0
3.	20x20	92	77	1,11	92	77	1,14
4.	10x10	52	87	1,28	62	85	1,35
5.	10x20	67	83	1,25	73	82	1,33
6.	10x40	80	88	1,30	77	80	1,3
7.	10x80	85	80	1,23	78	79	1,28

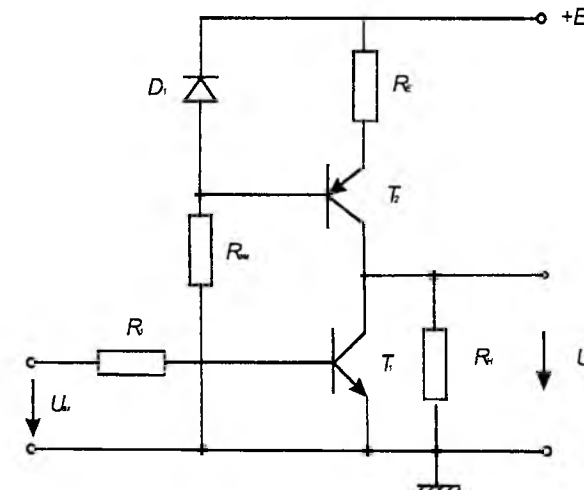


Рис. 4. Підсилювальний каскад на p-n-p-транзисторі з динамічним навантаженням на транзисторі p-n-p-типу.

значеннями рекомбінаційного струму і m-фактора.

При фіксованому розмірі однієї із сторін емітера доцільно вибрати емітер витягнутої в прямокутник форми, а при фіксованому обмеженні площі емітера – у формі квадрата чи круга. Круг більш доцільно вибирати, бо в цьому випадку ми отримуємо більш високі пробивні напруги p-n-переходів. Ці дослідження нами використані при проектуванні супер-бета транзисторів, як вхідних диференціальних

транзистори, як правило, використовують для створення комплементарних пар (p-n-p та n-p-n) – транзисторів у вигляді динамічного навантаження або вихідних каскадів. Тому при аналізі p-n-p-транзисторів з вертикальною структурою можна в повній мірі використати всі наші положення, розроблені для p-n-p-транзисторів.

Значно більший інтерес представляє електрофізичне діагностування горизонтального p-n-p-транзистора, в якому більш яскраво виражені процеси рекомбінації носіїв заряду. Це зумовлене тим, що в мікроелектронній схемотехніці широко використовують так звані комбіновані схеми (це вертикальний p-n-p та горизонтальний p-n-p або вертикальний p-n-p та латеральний p-n-p).

На рис.4 приведена схема підсилювального каскаду на p-n-p-транзисторі, який включений за схемою загального емітера, в якого активним навантаженням є джерело постійного струму на транзисторі p-n-p-типу в ролі динамічного навантаження. Таке включення транзисторів забезпечує максимальний коефіцієнт підсилення і його високу температурну стабільність.

При проектуванні прецизійних операційних підсилювачів дуже важливо забезпечити в диференціальному каскаді високі вхідний опір та коефіцієнт підсилення. Це досягається застосуванням супер-бета-транзисторів та спарених транзисторів у вигляді схем Дарлінгтона та Шаклаї (рис. 5).

Особливу увагу заслуговують малощумові підсилювачі з широкою смугою підсилення. В таких транзисторних елементах рекомбінаційні ефекти повинні бути зведені до мінімуму. На рис.6 приведена схема каскадного підсилювача, який виконаний на двох транзисторах (з мінімальним рівнем шумів): із загальним емітером та загальною базою а) та підсилювач постійних напруг на комплементарних p-p-p і p-n-p біполярних транзисторах б). В останніх температурна стабільність забезпечується топологічним формуванням емітерних областей з мінімальним m-фактором.

Для забезпечення високої температурної стабільності параметрів операційних підсилювачів в диференціальному каскаді використовують в ролі генератора схему струмового дзеркала, яка забезпечує $I_{вх} = I_{вих}$ як за величиною так і за напрямком. Висока стабільність забезпечується низьким рівнем рекомбінаційних базових струмів.

Таким чином, представлені схематичні рішення вказують на те, що в інтегральній мікроелектроніці необхідно формувати біполярні транзистори з низьким рівнем рекомбінаційного базового струму, тобто з низьким m-фактором, бо такі транзистори мають і вищий коефіцієнт підсилення та високу температурну стабільність електричних параметрів схем. Тому запропонований

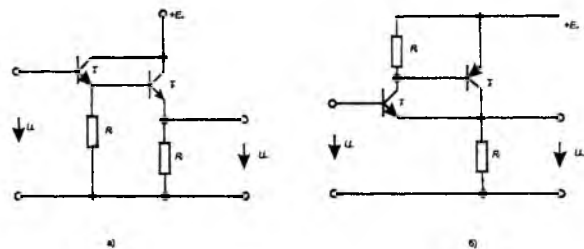


Рис. 5. Схеми Дарлінгтона а) і Шаклаї б), які забезпечують високий вхідний опір та високий коефіцієнт підсилення.

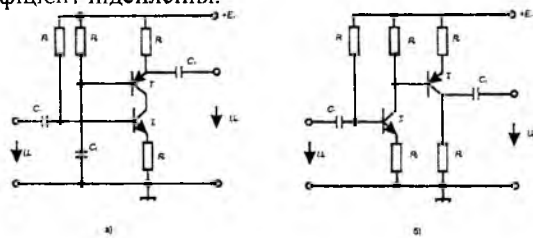


Рис. 6. Малощумовий підсилювач з широкою смугою а) та високо стабільний підсилювач постійного струму на комплементарній парі транзисторів б).

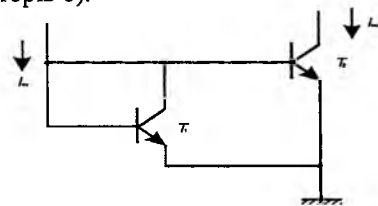


Рис. 7. Схема струмового дзеркала.

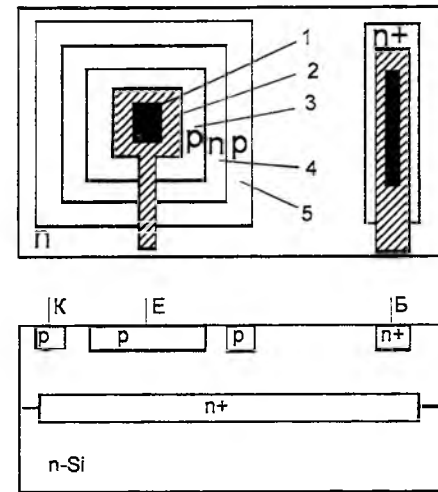


Рис. 8. Латеральний p-n-p-транзистор і його топологічно однорідні області 1-5.

нами тестовий контроль електрофізичного діагностування рекомбінаційного струму бази дозволяє не тільки його моделювати, але і встановлювати певні проектні норми та топологію для різних схематичних рішень.

Повернемось тепер до діагностування латеральних p-n-p-транзисторів. Необхідність постановки такої задачі обумовлена ще тим, що такі транзистори мають горизонтальну топологію, а рухливості дірок є значно меншими рухливості електронів. Тому у відповідності з принципами інваріантно-топологічного підходу на основі фізичного аналізу в латеральному p-n-p-транзисторі можна вже виділити 5 топологічно однорідних областей (рис.8) відповідними фізичними і топологічними параметрами. Струм бази цього виразу опишеться виразом:

$$I_B = j_1 S_M + j_2 S_{M0} + j_3 S_0 + j_p P_E + j_{n6} P_E \omega_6, \quad (7)$$

де $j_1 = j_M + j_{n6} + j_{опз}$; $j_2 = j_{M0} + j_{n6} + j_{опз}$; $j_3 = j_0 + j_{n6} + j_{опз}$; $j_p = j_p^+ + j_p^-$; j_1, j_2, j_p, j_{n6} – рекомбінаційні густини струмів областей 1-3 та активної бази або довжини j_p ; j_{n6} – густина струму рекомбінації в пасивній базі; $\omega_6 = \omega_6 \cdot d$, де ω_6 – ширина бази на фотошаблоні; d – топологічно-інваріантний параметр, що визначає зменшення ω_6 в порівнянні з ω_6 за рахунок ОПЗ переходів і бічних входів при дифузійних процесах.

Струм колектора p-n-p-транзистора в активному режимі при прямому зміщенні емітерного p-n-переходу ($U_{BE} < 0$) описується виразом

$$I_K(U_{BE}) = I_{KK}(U_{BE}) \frac{P_E}{\omega_6} \quad (8)$$

де I_{KK} – топологічно-інваріантний параметр, зв'язаний з рівнем легування епітаксійного шару та глибини залягання емітерного p-n-переходу.

Для визначення топологічно-інваріантних параметрів ми використали окрему групу елементів тестового набору, який містить діодні та транзисторні структури. Дослідження торцевих областей 1-3, які є пасивними в латеральному p-n-p-транзисторі, дуже зручно проводити на діодних структурах. Дійсно, рекомбінація в таких областях не

область – епітаксійний шар емітерним переходом p-p-p-транзистора чи окремим діодом. Ми використали другий варіант, бо для вимірювання він є більш простим.

Вимірювання 3-х тестових діодів (це транзистори в діодному виконанні), які спроектовані за правилами Т1-Т3 показали, що $j_M = j_{M0} + j_0 + j_E$ і точно так же, як і для p-n-p-транзистора області 1-3 теж можуть бути об'єднані в одну область з фізичним $j_S = j_E + j_{n6} + j_{опз}$ і топологічним параметром S_E . Тоді струм бази p-n-p-транзистора в рамках даної біполярної технології на основі кремнієвих епітаксійних структур, опишеться трьома складовими:

тестового а) та типового латерального p-n-p-транзистора з розміром емітера 12x12 мкм б).

Великі значення m-фактора говорять про те, що рекомбінація зосереджена в периферійній частині емітерного переходу і при $U_{BE} > 600-650$ мВ в струмі бази переважає складова I_{a6} , яка зв'язана з рекомбінацією в активній базі (торцевій області).

Для p-n-p-транзистора залежність коефіцієнта підсилення від топології для заданого значення напруги U_{BE} має вигляд:

$$V_{ст p-n-p} = \left(\frac{j_S S_E}{I_{KK} P_E} \omega_A' + j_{a6} \omega_A' + j_p \right)^{-1} \quad (10)$$

Із даного виразу видно, що p-n-p-транзистор буде мати максимальне значення при максимальній площі емітера S_E та мінімальному периметрі P_E (або максимальному відношенні P_E/S_E) та мінімальною шириною бази ω_6 .

Звичайно, більш чутливою до зміни коефіцієнта підсилення є напруга зміщення емітерного переходу, ніж режим колекторного переходу. Аналіз тестових структур p-n-p-транзисторів показав, що максимальний коефіцієнт підсилення можна досягти для $U_{BE} = 0,6$ В, $P_E/S_E = 1,5$, $\omega_6 = 1$ мкм, $V_{ст p-n-p} \leq 80$. Типові значення коефіцієнта підсилення латерального p-n-p-транзистора складають $V_{ст p-n-p} = 20-30$.

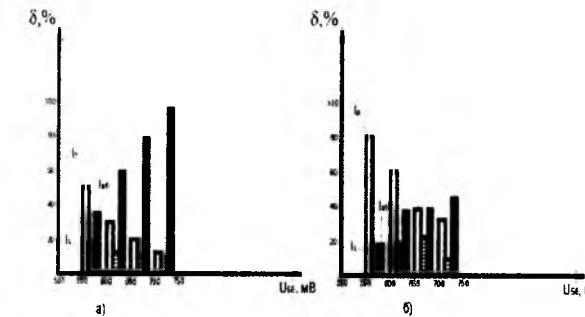


Рис. 9. Гістограми розподілу складових базового струму латерального p-n-p-транзистора: а) тестового; б) типового із площею емітера 12x12 мкм.

$$I_6 = I_S + I_p + I_{a6} = j_S S_E + j_p P_E + j_{a6} P_E \omega_6. \quad (9)$$

Топологічно-інваріантні параметри для моделювання характеристик латеральних p-n-p-транзисторів Т1-Т3 в заданому діапазоні заданих напруг U_{BE} , вибраних аналогічно як і в попередньому випадку для Т5-Т7. Всі три тестових транзистори мали кільцеву конфігурацію заданою площею ($S_E = 1600$ мкм²) емітера.

Розраховані за експериментальними вольтамперними характеристиками j_S (U_{6-c}), j_p (U_{6-c}), j_{a6} (U_{6-c}) та I_{KK} (U_{6-c}) апроксимувались експоненційною залежністю $j = j_0 \exp(U_{6-c}/m\phi_T)$. В цьому випадку отримані наступні значення перед експоненційних членів та m-фактора: $j_{p0} = 4,8 \cdot 10^{-12}$ А/см², $m_p = 1,58$; $j_{a60} = 5,2 \cdot 10^{-12}$ А/см², $m_{a6} = 1,15$; $j_{S0} = 2,8 \cdot 10^{-12}$ А/см², $m_S = 1,03$; $I_{KK0} = 2,2 \cdot 10^{-11}$ А, $m_K = 1,01$, $d = 4,1$ мкм. Різні значення m-фактора вказують на те, що складові струму бази вносять різний вклад в загальний струм бази і залежать не тільки від топологічних розмірів p-n-p-транзисторів, але і від напруги U_{BE} (рис. 9), на якому зображені гістограми залежності струмів I_p , I_S , I_{a6} від напруги U_{BE} для

Висновки

1. Тестовий контроль рекомбінаційних процесів в біполярних транзисторах може бути якісним діагностичним інструментом при проектуванні прецизійних біполярних схем, наприклад, операційних підсилювачів, помножувачів, активних RC-фільтрів.

2. Для введення такого електрофізичного діагностування за величиною рекомбінаційних струмів необхідно розробити бібліотеку тестових елементів (діодів та транзисторів).

3. Доцільно було б зв'язати рівень рекомбінаційних струмів в тестових транзисторах для оцінки надійності схем, наприклад операційних підсилювачів чи помножувачів.

Новосядлий С.П. – к.т.н., професор кафедри радіофізики і електроніки;
Вертепний С.М. – аспірант;
Петрашук М.В. – студент.

[1] Г.Г. Казеннов, В.Я. Кремнев, М.А. Хачатуров. Инвариантно-топологический подход к моделированию функционально-интегрированных элементов СБИС // *Электронная техника. Сер. 3 Микроэлектроника* сс. 44-48 (1987).
[2] С.П. Новосядлий. *Фізико-технологічні основи субмікронної технології великих інтегральних схем*. Сімік, Івано-Франківськ. 351 с (2003).
[3] С.П. Новосядлий. Тестовий контроль електрофізичних параметрів структур ВІС в системній технології високого рівня // *Вимірювальна та обчислювальна техніка в технологічних процесах*, 2, сс. 58-64 (1999).

- [4] С.П. Новосядлий. Сучасні комп'ютерні системи автоматизованого проектування топології ВІС // *Вісник Національного університету "Львівська політехніка". Комп'ютерна інженерія та інформаційні технології*, **386**, сс. 29-37 (1999).
- [5] С.П. Новосядлий. Технологічна САПР на основі тестових структур // *Фізика і хімія твердого тіла*, **3(1)**, сс. 179-189 (2002).
- [6] H. Berger, U. Dreckmann. The lateral p-n-p transistors. A practical investigation of D. C. characteristics // *IEEE Trans. Electr. Dev.*, (7), pp. 1038-1046 (1979).
- [7] А.С. Березин, О.Р. Мочалкина. *Технология и конструирование интегральных микросхем*. Радио и связь, М. 320 с. (1992).

S.P. Novosyadly, S.M. Vertepny, M.V. Petrashchuk

Test Control of Technological System of Autoprogramming for Diagnosing of Recombinating Processes of Bipolar Integral Schemes

*Prekarpathian National University named by V.Stefanyk, 76005,
Ivano-Frankivsk, 57, Shevchenko St.*

On designing bipolar schemes great significance has the choice of construction of active elements of the schemes, namely transistors. For solving this task physicotopological modelling with the use of test structures, which enable clearly determine interconnection of electrophysical parameters, are being widely used. The article deals with the influence of recombining processes in the sphere of n-p-n and p-n-p-transistors on their electrophysical parameters and test structures, which model such processes are determined.

УДК 678.01; 546.74

ISSN 1729-4428

Л.С. Семко, О.І. Кручек, Ю.А. Шевляков, П.П. Горбик

Одержання, структура, електричні й сенсорні властивості композиційних матеріалів на основі полімерів і нанокристалічного нікелю

*Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України
03164, Київ, вул. Генерала Наумова 17*

Розроблено серію композиційних матеріалів на основі полімерів (полівінілхлориду та епоксидної смоли) і нанокристалічного нікелю, чутливих до дії парів розчинників (ацетону, толуолу, станолу) і аміаку. Вивчено структуру, електричні й сенсорні властивості отриманих матеріалів. Встановлено, що поріг перколяції в системі полівінілхлорид - нікель становить 0,095 об'ємної частки, а в системі епоксидна смола - нікель - 0,11. Показано, що розроблені сенсорні композиційні матеріали найбільш чутливі до дії аміаку та ацетону.

Ключові слова: полімер, нікель, композиційний матеріал, структура, властивості, сенсор.

Стаття постуила до редакції 14.02.2008; прийнята до друку 15.03.2009.

Вступ

В наш час значний інтерес викликають питання створення й дослідження композиційних матеріалів (КМ) для одержання газосенсорних систем і сенсорних пристроїв [1,2]. Для розробки сенсорів використовують напівпровідникові оксиди металів, оксиди, леговані металами, матеріали типу полімер - метал, полімер - оксид, вуглецеві нанотрубки та ін. [3-7].

Перспективними матеріалами для чутливих елементів (ЧЕ) сенсорів, що працюють за умов нормальних температур, є КМ на основі полімерів (поліетилену, политетрафторетилену, полівінілхлориду (ПВХ)) і різних форм графіту, а також добавок (оксидів титану і кремнію) [8,9]. В [1,2,5,8,9] нами було показано, що КМ на основі полімерів і терморозширеного графіту (ТРГ) працюють за умов нормальних температур, мають стабільні характеристики, малий час адсорбційного відгуку, їм притаманна оборотність процесів адсорбції-десорбції, багаторазовість використання. Кожний матеріал проявляє селективність до певних газоподібних сполук (парів розчинників, аміаку). Проте, матеріали типу полімер - графіт мало чутливі до таких сполук, як пропан, окис азоту, водень і ін. Тому проблема створення нових сенсорних матеріалів вимагає подальшого розвитку. Перспективним підходом до проблеми створення селективних сенсорних пристроїв є використання мультисенсорних систем, що являють собою набори

сенсорних матеріалів, які характеризуються різною чутливістю до різних сполук [10]. Банк даних таких матеріалів дозволяє створити «адсорбційні портрети» різних газів.

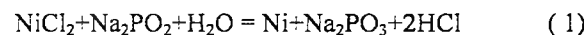
Одним з важливих напрямків створення газосенсорних систем є використання наноматеріалів, що дозволяють значно зменшити розміри сенсорних пристроїв, і одержувати унікальні сенсори [11]. Раніше [12,13] нами було показано, що використання нанорозмірних і нанокристалічних часток металів дає можливість виготовляти однорідні наноконкомпозити з комплексом цінних поліфункціональних характеристик (з високою електропровідністю, магнітними властивостями, чутливістю до впливу різних газоподібних сполук). Проте, сенсорні властивості наноконкомпозитів типу полімер-метал недостатньо вивчені. Немає чітких уявлень, що стосуються механізмів адсорбції-десорбції газоподібних сполук на поверхні наноконкомпозитів. Не з'ясований вплив хімічної природи полімеру й металу на вищезгадані процеси адсорбції-десорбції. Питання розробки наноконкомпозитів з наперед заданою селективністю до певних газоподібних сполук також залишається не вирішеним.

Метою даної роботи є одержання й дослідження структури, електричних і сенсорних властивостей композиційних матеріалів у системі полімер - нанокристалічний нікель.

Для створення сенсорних КМ у якості сполучного використовували термопластичний

полімер ПВХ промислового виробництва і термореактивну смолу ЕД-20, а як електропровідний компонент – нанокристалічний нікель, синтезований у лабораторії.

Нанокристалічний нікель одержували шляхом відновлення його солі NiCl_2 гіпофосфітом натрія в лужному середовищі ($\text{pH} = 8,5 \dots 9$) в присутності ліганду - цитрат-іону. В загальному випадку реакція протікає за рівнянням:



КМ виготовляли за спеціальною методикою, використовуючи спільне перемішування порошоків Ni і ПВХ у розчиннику з подальшим висушуванням і наступним пресуванням пластинок за умови нагрівання. Матеріали на основі епоксидної смоли і нікелю одержували в такий спосіб. Спочатку проводили змішування компонентів (ЕД-20 і Ni) до одержання однорідної маси, а потім додавали затверджувач (10% розчин поліетиленадіаміну в ацетоні) і знову ретельно перемішували суміш. Отриману композицію поміщали між сітчастими електродами з нержавіючої сталі й висушували за нормальних умов протягом 72 годин до повного затвердіння смоли. Товщина пластинок КМ становила $0,5 \pm 0,05$ мм. Вміст нанокристалічного нікелю в КМ змінювали від 0 до 95% (0-0,74 об'ємної частки).

Для визначення середнього розміру часток Ni і його кластерів, а також для досліджень структури отриманих наноматеріалів використовували оптичну й електронну мікроскопію. Середній розмір кристалітів Ni визначали, використовуючи рентгеноструктурний аналіз. Рентгенограми реєстрували на дифрактометрі ДРОН-4-07 у випромінюванні мідного анода ($\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$) з нікелевим фільтром у відбитому пучку й геометрії зйомки за Бреггом-Брентано [14]. Питомий об'ємний електричний опір ($\rho_{\text{КМ}}$) у поздовжньому напрямку зразків (перпендикулярно осі пресування) електропровідних КМ ($\rho_{\text{КМ}} < 10^6 \text{ Ом}\cdot\text{м}$) визначали стандартним чотиризондовий потенціометричним методом за умови постійного струму за ГОСТ 6433.14-71. Значення $\rho_{\text{КМ}}$ високоомних зразків КМ оцінювали за допомогою тераометру Е 6-13А.

Чутливість КМ до впливу парів газоподібних сполук визначали на спеціальних, розроблених і описаних раніше макетах сенсорів [1,9]. Для ідентифікації певної газоподібної сполуки газосенсорний матеріал розміщували між електродами, фіксували й поміщали в камеру (газоконтрольований об'єм). Як інформаційні параметри обрані такі показники: R_0 – початковий електричний опір; R_x – електроопір в певний момент часу; ΔR_x – зміна електроопору ($R_x - R_0$); R_{max} – електроопір, що відповідає максимальній адсорбції газоподібної сполуки; $\Delta R_x/R_0$ – відносна зміна електроопору; t – час впливу газоподібної сполуки. Перед початком подачі в камеру газоподібних сполук проводили вимір R_0 і його компенсацію. Потім у камеру подавали газоподібну сполуку й реєстрували

залежність зміни опору (ΔR_x) від часу впливу газоподібної сполуки t . Після досягнення максимального значення адсорбції камеру продували повітрям для видалення парів сполук і реєстрували процес десорбції (зменшення $\Delta R_x = f(t)$). Для визначення впливу парів розчинників (толуолу, ацетону, етилового спирту), озону, пропану й аміаку на ЧЕ сенсора використовували зразки КМ із різним змістом нікелю. У результаті були отримані криві адсорбційного відгуку чутливого елемента сенсора $R_x = f(t)$ для різних газоподібних сполук.

I. Результати та їх обговорення

Експериментальні результати наведені на рис. 1-4. На рис. 1,а представлена електронна мікрофотографія зразка порошку нанокристалічного нікелю при збільшенні в 5000 разів, на рис. 1,б – мікрофотографія фрагментів структури КМ на основі ПВХ з вмістом Ni 0,13 об'ємної частки. На рис. 2 – залежності питомого об'ємного електричного опору КМ ($\rho_{\text{КМ}}$) на основі полімерів (ПВХ, ЕД-20) і нанокристалічного нікелю від його вмісту. На рис. 3 і 4 – залежності зміни відносного електричного опору зразків від часу впливу газоподібних сполук для КМ на основі ПВХ і ЕД-20 відповідно.

За допомогою вищевказаних методів було встановлено, що отримані порошки



Рис. 1. Мікрофотографії зразків порошку нікелю (а) і КМ ПВХ- Ni (б) з вмістом нікелю $\Theta = 0,13$ об'ємної частки (збільшення 5 000 разів).

нанокристалічного Ni мають наступні характеристики: середній розмір кластерів 2,5 мкм, нанокристалітів – 25 нм, питома поверхня становить $0,5 \text{ м}^2/\text{м}$.

Як видно з мікрофотографій, представлених на рис. 1,а, частки нікелю в порошок існують у вигляді агломератів. За допомогою електронної мікроскопії встановлено, що залежно від змісту нікелю в КМ відбувається зміна макроструктури КМ (рис. 1,б). Ці зміни добре корелюють із даними по електроопору зразків КМ.

Як видно з рис. 2, залежність $\rho_{\text{КМ}}(\Theta)$ для КМ

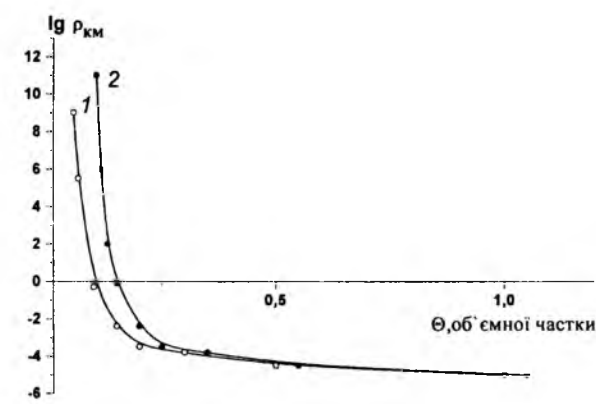


Рис. 2. Залежність логарифма питомого об'ємного електричного опору КМ ($\lg \rho_{\text{КМ}}$) від вмісту нікелю для систем ПВХ – Ni – (крива 1), ЕД-20 – Ni – (крива 2).

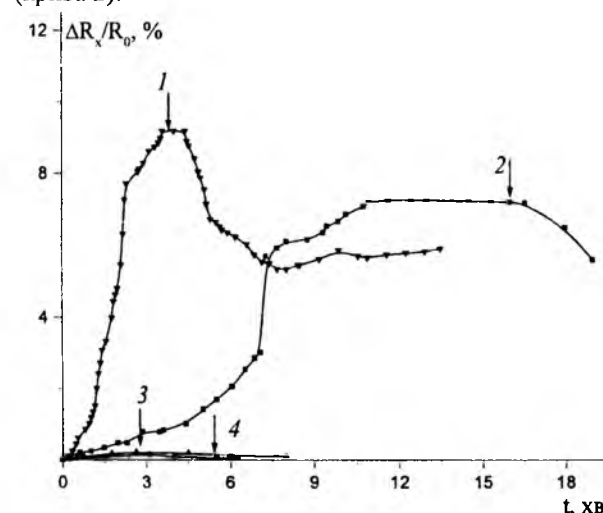


Рис. 3. Залежність зміни відносного електроопору КМ на основі ПВХ і нікелю від часу впливу парів газоподібних сполук (1 – аміак; 2 – ацетон; 3 – толуол; 4 – етанол. ↓ – початок процесу десорбції). Вміст нікелю = 0,13 об'ємної частки.

ПВХ- Ni і епоксидна смола- Ni має стрибкоподібний характер. Нами встановлено, що система ПВХ- Ni має поріг перколяції $\Theta = \Theta_c = 0,095$ об'ємної частки Ni (масова частка 42%). Виявлено, що система ЕД-20 – нікель має один поріг перколяції при вмісті Ni 0,11 об'ємної частки (або 40 масових %). При критичній концентрації $\Theta = \Theta_c$ зникає електропровідність у зразку КМ. Як підтверджують дані електронної

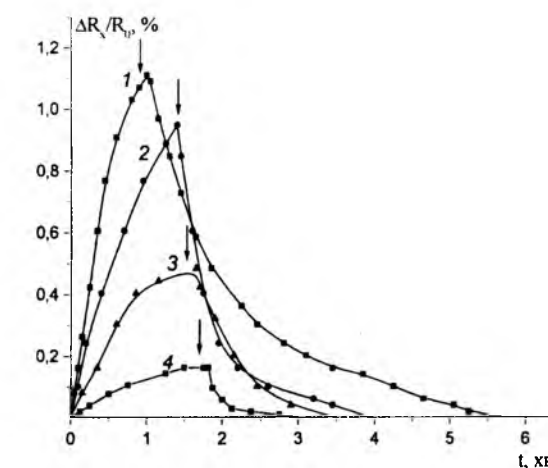


Рис. 4. Залежність зміни відносного електроопору КМ на основі ЕД-20 і нікелю від часу впливу парів газоподібних сполук (1 – ацетон; 2 – аміак; 3 – толуол; 4 – етанол. ↓ – початок процесу десорбції). Вміст нікелю $\Theta = 0,18$ об'ємної частки.

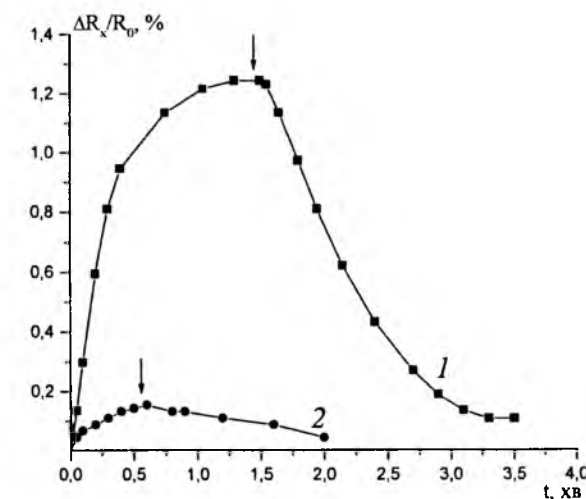


Рис. 5. Залежність зміни відносного електроопору КМ на основі ЕД-20 і нікелю від часу впливу парів ацетону. Вміст нікелю Θ , об'ємної частки: 1 – 0,15; 2 – 0,13; ↓ – початок процесу десорбції.

мікроскопії, в області $0 < \Theta < \Theta_c$ нанокристалічний Ni утворює ізольовані кластери в матриці з полімеру. Стрибокподібне зменшення $\rho_{\text{КМ}}$ зразків КМ в області $\Theta > \Theta_c$ пов'язане з утворенням безперервного самоподібного мультифрактального кластеру із часток нанокристалічного нікелю, що проходить через весь зразок і обумовлює його електропровідність. Подальше збільшення вмісту нікелю приводить до розгалуження мультифрактального кластеру й зменшенню електроопору в зразках КМ.

Відповідно до результатів попередніх робіт [1,2, 5,8,9] зроблено припущення, що саме структура КМ в області $\Theta > \Theta_c$ є найбільш чутливою до впливу газоподібних сполук. Детальне дослідження сенсорних характеристик КМ в області концентрацій $\Theta_c < \Theta < 1$ (рис. 4,5) показало, що найбільша чутливість до впливу газоподібних сполук (ацетон,

толуол, етиловий спирт, аміак) проявляється при $\Theta = 0,11 \dots 0,18$ об'ємної частки Ni, тобто дещо вище порогу перколяції.

Слід зазначити, що при вмісті Ni 0,11 об'ємної частки в КМ на основі ПВХ і Ni (у малопровідній області) зразки мають малу чутливість до газоподібних сполук. Найбільша чутливість проявляється до ацетону, найменша – до аміаку, а до пропану й озону КМ не чутливий. При цьому значення $\Delta R_x/R_0$ для ряду парів сполук зменшуються в такому порядку: ацетон \rightarrow толуол \rightarrow етанол \rightarrow аміак і відповідно становлять 1,0; 0,07; -0,08; -0,11%. Проте, для вищевказаного КМ характерна досить велика швидкість процесів адсорбції-десорбції газоподібних сполук. Так величини t_{\max} для ацетону, толуолу, етанолу та аміаку відповідно становлять 3; 1,5; 1,1; 2 хв.

При збільшенні вмісту Ni у КМ на основі ПВХ і Ni до 0,13 об'ємної частки (50 %) (рис. 3) відбувається збільшення чутливості КМ до газоподібних сполук аміаку й ацетону. При такій концентрації Ni значення $\Delta R_{\max}/R_0$ зменшуються для ряду сполук у напрямку: аміак \rightarrow ацетон \rightarrow толуол \rightarrow етанол і становлять 9,2; 7,2; 0,2; 0,1%, а значення t_{\max} – 4; 12; 4; 8 хв відповідно (рис. 3). При подальшому збільшенні вмісту нікелю до 0,18 об'ємної частки (60 %) спостерігається істотна зміна селективної здатності КМ до впливу газоподібних сполук. Зразки КМ найбільш чутливі до ацетону, однак селективна здатність до інших сполук різко змінюється. Так, значення $\Delta R_{\max}/R_0$ зменшуються в ряді сполук: ацетон \rightarrow аміак \rightarrow толуол \rightarrow етанол і становлять 2,85; 2,6; 0,1; -0,95. Подальше збільшення вмісту нікелю в КМ ($\Theta > 0,18$) приводить до зниження сенсорних характеристик зразків.

Необхідно підкреслити, що в залежності від вмісту Ni у КМ на основі ПВХ і Ni величина $\Delta R_x/R_0$ може мати як позитивні, так і негативні значення. Наприклад, при концентрації 0,11 об'ємної частки Ni величина $\Delta R_x/R_0$ при дії аміаку має негативне значення, а в області $\Theta = 0,13-0,18$ – позитивне.

З'ясуємо далі як впливає хімічна природа полімеру на селективну здатність КМ у системі полімер-Ni до дії парів розчинників, аміаку, озону й пропану. Для цього розглянемо сенсорні характеристики КМ на основі епоксидної смоли та Ni і зрівняємо їх з аналогічними характеристиками КМ ПВХ-Ni. Як видно з рис. 4 КМ, що містять епоксидну смолу та 0,18 об'ємної частки Ni чутливі до парів ацетону, толуолу й аміаку, слабо реагують на етанол і не реагують на озон і пропан. Проте величина $\Delta R_{\max}/R_0$ для цих матеріалів значно менша, ніж відповідні значення КМ на основі ПВХ і Ni. Так, при дії парів газоподібних сполук на КМ ЕД-20-нікель з вмістом Ni 0,18 об'ємної долі значення $\Delta R_{\max}/R_0$ зменшуються в такому порядку ацетон \rightarrow аміак \rightarrow толуол \rightarrow етанол і складають 1,1; 0,95; 0,50; 0,16 % відповідно.

Однак КМ епоксидна смола-нікель мають ряд позитивних якостей. Наприклад, для цих матеріалів характерний малий час відгуку, необхідний для

досягнення $\Delta R_{\max}/R_0$, невеликий час десорбції, більша швидкість адсорбції-десорбції. Так, для КМ, що містять 0,18 об'ємної частки Ni, t_{\max} при впливі парів ацетону – 60 с, аміаку та толуолу 85-100 с. Час десорбції становить для ацетону 5 хв, аміаку – 4 хв, толуолу – 1,7 хв та етанолу – 1 хв, що значно нижче, ніж для КМ на основі ПВХ і Ni.

При зменшенні вмісту нікелю в КМ ЕД-20-нікель до 0,15-0,13 об'ємної частки спостерігається різкий ріст селективної здатності КМ до дії парів ацетону та втрата чутливості до дії парів інших сполук (рис. 5). Так для КМ з вмістом нікелю 0,15 об'ємної частки значення $\Delta R_{\max}/R_0$ складають 1,2%, а при подальшому зменшенні вмісту нікелю до 0,13 об'ємної частки $\Delta R_{\max}/R_0 = 0,18\%$.

Таким чином, зміна хімічної природі полімеру в КМ полімер-нікель приводить до істотної зміни сенсорних характеристик матеріалу.

Отримані дані свідчать про те, що кожна крива залежності електричного опору від часу ($\Delta R_x = f(t)$, або $\Delta R_x/R_0 = f(t)$), що відповідає процесам адсорбції-десорбції газоподібних сполук, характерна тільки для даної сполуки й відрізняється від інших сполук такими параметрами: часом, необхідним для адсорбційного відгуку (t_0), швидкістю росту електроопору, часом для досягнення рівноважного значення $R_x = R_{\max}$ (насичення), значенням R_{\max} (величина еквівалентна адсорбції при насиченні), часом десорбції й ін. Максимальний відгук сенсорного матеріалу ($\Delta R_{\max}/R_0$), час необхідний для досягнення цього значення (t_{\max}) і інші сенсорні характеристики залежать як від хімічної природи газоподібної сполуки, так і від природи полімеру.

Щоб з'ясувати, як впливає тип електропровідного компонента на сенсорні властивості КМ, порівняємо сенсорні характеристики нанокompозиту ПВХ-нікель і отриманого раніше КМ ПВХ-ТРГ [2]. Порівняльний аналіз показує, що сенсорні характеристики цих матеріалів істотно відрізняються, не дивлячись на використання того самого типу полімеру. Так, КМ, що містить 0,08 об'ємної частки ТРГ, має підвищену селективну здатність до парів ацетону й толуолу ($\Delta R_x/R_0$ 4,0 і 3,0% відповідно) і малу чутливість до аміаку. На відміну від КМ на основі ПВХ і ТРГ, нанокompозит ПВХ-нікель проявляє найбільшу чутливість до парів аміаку. Така різниця пояснюється, зокрема, спорідненістю нікелю до аміногрупи азоту й аміаку.

Таким чином, аналіз отриманих даних свідчить, що навіть невелика зміна в складі нанокompозиту приводить до зміни селективної здатності матеріалу до різних сполук, швидкості адсорбції й десорбції, максимальних значень ΔR_{\max} , часу адсорбції й десорбції й інших сенсорних характеристик. Залежно від складу КМ змінюється вигляд кривих адсорбційного відгуку, швидкість процесів адсорбції-десорбції, селективність ЧЕ сенсора до дії різних газоподібних сполук.

Розглянемо основні причини зміни електроопору КМ при впливі газоподібних сполук. В [1] показано, що електроопір провідного зразку КМ в області

вмісту Ni $\Theta_3 \leq \Theta < 1$ можна представити у вигляді: $R_{\text{КМ}} = R_1 + R_2 + R_3$, де R_1 – сумарний електроопір часток Ni, R_2 – опір, обумовлений безпосереднім контактом часток Ni між собою, R_3 – опір, що виникає при протіканні електричного струму через зазор між частками.

Згідно з експериментальними даними в області концентрацій Ni $\Theta \gg \Theta_c$ значення електроопору зразка КМ $R_{\text{КМ}} \sim R_1$. У цьому випадку чутливість КМ до впливу газоподібних сполук буде визначатися в основному взаємодією газоподібних сполук із частками Ni, розташованими на поверхні КМ. Відомо, що електропровідність у нікелі здійснюється за рахунок електронів. Тому адсорбційна взаємодія викликає зміну кількості носіїв заряду на поверхні нікелю і їхньої рухливості за рахунок відтягнення електронів від поверхні. Внаслідок цього змінюється концентрація носіїв зарядів в об'ємі Ni, що приводить до зміни електроопору зразку КМ. Слід відзначити, що при великому вмісті Ni у КМ зразки мають низький питомий опір ($\rho_{\text{КМ}} = 10^{-3} \dots 10^{-5} \text{ Ом}\cdot\text{м}$) і зміна опору за рахунок взаємодії газоподібних сполук з поверхнею Ni невелика. Це призводить до низької чутливості КМ до дії газоподібних сполук в області концентрацій Ni $\Theta \gg \Theta_c$. Встановлено, що в області концентрацій $\Theta_c \leq \Theta \ll 1$ для систем ПВХ- Ni (поблизу порогу перколяції при підході праворуч) значення $R_{\text{КМ}} \gg R_1$, тому $R_{\text{КМ}} \approx R_2 + R_3$. Контактний опір R_2 та величина зазору між частками Ni при дії газоподібних сполук може змінюватися. Найбільш суттєво контактний опір та зазор між фрактальними структурами Ni змінюється поблизу порогу перколяції Θ_c , коли утворюється неперервний нескінчений кластер з Ni, що проходить через весь зразок КМ. Це пояснює суттєве збільшення швидкості росту електроопору поблизу порогу перколяції ($\Theta > \Theta_c$) зразків КМ при дії газоподібних сполук.

Відзначимо, що селективна здатність КМ до впливу газоподібних сполук значною мірою залежить від спорідненості цих сполук до полімеру, електропровідного компоненту і модифікатору. В зв'язку з тим, що полімер є ізолятором, адсорбційна взаємодія із кластерами полімеру, розташованими на поверхні КМ, не може безпосередньо змінити електроопір зразка. Проте, можна припустити, що адсорбція газоподібних сполук на поверхні полімеру приводить до невеликого розширення приповерхнього шару полімеру і, як наслідок, до зміни лінійних розмірів інших складових і зразку в цілому. В [15] показано, що в результаті адсорбції газоподібних сполук на поверхні пористих тіл можуть змінюватися лінійні розміри зразку.

Звичайно адсорбція газоподібних сполук викликає розширення зразка, однак можливо й скорочення зразка (наприклад, при адсорбції аміаку на склі) [15]. У тому випадку, коли адсорбція газоподібних сполук на поверхні КМ викликає розширення зразку, збільшується зазор між фрактальними структурами й зменшується площа контактної плями між частками Ni. При цьому збільшується контактний опір R_2 і R_3 і значення $R_{\text{КМ}}$. У тому випадку, коли в результаті адсорбції зазор між фрактальними структурами зменшується і спостерігається зменшення контактної опору й значення $R_{\text{КМ}}$, тоді відгук сенсорного матеріалу стає негативним ($\Delta R_x/R_0 < 0$). Таким чином, сумарний відгук сенсора залежить від впливу газоподібних сполук на всі рівні структури КМ. Більшість розроблених газосенсорних матеріалів працюють за нормальних умов (температура 10-30 °C), мають початковий відгук менше 4 с, малий час адсорбції-десорбції, для них характерні повна оборотність процесів адсорбції-десорбції, стабільність експлуатаційних характеристик і селективна здатність до певних газоподібних сполук. Отримані результати можуть бути використані для створення чутливих елементів сучасних сенсорів і сенсорних систем для детектування аміаку.

Висновки

Отримано серію композиційних матеріалів на основі полімерів (ПВХ і ЕД-20) і нанокристалічного Ni, чутливих до впливу парів розчинників (ацетону, толуолу, етанолу) і аміаку. Встановлено закономірності зміни структури, електричних і сенсорних властивостей КМ залежно від вмісту нікелю. Показано, що системи ПВХ-нанокристалічний Ni та ЕД-20 – нанокристалічний Ni мають поріг перколяції $\Theta_c = 0,095$ та $\Theta_c = 0,11$ об'ємної частки відповідно. Електропровідні матеріали з вмістом нікелю 0,11- 0,18 об'ємної частки проявляють найбільшу чутливість до впливу парів газоподібних сполук. Виявлено, що чутливість КМ до впливу газоподібних сполук залежить від хімічної природи газоподібної сполуки і компонентів КМ, а також від його складу. Отримані газосенсорні матеріали працюють за нормальних умов, мають початковий відгук 4 с, їм притаманна стабільність експлуатаційних характеристик і оборотність процесів адсорбції-десорбції.

- [1] Л.С. Семко, Я.И. Кручек, П.П. Горбик Газосенсорные материалы на основе графитов, полимеров, оксидов титана и кремния // *Физико-химия наноматериалов и супрамолекулярных структур*. 2, сс. 159-191 (2007).
- [2] Л.С. Семко, Я.И. Кручек, Ю.А. Шевляков, П.П. Горбик, Е.И. Оранская Влияние диоксида титана на электросопротивление и сенсорные свойства композиционных материалов на основе поливинилхлорида и терморасширенного графита // *Неорганические материалы*. 43 (4), сс. 420-426 (2007).

- [3] П.М. Таланчук, Б.А. Шматко, Л.С. Заика, О.Е. Цветкова *Полупроводниковые и твердо-электролитные сенсоры*. Техника, К. 224 с. (1992).
- [4] П.М. Таланчук, С.П. Голубков, В.П. Маслов и др *Сенсоры в контрольно-измерительной технике*. Техника, К. 175 с. (1991).
- [5] Я.І. Кручек, Л.С. Семко, Ю.А. Шевляков, І.І. Гаращенко Електрофізичні і сенсорні властивості композитів на основі політетрафторетилену і графітів // *Хімія, фізика та технологія поверхні*. (10), сс. 156-160 (2004).
- [6] Б.Ш. Галямов, С.А. Завьянов, Л.Ю. Куприянов Особенности микроstructures и сенсорные свойства нанонеоднородных композитных пленок // *Журнал физической химии*. 74. сс. 459-464 (2000).
- [7] Э.Г. Раков Химия и применение углеродных нанотрубок // *Успехи химии*. 70 (10), сс.935-973 (2001).
- [8] Л.С.Семко, Я.І.Кручек, Ю.А.Шевляков, Л.С.Дзюбенко, П.П.Горбик, О.О. Чуйко Взаємозв'язок між структурою, електрофізичними і сенсорними властивостями композиційних матеріалів на основі полівінілхлориду та терморозширеного графіту // *Фізика і хімія твердого тіла*. 6(4), сс. 685-691 (2005).
- [9] Л.С. Семко, Ю.А. Шевляков, Я.І. Кручек, О.О.Чуйко, П.П. Горбик Вплив газоподібних сполук на електричні властивості вуглецьнаповнених полімерних композиційних матеріалів // *Доповіді НАН України*. (6). сс. 100-106 (2004).
- [10] Л.Ю. Куприянов Возможности нанотехнологий для создания новых типов высокочувствительных химических сенсоров // *Новости науки*. (1).сс. 30-35 (2004).
- [11] А.Д. Помогайло, А.С. Розенберг, И.Е. Уфленд *Наночастицы металлов в полимерах*. Химия, М. 672 с. (2000).
- [12] Л.С. Семко, Ю.А. Шевляков, О.О. Чуйко, П.П. Горбик Газосенсорні нанокompозити на основі поліетилену і нанокристалічного нікелю // *Металлофізика і новішіе технології*. 28 (6), сс.729-737 (2006).
- [13] L.S. Semko, V.M. Ogenko, S.L. Revo, V.N. Mishchenko, E.I. Oranskaya and al. Electric and magnetic properties of composite materials in the polyethylene-nanocrystalline nickel system // *Functional Materials*. 9 (3), pp. 761-764 (2002).
- [14] Гинье.А. *Рентгенография кристаллов*. Физматгиз, М. 394с. (1961).
- [15] Литтл. Л. *Инфракрасные спектры адсорбированных молекул*. Мир, М. 514с. (1969).

L.S. Semko, O.I. Crychek, Yu.A. Shevlyakov, P.P. Gorbyk

Receipt, Structure, Electric and Sensory Properties of composition Materials on the Basis of Polymers and Nanocrystals Nickel

*Institute of chemistry of surface the name of O.O. Chouyca national academy of of sciences of Ukraine
03164, Kiev, General Naoumov, 17, Str.*

A series of composite materials based on Polymers (polyvinylchloride and epoxyde resine ED-20) and nanocrystalline nickel sensitive to an influence of vapors of solvents (acetone, toluene, ethanol) and ammonium has been prepared. The structural, electrical, and gas-sensing properties of composite materials have been studied. It is determined that a percolation threshold values of polyvinylchloride-nickel and epoxyde resine-nickel systems are 0,095 and 0,11 volume parts respectively. It is shown that sensory of composite materials is more sensitive to an influence of ammonium and acetone.

УДК 681.31, УДК 621.382

ISSN 1729-4428

Р.Б. Атаманюк

Можливості молекулярного нашарування та спосіб тестового контролю якісного формування контактів в субмікронних структурах ВІС

Прикарпатський Національний університет ім. В. Стефаника

Основною тенденцією розвитку субмікронної та наноелектроніки є підвищення ступеня інтеграції і швидкодії за рахунок зменшення елементів структур великих інтегральних схем. Вимоги до отримання субмікронних та наномікронних елементів та їх високої відтворюваності на всій площі напівпровідникового кристала, на якому розміщена топологія і багаторівнева розводка в межах 3-5 % диктують необхідність розробки досконаліших процесів проекційної електронної літографії та анізотропного плазмохімічного проявлення і травлення. Ці процеси є особливо актуальними для відтворення кроку багаторівневої розводки (менше 1.5 мкм).

Розглядаються технологічні прийоми, за допомогою яких можна понижувати потенційні бар'єри між металом та легованим напівпровідником та вимірювати перехідні контактні опори. Після якісного відкриття і профілювання контактів в міжшаровій ізоляції на спеціально підготовлених тестових структурах проводиться осадження міді в контакти, використовуючи спеціальні розчинники. При наявності атомарно чистої поверхні в донній частині контактів проходить осадження суцільної плівки міді на моно - Si . Якщо контактні вікна не достатньо якісно відкриті, то мідь або не буде осаджуватись, або плівка міді буде неоднорідною.

Ключові слова: наноелектроніка, інтегральна схема, молекулярне нашарування, тестовий контроль.

Стаття поступила до редакції 07.03.2008; прийнята до друку 15.03.2009.

I. Можливості молекулярного нашарування.

Метод молекулярного нашарування (МН) ґрунтується на синтезі твердих речовин на поверхні твердого тіла, кристалічна гратка якого служить матрицею для побудови на ній структурних топологічних одиниць [1]. Синтезовані речовини з великою точністю можуть відтворювати кристалічну будову матеріалу підкладки чи структури.

Молекулярне нашарування як метод має ряд унікальних властивостей і дозволяє реалізувати чи відтворити:

- регулярно побудовані шаруваті структури з високою стехіометрією;
- фазове перетворення при низьких енергіях;
- хімічний склад і будову синтезуючої речовини;
- синтез однієї чи декількох хімічних речовин в заданій послідовності при порівняно невисоких температурах і тиску;
- планарну, конформну поверхню під субмікронні контакти;
- малий крок металізації чи розводки в структурах ВІС.

Різноманітністю методу молекулярного нашарування є метод атомарно-шарової епітаксії, який є близьким до молекулярно-пучкової та газофазної епітаксії, що дозволив синтезувати тонкоплівкові шари оксидів і сульфідів в шаруватих структурах ВІС [2, 3].

Сьогодні даний метод з успіхом використовується для низькотемпературного вирощування шарів арсеніду галію GaAs [4].

Аналіз показує, що метод МН за сукупністю параметрів відповідає низькій температурі осадження, кристалографічній структурі, стехіометрії плівок, конформності відтворення рельєфу поверхні, високої прецизійності росту, – має найвищі переваги. Тут також треба зауважити, що при молекулярному нашаруванні можливе застосування радіаційної обробки, що дозволяє отримувати шари із заданими властивостями при низьких температурах і тисках.

Розглянемо реальні можливості методу МН в субмікронній і нанотехнології формування структур.

Найбільший інтерес викликає застосування методу МН для формування і стабілізації гетеромереж розподілу та модифікації властивостей напівпровідникових матеріалів і металів.

1. Формування гетеромереж розподілу в

шаруватих структурах.

Основні параметри ВІС, їх елементів та функціональних приладів в значній мірі визначається характеристиками границь розподілу, які формуються за правилами структурного і геометричного проектування [5].

Виходячи із цих правил сформулюємо вимоги до технологічних умов формування міжфазових меж шаруватих структур. Так, у випадку гетероморфної межі розподілу, коли плоскі гратки двох або більше фаз перебувають в контакт і повинні мати загальну кристалографічну природу та близькі геометричні параметри (в межах до 15%), задача її формування зводиться до вилучення не контрольованих домішок і дефектів з поверхні матриці, до відновлення атомарної поверхні та нанесення необхідної фази високого степеня стехіометрії. Для виконання цієї задачі необхідно реалізувати так званий суміщений процес (рис.1)



Рис. 1. Суміщений процес формування стабільної гетерофазної межі розподілу: 1 – напівпровідникова прокладка; 2 – природний оксид; 3 – розірвані хімічні зв'язки; 4 – стабілізація хімічних зв'язків; 5 – нарощений функціональний шар.

Як бачимо, суміщений процес вимагає вилучення з поверхні напівпровідникової підкладки неконтрольованих за хімічним складом фаз, наприклад, природних оксидів, які утворюються в результаті контакту поверхні підкладки з атмосферою і технологічним середовищем (H_2 , O_2 , N_2 , Ag). Далі, в єдиному технологічному циклі проводиться стабілізація підготовленої поверхні шляхом обробки її легкодисоціюючими сполуками, які містять атоми галогенів, сірки та інших стабілізуючих елементів. В цьому випадку проходить стабілізація розірваних зв'язків на поверхні напівпровідникової підкладки з утворенням комплексів, що стабілізують властивості межі розділу. Далі на заключному етапі наноситься необхідний шар напівпровідника, діелектрика чи металу у відповідності із структурними і геометричними принципами побудови стабільних міжфазних гетеромереж.

Метод МН дозволяє здійснити суміщений процес при досить низьких температурах, коли дифузійні процеси не відбуваються. Це дуже важливо для кремнієвої технології ВІС і стає принциповим в субмікронній технології ВІС та функціональних приладах на основі багатокомпонентних напівпровідників. Надзвичайно висока прецизійність росту при молекулярному нашаруванні дозволяє вже управляти ним на рівні моношару близько 0,3 нм та добиватися високої степені стехіометрії нанесеної сполуки, що стабілізує і мінімізує міжфазну межу.

Прикладом такого суміщеного процесу в методі МН є обробка Si – пластин із структурами в гексаметилдисалазані (ГМДС) перед нанесенням фоторезиста як маски для формування топології функціональних шарів з високою роздільною здатністю (меншою за 0,5 мкм), з малими планаризованими контактами (менше за 0,5x0,5 мкм) та малим кроком розводки (меншим за 1,5 мкм) [6].

2. Стабілізація параметрів гетерофазної межі розподілу.

В технології формування межі розподілу існує проблема стабільності границі розподілу в залежності від температурних впливів радіаційної і фотонної обробки, плазмохімічної дії. Особливо характерна деградація властивостей шаруватих структур ВІС на основі багатокомпонентних напівпровідників. Вона, в першу чергу, визначається хімічною нестабільністю міжфазового гетеророзподілу. В цьому випадку швидкість деградації можна значно зменшити шляхом підбору і формування надтонкого шару безпосередньо на межі розподілу, хімічно інертного відносно пограничних фаз. Такий проміжний шар називається бар'єрним.

До бар'єрних шарів виставляються наступні вимоги. Кожен такий шар повинен бути досить тонким (меншим за 10 нм) щоб не впливати на кристалографічну природу границі розподілу. В цьому випадку бар'єрний шар успадковує природу матриці і формуючого функціонального шару, не порушуючи тим самим принцип структурної відповідності. Крім того бар'єрний шар має бути суцільним щоб забезпечити хімічну пасивацію поверхні. Прикладом такого бар'єрного шару можуть бути шари діоксиду та нітриду кремнію, за допомогою яких формують спейсери в затворній системі субмікронних структур МОН ВІС (рис.2). За допомогою спейсерної технології [6] забезпечується високоякісна планаризація поверхні структури для надійної металізації розводки, а також бічна пасивація затворної системи.

Враховуючи властивості методу МН, а саме, високу прецизійність росту (0,3 – 0,5 нм) швидко досягається суцільність покриття (через 5 -10 моношарів). За рахунок хемосорбційного механізму росту та низької температури процесу його формування забезпечується надійна стабілізація міжфазової межі розподілу.

Теплота утворення оксидів, які використовуються в ролі бар'єрних шарів, повинна бути за абсолютною величиною в декілька разів більшою, ніж у сульфиду цинку. Для позитивного ефекту при використанні бар'єрного шару у вигляді оксиду необхідно, щоб його нормований об'єм був меншим нормованого об'єму напівпровідника або функціонального шару структури ВІС. Наприклад, пасивація алюмінієвої металізації бар'єрним шаром, сформованим оксидуванням в гарячій деіонізованій воді [6], який забезпечує пасивацію металізації із алюмінієвих сплавів та мінімізує хіллокоутворення, що є причиною корозійного руйнування як контактів, так і розводки структур ВІС.

3. Модифікація поверхонь шаруватих структур.

Зазвичай методи модифікування поверхні напівпровідників або функціональних шарів структур ВІС пов'язані з обробкою у водних розчинах [5].

Проте процеси модифікування, які проходять в різних реагентах, погано відтворюються і дуже залежні від чистоти самих реагентів.

Метод МН дозволяє достатньо просто модифікувати поверхню напівпровідників для різних цілей, наприклад, формувати один або декілька моношарів, що містять кисень, сірку чи азот, тобто проводити оксидування, сульфатування або нітридацію поверхні.

В цьому випадку гомоморфна межа розділу формується за правилами відповідності нормованих об'ємів в системі напівпровідник – перехідна область – функціональний шар [6]. Зокрема, розроблений технологічний процес нітридації підзатворного діелектрика структур МОН ВІС, який забезпечує термохвильову стабілізацію зарядового стану Si - SiO₂ або порогової напруги ΔU - чи напруги плоских зон ΔU_{FB} . Така гібридизація оксиду проводиться або з газового середовища кисню, легованого аміаком, ще при формуванні підзатворного діелектрика або швидким фотонним відпалом в атмосфері азоту.

При формуванні фотолітографічного рисунка (топології) на поверхні структур ВІС з високою планаризацією поверхні велике значення має адгезійна здатність поверхні оксиду, нітриду, полікремнію алюмінію, ФСС, БФСС, до плівок фоторезисту які наносяться при формуванні рисунка. Адгезія резистивної плівки до функціональних шарів структур ВІС знижується за рахунок наявності вологи в плівках оксиду, чи полікремнію і алюмінію. Це суттєво знижує роздільну здатність проєкційної літографії. Саме плазмова обробка пластин із структурами ВІС в парах гексаметилдисалазану підвищує на порядок адгезивні властивості фоторезисту ФП-051МК, що забезпечує анізотропне плазмохімічне травлення їх, та забезпечує крок



Рис. 2. Бар'єрні шари в спейсерній технології формування затворної системи структури МОН ВІС.

розводки, як по металу так і по полікремнію (силіциду) менше ніж 1,5 мкм. Така обробка

забезпечує модифікацію атомарно-чистої поверхні пластини.

Одним із найбільш перспективних методів МН є метод локального модифікування експонованих плівок фоторезиста та іонно-плазмового проявлення прихованого модифікованого зображення [6].

В основі методу лежить використання відомих в хімії високомолекулярних сполук реакцій модифікування полімерів та процесів літографії.

Сутність методу полягає в наступному:

- сильне поглинання актинічного випромінювання резистом і запис зображення в тонкому поверхневому шарі відносно товстого шару фоторезиста (приблизно 1 мкм);
- фіксування захованого зображення шляхом модифікування експонованих (або не експонованих) областей плівки резиста неорганічними або елементарно органічними сполуками, які вступають з резистом в хімічну взаємодію, так зване локальне модифікування;
- проявлення захованого модифікованого зображення анізотропним іонно-плазмовим травленням не модифікованих областей плівки, що зберегли елементарний склад.

Переваги локального модифікування при проєкційній літографії:

- виключення утворення стоячих хвиль та неконтрольованих засвіток інтерференції чи дифракції внаслідок використання висококонтрастного резиста;
- використання оптичних систем з високою числовою апертурою, що дає високу роздільну здатність;
- підвищення контрастності за рахунок іонно-плазмового анізотропного проявлення;
- можливість використання для захисту фотошаблонів від повторюючих дефектів.

Базовим процесом методу МН є локальне хімічне модифікування (ЛХМ) в основі якого є реакція силірування (введення триметилсилільної групи замість активного атома водню з використанням ГМДС).



Рис. 3а. Негативний рельєф в плівці позитивного резиста ФП-051МК, сформований кисневим плазмовим травленням (модифікування ГМДС).

Дана технологія дозволяє отримувати як негативний так і позитивний рельєф в функціональних шарах (рис. 3). Особливо це важливо для формування захоронаних контактів у багаторівневій розводці (рис. 3а) та забезпечення малого кроку полікремнієвої чи алюмінієвої металізації (рис. 3б).

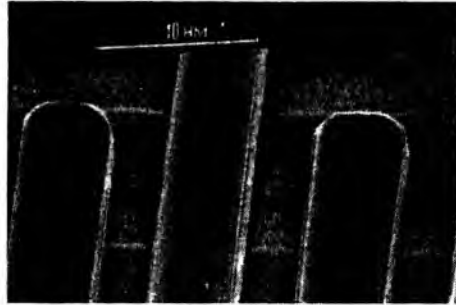


Рис. 3б. Позитивний рельєф в двошаровій структурі ВІС (модифікування ГМДС), що забезпечує крок розводки менше 1 мкм.

Даним методом визначалися граничні розміри, яких можна досягти проекційною літографією з використанням при експонуванні ртутно-ксенонової лампи ДРКс-500 з довжиною хвилі 193 нм та $[(CH_3)_3Si]_2NH$ силіліруванням заекспонованої плівки резиста в гексаметилдिसалазані (ГМДС) (рис. 4).



Рис. 4а. Формування позитивного рельєфу силіцидної розводки.

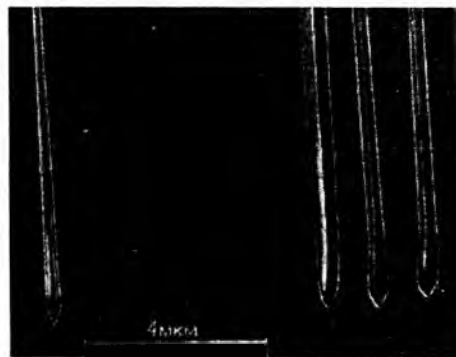


Рис. 4б. Модифікований електронний резист типу МАК для формування негативного рельєфу в шаруватих структурах.

Із рисунка видно, що процес дозволяє відтворювати нанорозміри. Особливо цікавий даний метод для локальної багатозафарної епітаксії.

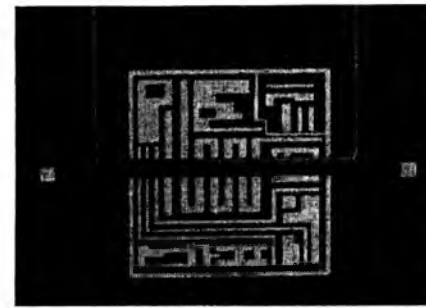


Рис. 5. Проміжний фотоортіпал (ПФО) для проекційної літографії використовується із захисною плівкою реліктів.

Як метод МН для захисту фотошаблонів від повторюючих дефектів. Відповідна оцінка роздільної здатності субмікронної і наномікронної проекційної літографії проводилася за тестовою структурою, зображеною на рис 6.

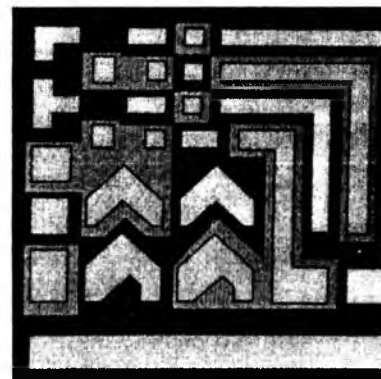


Рис. 6. Тестова структура на визначення роздільної здатності проекційної літографії.

На рисунку 7 показана алюмінієва металізація субмікронних структур з використанням резиста ФП-051МК в парах ГМДС, що забезпечує крок металізації менше 1 мкм. Тут розмір протравленого рельєфу складає 0,1 мкм (відмітка на фото рис. 7).



Рис. 7. Модифікування фоторезиста ФП-051МК силіліруванням в ГМДС для відтворення субмікронних розмірів по аргону (менше 1 мкм) алюмінієвої металізації.

Використовуючи процес модифікації позитивного фоторезиста ФП-051МК в парах гексаметилдисалазана, можна зменшити площу металізованих контактів та розводки структур ВІС з

70% до 45-48%, що дасть можливість підняти вихід придатних субмікронних структур ВІС до рівня 50-60%. Наступна тестова структура (рис 8) називається холлівською структурою.

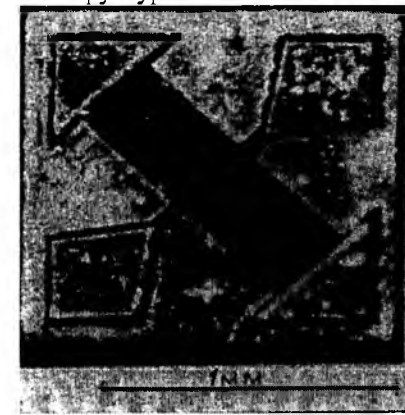


Рис. 8. Холлівська тестова структура, за допомогою якої визначається холлівська рухливість в шаруватих структурах чи каналах польових транзисторів як з індукованим каналом так і з модельованим легуванням.

Висновки

Метод молекулярного нашарування можна застосувати з великим успіхом як в субмікронній, так і в нанотехнології формування структур ВІС з гетеро- і гомоморфними межами розділу для забезпечення високої термостійкості стабільності шаруватих структур ВІС, виконаних на різних підкладках (Si, GaAs, і т.д.) з використанням проекційної літографії. Із вище викладеного матеріалу видно, що метод МН з використанням модифікації позитивного резисту типу ФП-051МК в проекційній літографії дозволяє довести топологічні розміри функціональних шарів, в тому числі багаторівневої розводки, до рівня електронної літографії. Причому рельєф можна створювати як позитивний так і негативний, а також виконувати на високому рівні профілювання захоронаних контактів.

II. Спосіб тестового контролю якісного формування контактів

1. За останні роки польовий транзистор із структурою метал – окисел – напівпровідник (МОН) став реальною основою елементної бази ВІ – К – Д – МОН – структур ВІС.

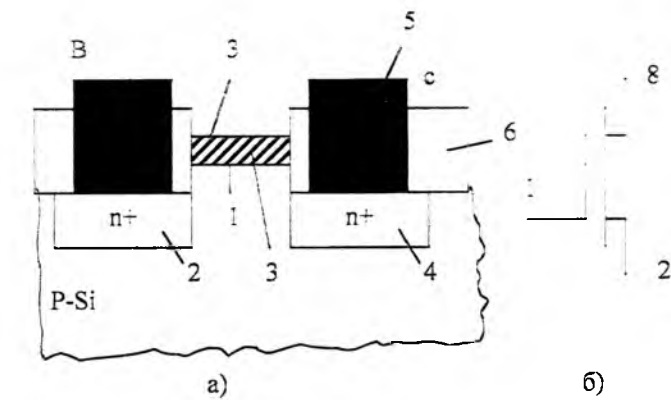


Рис. 9. Структура типового польового МОН – транзистора з металевим затвором: а) та його схемне позначення; б) 1- тонкий окисел затвора, 2 – витік, 3 – металевий електрод затвора або канал трьох - чи дисиліциду; 4 – стік; 5 – контакт достоквої області; 6 – товстий шар оксиду.

Характеристики такого МОН – транзистора залежать від декількох параметрів, із яких найбільш важливим є постійна часу RC – ланка. Через R і C позначено відповідно повний ефективний опір і ємність затвора між'єднань даного рівня. Чим більше значення RC, тим менша швидкість функціональної структури. Зв'язок між величиною RC і розмірами структури є досить складним тому, що повна ємність залежить від характеристичного розміру та вигляду топології. Якщо приймати

$$R = R_s \frac{L}{W}, C = LW \epsilon_0 / t_{ok} \quad (1)$$

$$RC = R_s L^2 \epsilon_0 / t_{ok} \quad (2)$$

де L і W – відповідно довжина і ширина електрода затвора, ϵ_0, t_{ok} – діелектрична постійна та товщина оксиду, R_s – поверхневий опір між'єднання:

$$R_s = \frac{\rho}{t}, \rho \text{ і } t - \text{питомий опір і товщина шару}$$

між'єднання. Таким чином, зменшення розмірів по вертикалі при якому зменшується t і t_{ok} , приводить до різного зростання RC ланки. При заданих t і t_{ok} величина RC залежить тільки від L і не залежить від W. Але для субмікронних розмірів ця залежність порушується із-за крайових польових ефектів. Крайовий ефект вносить суттєвий вклад в загальну ємність при ширині вже менше за 5 мкм, але при ширині (W більше за 5 мкм) ним можна знехтувати. На рис. 10 показана залежність прольоту електронів в структурі від характеристичного розміру статичної мішені з полікремнієвим затвором та із затвором із тугоплавкого металу. Очевидно, що час прольоту носіїв зростає для структур із характеристичним розміром менше за 2 мкм. Ці криві характеризують ефект обумовлений високим опором між'єднань, який визначається ступенем профілювання контактних вікон, частотою контактних вікон, їх

ступенем легування, сегрегацією домішок, типом затвора та багаторівневої розводки, її кроком. Ряд дослідників проводили розрахунок повної ємності розводки від ширини електроду затвора. Вони подали повну ємність у вигляді суми трьох складових:

$$C = C_A + C_B + C_S \quad (3)$$

де C_A, C_B, C_S – відповідно позначають власну ємність паралельного площинного конденсатора згідно виразу (1), ємність нижньої межі металу над затворним оксидом та ємність бічних стінок.

2. Теоретичні розрахунки і аналіз результатів.

Дослідженнями встановлено, що при ширині затвора меншій за 3 мкм ємність бічних стінок вносить основний вклад в повну ємність структури.

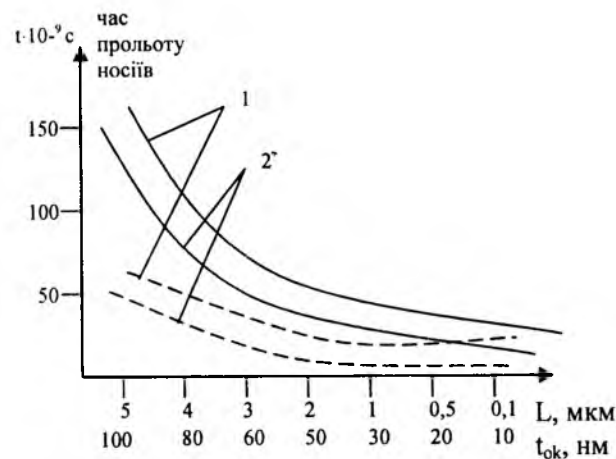


Рис. 10. Залежність часу прольоту носіїв заряду від товщини каналу L (суцільна лінія) та товщини підзатворного діелектрика $t_{ок}$ для різних затворів: 1 – полі – Si – затвор (20 Ом/на одиницю площі) і 2 – силіцидний затвор (1 Ом/на одиницю площі).

На рис. 11 подано залежності ємності, опору і постійної ланки (RC) в залежності від норми проектування (ширини лінії). Ці дослідження проведені для структури, що містить нітрид кремнію товщиною 0,2 мкм, який покриває доріжку алюмінію Al, товщиною 1 мкм, яка, в свою чергу, знаходиться на півці двооксиду кремнію товщиною 0,6 мкм. Величина RC майже не залежить від ширини лінії, яка більше за 3 мкм.

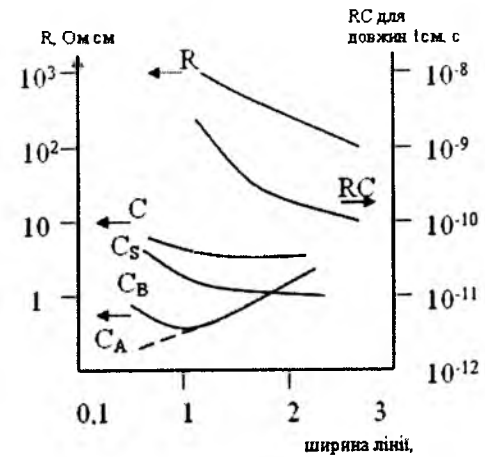


Рис. 11. Залежність ємності, опору і постійної часу RC ланки від норми проектування для лінійного провідника $l = 1$ см (C_A – власна ємність, C_B – ємність нижньої межі металу, C_S – ємність бічних стінок, C – загальна ємність).

На рис. 12 показані залежності постійної часу RC і часової затримки в польовому транзисторі з МОН структурою та з p-каналом, затвори якого виконані з легованого полі – Si, дисиліциду титану, алюмінієвого сплаву AKH_0-H .

Струмопровідна система із силіциду забезпечує покращення часових властивостей в порівнянні з полі – Si майже на порядок, тоді як для алюмінієвого сплаву такі часові характеристики на 1,5 – 2 порядки кращі, ніж у силіциду $TiSi_2$.

Дослідження також показали, що при ширині лінії меншій за 2 мкм на сталу часу RC впливає діелектрична константа міжшарової ізоляції, товщина підзатворного тонкого оксиду і товщина електроду затвора. Це свідчить про те, що треба шукати технологічні способи зниження поверхневого опору силіциду менші за 1 Ом (чи питомого опору меншого за 10 мкОм/см), покращувати контактний опір і його температурну стабільність, знижувати висоту потенціального бар'єру між металом і напівпровідником.

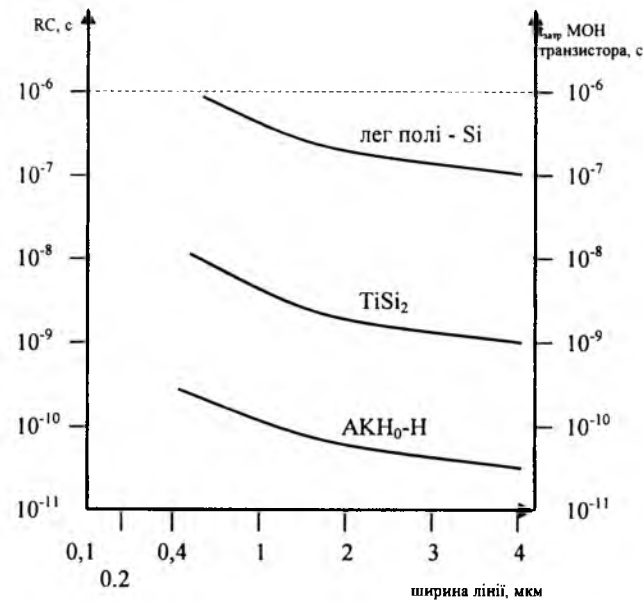


Рис. 12. Залежність сталої RC для легованого фосфором полі – Si (30 Ом/на одиницю площі), $TiSi_2$ (1,2 Ом/на одиницю площі) на підзатворному оксиді товщиною 250 Å, а також для алюмінієвого сплаву AKH_0-H (0,029 Ом/на одиницю площі) на підзатворному діелектрику товщиною 500 Å для різної ширини лінії.

Вирівнювання рівнів Фермі на контакті приводить до появи потенціального бар'єру, який вносить заряд в перехідну область між металом і напівпровідником. Такий бар'єр називають бар'єром Шоттки і він зумовлений різною роботою виходу металу і напівпровідника. Якщо $\phi_m > \phi_{n-ка}$, то контакт з металом буде випрямляючим і, навпаки, якщо $\phi_m < \phi_{n-ка}$, то контакт вже не буде випрямляючим. Вольт-амперна характеристика для бар'єру Шоттки записується у вигляді:

$$J = A^* T^2 [\exp(-qY_B / KT)] \cdot [\exp(qY_B / KT) - 1] \quad (4)$$

де A^* – постійна Річардсона, яка визначається ефективною масою електрона. T – температура в Кельвінах, q – заряд електрона, Y_B – висота бар'єру Шоттки, R – стала Больцмана, p – коефіцієнт, що визначає генераційно-рекомбінаційні процеси на бар'єрі ($p = 1/2$).

Цікаво, що величина потенціалу Шоттки Y_B , яка визначена із вольт-амперних характеристик, знаходиться в межах від 0,55 еВ до 0,7 еВ. Наприклад, для $TiSi_2$ вона дорівнює 0,6 еВ, а для $MoSi_2$ вона рівна 0,55 еВ.

Дослідженнями встановлено 5 важливих факторів, які визначають висоту бар'єру Шоттки для силіцида на кремнії:

- 1) робота виходу металу ϕ_m ;
- 2) кристалічна чи аморфна структура на межі розподілу $Me - Si_2$;

- 3) утворення пасток металом, який дифундує в кремній;
- 4) електронна конфігурація зовнішніх оболонок атомів металу;
- 5) ступінь легування напівпровідника.

Робота виходу силіциду визначається за формулою Фріоуфа:

$$\phi_{M Si_4} = (\phi_M \phi_{Si}^4)^{1/5} \quad (5)$$

На рис. 13 подані вже значення висоти бар'єру Шоттки в залежності від роботи виходу проміжного шару силіциду згідно формули (5).

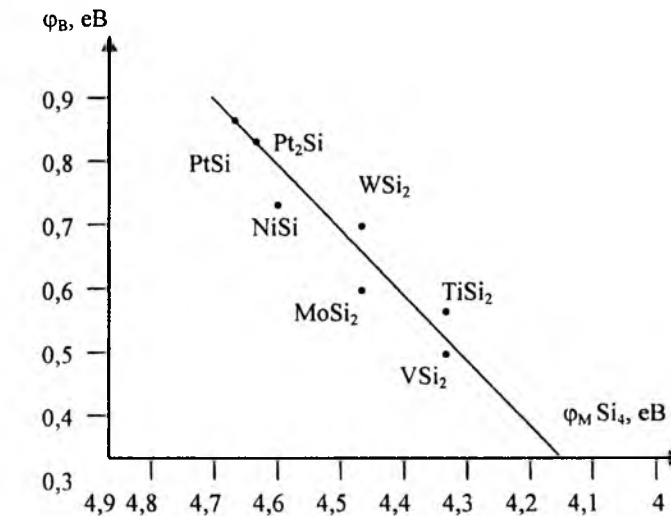


Рис. 13. Залежність висоти бар'єру Шоттки та p – Si від середньої роботи виходу $\phi_{M Si_4}$.

Таким чином, зменшення роботи виходу металу ϕ_m веде до зменшення роботи виходу перехідного силіциду, який і визначає висоту бар'єру Шоттки.

На рис. 14 аналогічним чином подана залежність висоти бар'єру Шоттки від теплоти утворення силіциду:

$$\phi_B = 0,83 - 0,18 \Delta H \quad (6)$$

Згідно цього виразу висота бар'єру Шоттки не повинна перевищувати 0,73 еВ.

Дослідження показали, що роботу виходу ϕ_B можна регулювати шляхом зміни рівня легування поверхневих шарів Si. Для створення заданого поверхневого концентраційного профілю може бути використана як іонна імплантація так і дифузійні процеси. Дуже ефективним в цьому плані є імплантація донорів в p – Si, або імплантація акцепторів в n – Si. Для переведення аморфного поверхневого шару в кристалічний рекомендується швидкий імпульсний відпал імплантованих шарів.

Для зменшення сегрегації між Si і силіцидом необхідно сильно легувати n+ – Si чи p+ – Si шари легувати багатозарядними домішками з великим іонним радіусом типу BF_3^+ чи PF_3^+ , які сильно зменшують коефіцієнти дифузії (майже на 1 – 2 порядки), що і виключає сегрегацію на межі

розподілу Si – силіцид.

Таким чином, для створення невідпрямляючих контактів між Si та силіцидом необхідно створити сильнолеговані p+ чи p- області багатозарядними іонами типу BF⁺⁺, BF₂⁺⁺, PF⁺⁺, AsF⁺⁺, які і забезпечать мілкі p-n – переходи міжвитоків областей польових МОН – транзисторів.

Формування добрих контактів є дуже важливим для роботи субмікронних ВІС. Високоякісний контакт, який формується методом нанесення металу на напівпровідник, не впливає на характеристики та температурну стабільність структур, крім того його опір, що називається перехідним опором контакту, є незначним у порівнянні з опором областей біполярних чи МОН транзисторів. Як уже зазначено вище, всі контакти метал – напівпровідник, мають потенціальний бар'єр, який приводить до ефекту випрямлення на контакт. Контакт тим кращий, чим менша висота бар'єру. Але один і той самий метал не може мати низьку або близьку до нуля висоту бар'єра відносно напівпровідника як n-, так і p- типу. Метал, який має низький бар'єр на Si n- типу, буде утворювати бар'єр на кремнії p- типу, і навпаки. Ця проблема розв'язується тим, що під шаром металу формується сильно легований напівпровідник. Тоді протікання струму забезпечується електронним тунелюванням через бар'єр і утворюється майже омичний контакт. Питомий контактний опір Rk (Ом/см²) визначається виразом:

$$Rk = \left(\frac{dU}{dy} \right) = 0 \quad (7)$$

Цей опір можна визначити за вольт-амперною характеристикою. Його величина сильно залежить від ступені легування напівпровідника (рис. 14).

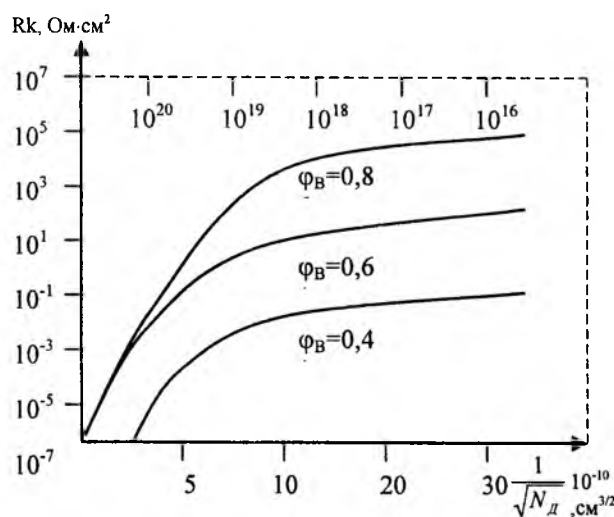


Рис. 14. Залежність питомого перехідного опору контакту Rk від концентрації домішки Nd та висоти бар'єру Шотткі.

Із рисунка видно, що опір Rk швидко зменшується із збільшенням концентрації легуючої

домішки Nd та зменшенням висоти бар'єру Шотткі. Якщо Nd більше за 10¹⁹ см⁻³, то вже переважає струм, зумовлений тунельним ефектом проходження електронами через бар'єр, і величина Rk є досить малою. Крім того, опір Rk залежить від температури. Чим вища температура, тим нижча величина контактного опору. Це справедливо тільки для низьких концентрацій домішок Nd = 10¹⁶ – 10¹⁷ см⁻³. Як правило, питомий перехідний опір контакту Rk визначають із вимірювань загального опору контактів різного діаметра. Загальний опір є сумою опору розтікання обумовленого опором напівпровідника, перехідного опору контакту та інших опорів, зв'язаних із схемою вимірювання. Тоді величина загального опору визначається за формулою:

$$R_{\Sigma} = \frac{\rho}{\pi d} \arctg \left(\frac{4t}{d} + \frac{4Rk}{\pi d^2} + R_0 \right) \quad (8)$$

де ρ – питомий опір напівпровідникового матеріалу, d – діаметр контакту, t – товщина напівпровідника, R₀ – інший опір, пов'язаний із схемою виміру.

В іншій моделі планарного контакту, де струм в контактах протікає так, як в «довгій лінії» передачі, вертикальна структура напівпровідника до уваги не береться, а розглядається контакт, де основна частина струму протікає в горизонтальному напрямі (індуктивна складова), яка приводить до росту струму біля краю контакту. Згідно цієї моделі «довгої лінії» повний опір напівпровідникового резистора шириною W і довжиною L між двома контактами описується виразом:

$$R_{\Sigma} = R_s \frac{L}{W} + 2R_{k_0} \quad (9)$$

де R_{k₀} – перехідний опір контакту (Ом), а R_s – поверхневий опір дифузійного шару напівпровідника (Ом/на одиницю площі). Якщо контакти мають ширину ω і довжину l і при цьому ω = W, то контактний опір:

$$R_{k_0} = \left[\frac{\sqrt{(R_s \cdot Rk)}}{\omega} \right] \text{ctg} \left[l \sqrt{\frac{R_s}{Rk}} \right] \quad (10)$$

Таким чином, при збільшенні довжини контакту l величина R_{k₀} наближається до значення $\frac{\sqrt{(R_s \cdot Rk)}}{\omega}$ і, якщо відомі R_s і ω, то можна розрахувати Rk. Величину R_{k₀} можна також визначити, вимірюючи R_Σ на резисторі за трьома аналогічними контактами (тобто з однаковими ω і l), які розміщені на різних віддальх, використовуючи вираз (9). Тестова структура для проведення вимірювань подана на рис 15.

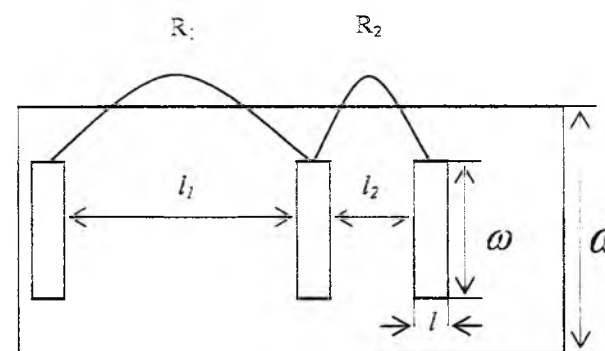


Рис. 15. Тестова структура для визначення перехідного опору Rk. В цьому випадку:

$$R_{k_0} = \frac{R_2 l_1 - R_1 l_2}{2(l_1 - l_2)} \quad (11)$$

Перехідний контактний опір можна безпосередньо виміряти, якщо використати чотирьох - зондовий метод з використанням тестових структур Ван – дер – Пау (рис. 16).

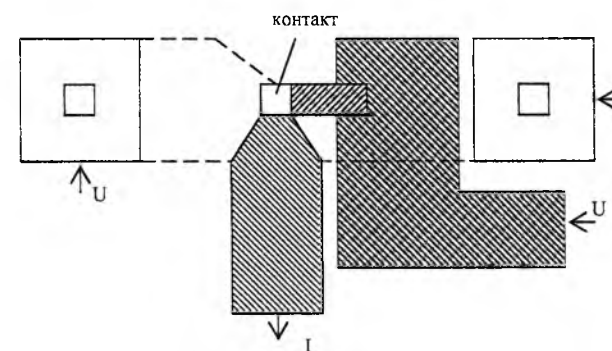


Рис. 16. Тестова структура Ван – дер – Пау для вимірювання контактного опору.

Проникнення контакту в зону p – n – переходу можна виключити шляхом використання силіцидів, або поліцидів чи силіцид – метал. Із викладеного матеріалу видно, що для зменшення контактного опору міжз'єднань необхідно забезпечити:

- 1) профілювання вікон під контакти;
- 2) якісне травлення донної частини контакту від SiO₂ або ФСС;
- 3) якісний тестовий контроль формування субмікронних контактів багаторівневої силіцидної розводки;
- 4) температурну компенсацію опору в контакті за рахунок від'ємного ТКО кремнію та позитивного

- 5) наближення температурних коефіцієнтів лінійного розширення (ТКЛР) силіциду до кремнію;
- 6) подавлення перерозподілу (сегрегації) домішок в контактах при їх імпульсному випалюванні.

3. Застосування тестових структур.

Осадження міді проводиться в контакти на спеціально підготовлених тестових структурах з використанням розчинників:

320 см³ деіонізованої води, 8см³ 49% HF, 8см³ H₂SO₄ і 8г CuSO₄;

320 см³ деіонізованої води, 8см³ 49% HF і 8г CuSO₄;

320 см³ деіонізованої води, 4см³ 49% HF і 4г CuSO₄;

При наявності атомарно чистої поверхні в донній частині контактів проходить осадження суцільної плівки міді на моно - Si. Якщо контактні вікна не достатньо якісно відкриті, то мідь або не буде осаджуватись, або плівка міді буде неоднорідною.

На іншій тестовій структурі аналогічним чином перевіряється якість контактів уже після металізації сплавом АКН₀-Н або дисиліцидом титану TiSi₂ уже після їх імпульсного випалювання швидким фотонним відпалом. Попередньо із тестових структур з використанням ортофосфornoї кислоти чи суміші Каро проводиться якісне зняття алюмінієвого сплаву чи дисиліциду титану з контактних вікон із наступним осадженням міді із вищезгаданих розчинів.

При наявності кремнію в контактах мідь осаджується суцільною плівкою, а в протилежному випадку плівки міді або взагалі не буде, або вона буде острівною.

Аналогом до вказаної процедури може бути спосіб контролю контактів за допомогою тестової структури Ван – дер – Пау, викладений в [6].

Контроль процесу відкриття вікон під контакти здійснюється за допомогою спектрофотометра, який монтується до оглядового вікна вакуумного ковпака установки плазмохімічного травлення з використанням відповідного світлофільтра.

Момент закінчення процесу плазмохімічного травлення відповідає перетворенню в нуль інтенсивності вибраної спектральної лінії (СПЛ), яка реєструється самописцем.

Атаманюк Р.Б. – аспірант кафедри прикладної фізики фізико-технічного факультету.

[1] В.Б. Анісовський. Химия твердых веществ. Высшая Школа, М. 350с. (1988).
 [2] M. Pessa, R. Makella. Characterisation fo surface exchange reaction used to grow compound fields // *Apple Phisic lett.*, 38 (2, 1), pp. 1196-1201 (1981).
 [3] J. Huvarinen, M. Sonninen. Masspectrometry stady of ZnS atomic layer epitacsy process // *Journal cristall growth*, 86, pp. 695-697-(1988).
 [4] J. Nishisava. Molecular Layer Epitacsy // *Journal electrohim. Soc.*, 132, pp. 1196-1198 (1985).

- [5] А.В. Смелянов. Граница раздела – ключ к построению приборов функциональной электроники // *Электронная промышленность*. В.86 сс. 36-38 (1983).
- [6] С.П. Новосядлий. Фізико-технологічні основи субмікронної технології формування структур ВІС. Сімік, Івано-Франківськ. с. 351 (2003).

R. Atamanyuk

Possibilities of Molecular Stratification and Method of Test Control of Contacts High-Quality Forming in Submicron Structures BIC

*Pecarpathian national university named after V.Stefanyk
e-mail: roman.atamanyuk@mail.ru*

Technological receptions by which it is possible to lower potential barriers between metal and alloyed semiconductor and measure transitional contact supports are examined. After the high-quality opening and profiling of contacts in an interlaminar isolation on specially geared-up test structures, besieging of copper is conducted in contacts, utilizing the special solvents. At presence of atomic clean surface in the ground part of contacts besieging of continuous tape of copper passes on mono - Si. If contact windows are high-quality not enough opened, copper either will not be besieged, or tape of copper will be heterogeneous.

УДК 621.794'4: 546.48'24

ISSN 1729-4428

М.О. Бондаренко, В.А. Мечник, М.В. Супрун

Енергетичний стан і механізми перенесення маси при гарячому пресуванні сплавів Fe – Cu – Ni – Sn і Fe – Cu – Ni – Sn – CrB₂

*Інститут надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля НАН України,
вул. Автозаводська, 2, м. Київ, 04074, тел. (044)467-56-25*

Розглянуто особливості перенесення маси при гарячому пресуванні композиційних матеріалів, отриманих на основі порошків заліза, міді, нікелю, олова і дибориду хрому вільними спіканням, з позицій енергетики. Встановлено та доведено можливість отримання композиційних матеріалів гарячим пресуванням з досконалою структурою і наперед заданими властивостями.

Ключові слова: енергія активації, дифузія, процеси, кінетичні рівняння, фазові перетворення, структура, властивості, суміш, залізо, мідь, нікель, олово, диборид хрому.

Стаття поступила до редакції 07.07.2005; прийнята до друку 15.11.2005

Вступ

Композиційні матеріали на основі порошків заліза, міді, нікелю і олова виготовляють методами порошкової металургії для різних галузей промисловості. Для надання своєрідних властивостей і поліпшення структури в ці матеріали вводять бориди перехідних матеріалів [1,2]. Тому вони привернули до себе увагу як в експериментальній так і в теоретичній областях. Відомо [3], що введення дибориду хрому (CrB₂) до складу вихідної суміші Fe – 32 %Cu – 9 %Ni – 8 %Sn (вагових %) за певних умов спікання поліпшує структуру композита з одночасним підвищенням експлуатаційних властивостей. Проте механізм впливу CrB₂ на покращення структури цих композитів нез'ясовано.

Такі композиційні матеріали – доволі складні об'єкти для дослідження через велику кількість фізико-механічних властивостей вихідних речовин, неізометричні умови спікання, природи процесів, що відбуваються, широкий спектр точкових дефектів, тощо. Усе це зумовлює зміну механізмів перенесення маси, фазових і структурних перетворень. Досі не зроблено ґрунтовного пояснення процесів, явищ та ефектів, які сприяють поліпшенню структури композитів з одночасним підвищенням їх механічних властивостей. Не виявлено також кількісних співвідношень, які дали б змогу встановити залежності властивостей композиту від складу речовин та технологічних режимів спікання. Ці обставини не дають можливості отримати композиційні матеріали із наперед заданими властивостями і керувати ними. Для цього необхідно вивчити процеси, які відбуваються при спіканні

певної системи в широкому інтервалі тиску і тривалості термічної обробки, їх вплив на структуру і фізико-механічні властивості композитів.

У роботі у рамках моделі [4] вперше виконано аналіз можливих механізмів перенесення маси, енергії активації дифузійних і суто хімічних процесів та кінетичних параметрів при гарячому пресуванні сплавів, отриманих вільним спіканням на основі вихідної суміші Fe – 32 %Cu – 9 %Ni – 8 %Sn (вагових %) і аналогічних сумішей з добавками CrB₂, в широкому інтервалі тиску і тривалості термічної обробки. Зроблено спробу з'ясувати фізичний зміст кінетичних констант, передбачити структуру та властивості досліджуваних композитів.

I. Матеріали і методи дослідження

В якості вихідних речовин використовували порошки міді ПМС-1 (ГОСТ 4960-75), олова ПО-1 (ГОСТ 9723-73), нікелю (ГОСТ 9722-79), заліза (ГОСТ 9849-86) і дибориду хрому (CrB₂). Порошки цих металів і неметалів піддавали механічному обробленню в барабанному млині з використанням розмольних тіл (куль) із високощільної алюмокисної кераміки в режимі сухого млива. Швидкість обертання млина становила 200 об/хв, що забезпечувало ударно-зсувну дію куль на порошки. Співвідношення маси куль і порошків становило 10:1, тривалість оброблення – 10 год. Розміри готових частинок порошків не перевищували 5 мкм. Для виготовлення дослідних зразків приготували суміші таких складів: Fe-32%Cu-9%Ni-8%Sn (I), Fe-31,36%Cu-8,2%Ni-7,84%Sn-2,0%CrB₂ (II), Fe-

30,72%Cu-8,64%Ni-7,68%Sn-4,0%CrB₂ (III), Fe-30,08%Cu-8,46%Ni-7,52%Sn-6,0%CrB₂ (IV), Fe-29,44%Cu-8,28%Ni-7,36%Sn-8,0%CrB₂ (V). Вихідні речовини змішували у спиртовому середовищі. Зміна кількості CrB₂ у сумішах I – V слугувала критерієм зміни їх хімічного складу, відображаючи зміни усадки і її швидкості, енергетичних констант спікаємих систем, структури і властивостей готових зразків. Наважки масою 5,314 г суміші I, 5,279 г суміші II, 5,244 г суміші III, 5,210 г суміші IV і 5,164 г суміші V закладали в жаростійкі форми із засипним отвором діаметром 10 мм із подальшим пресуванням при кімнатній температурі та початковому тиску 100 МПа.

Отримані брикети піддавали спочатку вільному спіканню в муфельній печі SNOL 7,2/100 при температурі 800 °С протягом однієї години, а в подальшому – гарячому пресуванню на гідравлічному пресі ПГР 400 10Т у змінних умовах тиску. Брикети, отримані на основі суміші I, пресували при $p = 100$ МПа (зразок 1), $p = 130$ МПа (зразок 2), $p = 160$ МПа (зразок 3), $p = 200$ МПа (зразок 4), суміші II – при $p = 100$ МПа (зразок 5), $p = 130$ МПа (зразок 6), $p = 160$ МПа (зразок 7), $p = 200$ МПа (зразок 8), суміші III – при $p = 100$ МПа (зразок 9), $p = 130$ МПа (зразок 10), $p = 160$ МПа (зразок 11), $p = 200$ МПа (зразок 12), суміші IV – при $p = 100$ МПа (зразок 13), $p = 130$ МПа (зразок 14), $p = 160$ МПа (зразок 15), $p = 200$ МПа (зразок 16), суміші V – при $p = 100$ МПа (зразок 17), $p = 130$ МПа (зразок 18), $p = 160$ МПа (зразок 19), $p = 200$ МПа (зразок 20) і одночасно записували лінійну усадку l . Запис здійснювали за допомогою електронного індикатора DIGSCO 10 з цифровим відліком при кроці дискретності 0,001 мм.

На основі отриманих експериментальних даних лінійної усадки l розраховували швидкість відносної усадки da/dt з кроком 2 с, використовуючи кубічні сплай-функції. За допомогою розрахованих значень da/dt та фізичних положень, наведених у [4],

обчислювали позірну енергію активації (тут і далі енергія активації) і кінетичні параметри у процесі гарячого пресування зразків. Фізичний зміст цих кінетичних констант розшифрували порівнянням отриманих результатів з відомими експериментальними та теоретичними даними.

Структуру зразків досліджували на універсальному мікроскопі МЕТАН Р-1 $\times 2000$. Фазовий склад сплавів досліджували за допомогою рентгеноструктурного аналізу на установці ДРОН-2 у Cu-K α випромінюванні. Контрольні вимірювання твердості виконували за допомогою прибору ТК2М за шкалою HRA при навантаженні 60 кг.

II. Результати дослідження та їх обговорення

Аналіз процесів, які відбуваються при спіканні, дослідження їх впливу на структуру і властивості композиційних матеріалів зручно проводити на основі залежностей усадки l і її швидкості da/dt , отриманих при варіюванні хімічного складу, температури і тиску, від тривалості термічної обробки t .

Графічні залежності лінійної усадки l зразків 1-4, наведені на рис. 1а, швидкості усадки da/dt – на рис. 1б. Як бачимо, при збільшенні тиску від 100 до 160 МПа значення усадки l зростають для зразків 1-3 (рис. 1а – криві 1-3). При подальшому збільшенні тиску спостерігається незначне збільшення l (рис. 1а – крива 4). Це означає, що в даному випадку відбулося ущільнення складових вихідної суміші, тому подальше збільшення тиску мало впливає на усадку l .

З рис. 1б видно, що залежності швидкості усадки da/dt зразків 1-4 мають нелінійний характер. Зростання швидкості усадки на початкових етапах процесу пов'язане із ефективним ущільненням елементів вихідної суміші внаслідок збільшення тиску пресування. З моменту стабілізації системи на

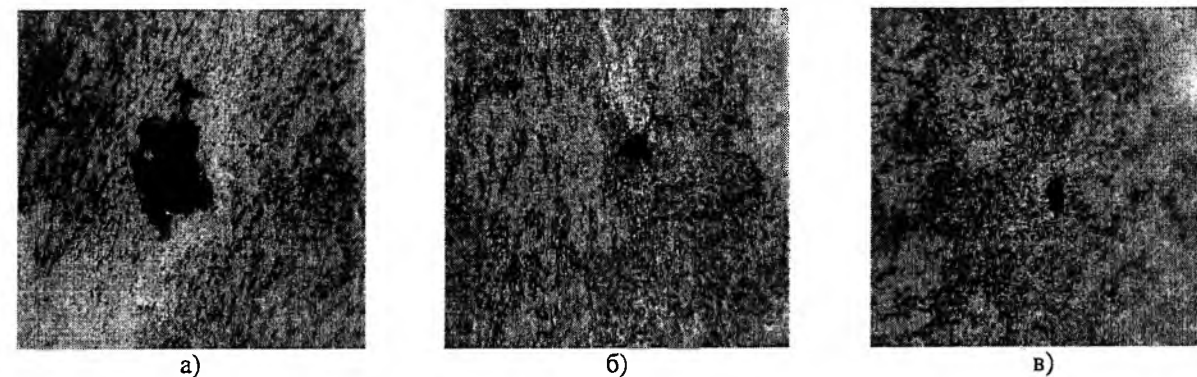


Рис. 2. Зображення ділянок структури у чотирьохкомпонентних сплавах Fe-32%Cu-9%Ni-8%Sn ($\times 2000$), отриманих вільним спіканням при $T = 800^\circ\text{C}$ із подальшим гарячим пресуванням в умовах зміни тиску p : а – $p = 100$ МПа (зразок 1), б – $p = 160$ МПа (зразок 3), в – $p = 200$ МПа (зразок 4);

наступних етапах пресування (тривалість термічної обробки $t = 15-30$ с) швидкість усадки починає зменшуватися. Це пов'язано із тим, що взаємодія рідкої і твердої фаз меншою мірою відображається на усадці і її швидкості, ніж ущільнення вихідних елементів при зростанні тиску пресування на попередніх етапах. Тим не менш ця взаємодія має фізичну і суто хімічну природу і суттєво впливає на структуру та фізико-механічні властивості композиту. На завершальних етапах процесу спостерігається подальше згасання швидкості усадки. Коливання швидкості усадки на цих етапах процесу вказує про наявність дифузійних та хімічних процесів, які обумовлюють фазові перетворення і структурні зміни.

Зображення мікроструктури зразків 1,3 і 4, наведено на рис. 2.

Як бачимо, що при збільшенні тиску пресування розміри пор суттєво зменшуються (рис. 2а-в). При цьому структура зразків 3 і 4, які отримано при більшому тиску (160 і 200 МПа), здрібнена і більш однорідна. Підвищення структурної досконалості в зразках 3 і 4 пов'язано із тим, що збільшення тиску пресування призводить до різкого зростання коефіцієнтів дифузії твердих частинок заліза, міді і нікелю у рідкій фазі в системі Cu – Sn, що сприяє як

ущільненню елементів, так і збільшенню густини композиту.

У зв'язку з цим зупинимося дещо детальніше на аналізі залежностей лінійної усадки l і її швидкості da/dt від вмісту чи концентрації (К, ваг. %) дибориду хрому (CrB₂) у вихідній шихті при гарячому пресуванні зразків (рис. 3 і 4).

Як бачимо, l нелінійно залежить від К. При збільшенні К від 0 до 2 ваг. % значення l зростає для усього діапазону тиску p і тривалості термічної обробки (див. рис. 3а, б – криві 1 і 2). Зазначимо, що при незначній кількості CrB₂ тверді компоненти вихідної суміші (залізо, нікель, мідь і диборид хрому) легко змочуються евтектичною рідиною Cu – Sn. Через це l зростає. Однак при збільшенні К від 2 до 6 ваг. % спостерігається зменшення l . Це зумовлено одночасною дією двох факторів: по-перше, CrB₂ тугоплавка сполука з високими значеннями пружних модулів, що і є причиною утруднення ущільнення елементів зменшення усадки при збільшенні дибориду хрому у складі вихідної речовини; по-друге, за умовами спікання $T = 800^\circ\text{C}$ і $p = 100-200$ МПа в системі досить швидко утворюються тверді розчини на основі $\alpha - \text{Fe}$ і $\gamma - \text{Cu}$ з різним вмістом елементів [3], що призводить до розширення системи і, як наслідок, до зменшення l . При

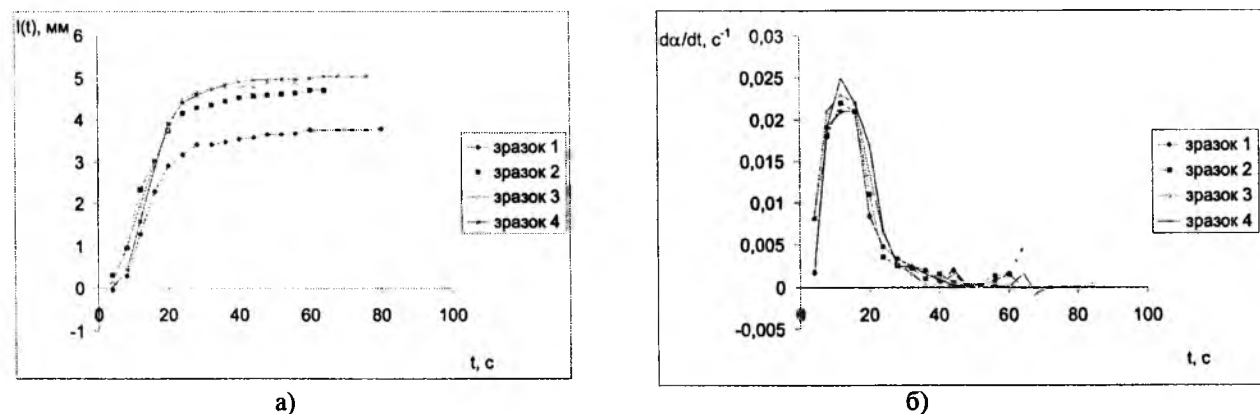


Рис. 1. Залежності лінійної усадки l (а) і швидкості відносної усадки da/dt (б) від часу термічної обробки t при гарячому пресуванні чотирьохкомпонентних сплавів Fe-32%Cu-9%Ni-8%Sn, отриманих вільним спіканням при $T = 800^\circ\text{C}$, в умовах зміни тиску p : 1 – $p = 100$ МПа (зразок 1), 2 – $p = 130$ МПа (зразок 2), 3 – $p = 160$ МПа (зразок 3), 4 – $p = 200$ МПа (зразок 4);

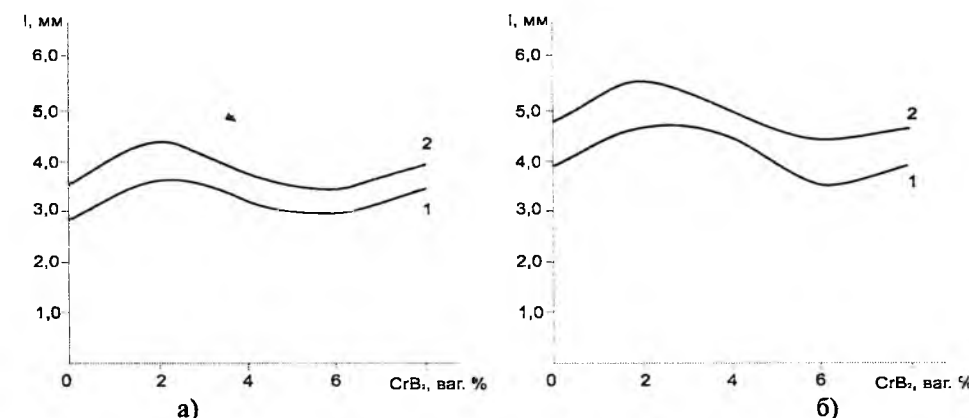


Рис. 3. Залежності лінійної усадки l від відносної концентрації CrB₂ у вихідній суміші Fe-32%Cu-9%Ni-8%Sn (ваг. %) при гарячому пресуванні зразків, отриманих вільним спіканням при $T = 800^\circ\text{C}$ протягом години, в умовах зміни тиску і тривалості термічної обробки: а: $p = 100$ МПа; 1 – $t = 20$ с, 2 – $t = 40$ с; б: $p = 200$ МПа; 1 – $t = 20$ с, 2 – $t = 40$ с

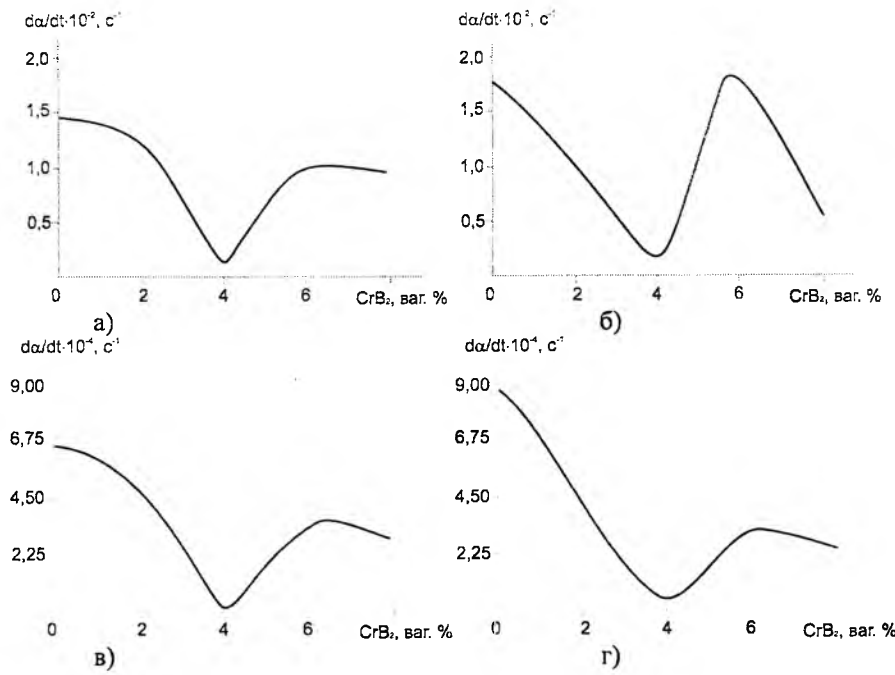


Рис. 4. Залежності швидкості усадки da/dt від відносної концентрації CrB_2 у вихідній суміші Fe-32%Cu-9%Ni-8%Sn (вар. %) при гарячому пресуванні зразків, отриманих вільним спіканням при $T = 800^\circ C$ протягом години, в умовах зміни тиску і тривалості термічної обробки:
 а – $p = 100$ МПа; $t = 20$ с; б – $p = 200$ МПа, $t = 20$ с, в – $p = 100$ МПа; $t = 40$ с; г – $p = 200$ МПа, $t = 40$ с

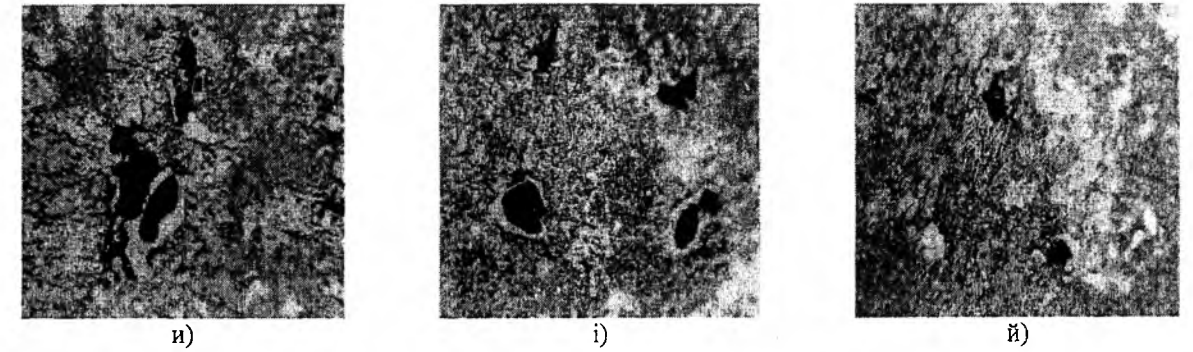
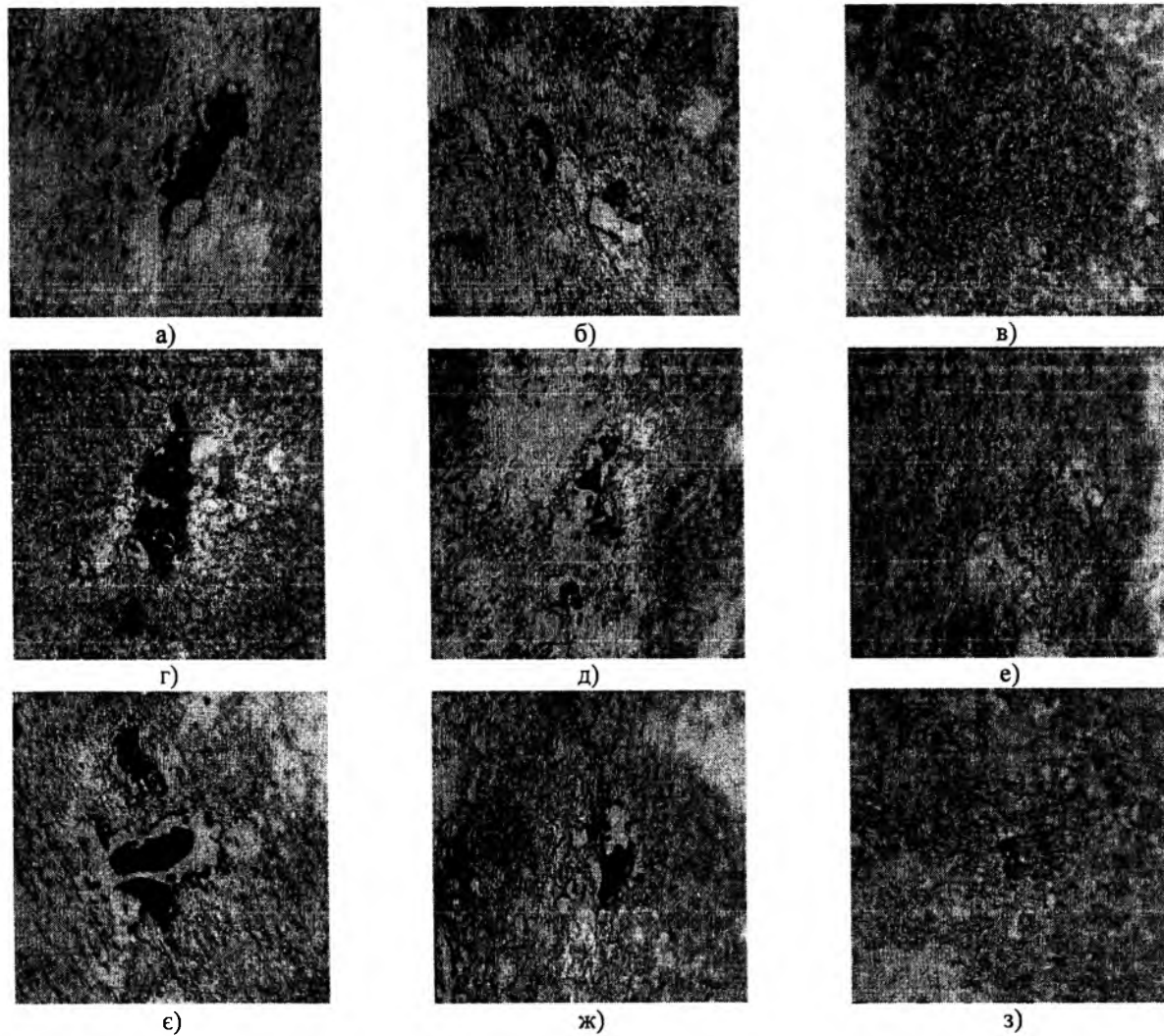


Рис. 5. Зображення ділянок структури у пятикомпонентних зразках, отриманих на основі вихідних сумішей II – V вільним спіканням при $T = 800^\circ C$ із подальшим гарячим пресуванням в умовах різного тиску p ($\times 2000$): а – $p = 100$ МПа (зразок 5); б – $p = 160$ МПа (зразок 7); в – $p = 200$ МПа (зразок 8); г – $p = 100$ МПа (зразок 9); д – $p = 160$ МПа (зразок 11); е – $p = 200$ МПа (зразок 12); є – $p = 100$ МПа (зразок 13); ж – $p = 160$ МПа (зразок 15); з – $p = 200$ МПа (зразок 16); и – $p = 100$ МПа (зразок 17); і – $p = 160$ МПа (зразок 19); й – $p = 200$ МПа (зразок 20).

подальшому збільшенні CrB_2 від 6 до 8 вар. % спостерігається незначне зростання l . Збільшення l в цьому разі можна пояснити подрібнення частинок дибориду хрому, що позитивно впливає на ущільнення вихідних елементів і механізми перенесення маси.

Результати розрахунків швидкості усадки da/dt , отриманих на основі експериментальних даних лінійної усадки, наведені на рис. 4. Видно, що збільшення концентрації CrB_2 у вихідній суміші Fe-32%Cu-9%Ni-8%Sn призводить як до зменшення, так і збільшення da/dt . Мінімум da/dt (рис. 4а, б – криві 1 і 2) відповідає умові $K = 4\%$. При збільшенні концентрації CrB_2 від 4 до 6% відбувається зростання швидкості усадки і її згасання при подальшому збільшенні цього параметру. Відмітимо, що подібний характер залежностей da/dt від концентрації CrB_2 у вихідній суміші спостерігається і для більшої тривалості термічної обробки (рис. 4в, г – криві 1 і 2). Відмінності швидкості усадки при гарячому пресуванні досліджуваних зразків пов'язані із зміною елементного складу, механізмів перенесення маси і утворенням нових фаз, що було підтверджено результатами рентгеноспектрального аналізу [3].

Характерною особливістю отриманих результатів є те, що положення максимуму усадки (рис. 3а, б – криві 1 і 2) відповідає умові $K = 2\%$ для різних тисків пресування і різної тривалості термічної обробки. Це дозволяє вважати, що в цьому разі отримаємо композит з більш досконалою структурою і підвищеними механічними характеристиками.

З метою перевірки такого твердження перейдемо до вивчення структури і механічних характеристик отриманих зразків. Зображення ділянок мікроструктури досліджуваних композитів 5-20,

отриманих на основі сумішей II – V, наведено на рис. 5. У структурі цих зразків спостерігається ОЦК тверді розчини на основі $\alpha - Fe$, тверді розчини нікелю і заліза в системі Cu – Sn, ГЦК тверді розчини на основі $\gamma - Cu$ і $\gamma - Ni$, тверді, а також β - і γ -фази на основі Cu – Sn. Фазовий склад зразків 7, 8, 11, 12, 15, 16, 19 і 20, які отримано при більшому тиску, порівняно із зразками 5, 9, 13 і 17, отриманих при меншому тиску, відрізняється вмістом вихідних елементів у твердих розчинах.

Структура зразків 5, 9, 13 і 17, які містять 2, 4, 6 і 8% CrB_2 у вихідній суміші Fe-32%Cu-9%Ni-8%Sn (відповідно суміші II, III, IV і V), отриманих при однаковому тиску 100 МПа, ідентична (рис. 5а, г, є, и). В структурі цих зразків спостерігаються як крупні, так і дрібні пори, а також нерівномірний розподіл фаз. При збільшенні тиску пресування розміри пор суттєво зменшуються (рис. 5в, е, з, й). При цьому структура зразків стає більш однорідною. Характерною особливістю зразка 8, отриманого при концентрації CrB_2 $K = 2\%$ (вагових) і максимальному тиску 200 МПа, на відміну від зразків 12, 16 і 20, отриманих при більшій концентрації CrB_2 , є відсутність пор і щільно упакована структура.

Результати визначення твердості і густини зразків наведено в таблиці. Добавки CrB_2 поліпшують рівень механічних характеристик отриманих зразків. Так твердість зразків 5, 9, 13 і 17 складає 51, 50, 50, 50 відносних одиниць порівняно з 48 відносних одиниць для зразка 1, що не вміщує в складі вихідних речовин дибориду хрому. Такий самий вплив чинить CrB_2 і на зразки, отриманих при більшому тиску пресування. Так, твердість зразків 7, 8, отриманих при тиску 160 і 200 МПа, складає 50, 52 відносних одиниць порівняно з 51 відносних одиниць

Таблиця

Номер зразків	Середні значення твердості														
	1	3	4	5	7	8	9	11	12	13	15	16	17	19	20
Значення твердості по шкалі HRA при навантаженні 60 кг	48	49	50	51	51	52	50	54	56	50	53	55	50	54	55

для зразка 5, отриманого при $p = 100$ МПа, але значно збільшується показник густини. У зразках 9, 11, 12 і 17, 19, 20, отриманих на основі суміші III і V при аналогічних умовах пресування спостерігається підвищення твердості.

Отже, при гарячому пресуванні зразків, отриманих вільним спіканням, відбуваються дифузійні і хімічні процеси, які впливають на швидкість усадки, механізми ущільнення, структуру і властивості композиту. Розглянемо ці процеси і спробуємо з'ясувати їх з позицій енергетики.

Для обчислення енергії активації процесів і кінетичних параметрів при гарячому пресуванні зразків використовуємо рівняння [4]

$$\frac{d\alpha}{dt} = \alpha^m (1-\alpha)^n K_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right), \quad (1)$$

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = m \ln \alpha + n \ln(1-\alpha) + \ln K_0 - \frac{E_a}{RT}, \quad (2)$$

де da/dt – швидкість усадки; $\alpha = l(t)/l(t_0)$ – відносна усадка; $l(t)$, $l(t_0)$ – лінійні розміри зразка в момент пресування відповідно змінний і початковий; m і n – кінетичні параметри процесу, що контролюють відповідно дифузію і хімічні реакції; K_0 – передекспоненціальний фактор, що визначає частоту коливання атома у кристалічній решітці елемента; E_a – енергія активації дифузійних і хімічних процесів, що визначає рівень енергетичного бар'єра, який повинні здолати атоми реакційної системи, що спікається; R – газова стала; T – температура спікання.

Аналіз зводиться до обчислення кінетичних констант α , K_0 , E_a , m і n за рівняннями (1) і (2), які задовольняють експериментальним даним швидкості усадки, з подальшим розшифруванням їх фізичного змісту.

Остаточні рівняння, які виражають взаємозв'язок досліджуваних фізичних величин на завершальному етапі пресування зразків мають такий вигляд:

для зразка 1

$$\frac{d\alpha}{dt} = \alpha^{0,26} (1-\alpha)^{0,25} \cdot 1,71 \cdot 10^{13} \exp\left(-\frac{239}{RT}\right), \quad (3)$$

для зразка 2

$$\frac{d\alpha}{dt} = \alpha^{0,28} (1-\alpha)^{0,26} \cdot 2,20 \cdot 10^{13} \exp\left(-\frac{249}{RT}\right), \quad (4)$$

для зразка 3

$$\frac{d\alpha}{dt} = \alpha^{0,35} (1-\alpha)^{0,34} \cdot 2,80 \cdot 10^{13} \exp\left(-\frac{258}{RT}\right), \quad (5)$$

для зразка 4

$$\frac{d\alpha}{dt} = \alpha^{0,37} (1-\alpha)^{0,36} \cdot 2,75 \cdot 10^{13} \exp\left(-\frac{271}{RT}\right) \quad (6)$$

для зразка 5

$$\frac{d\alpha}{dt} = \alpha^{0,32} (1-\alpha)^{0,40} \cdot 1,80 \cdot 10^{13} \exp\left(-\frac{138}{RT}\right), \quad (7)$$

для зразка 6

$$\frac{d\alpha}{dt} = \alpha^{0,36} (1-\alpha)^{0,49} \cdot 2,35 \cdot 10^{13} \exp\left(-\frac{150}{RT}\right), \quad (8)$$

для зразка 7

$$\frac{d\alpha}{dt} = \alpha^{0,39} (1-\alpha)^{0,57} \cdot 2,91 \cdot 10^{13} \exp\left(-\frac{171}{RT}\right), \quad (9)$$

для зразка 8

$$\frac{d\alpha}{dt} = \alpha^{0,40} (1-\alpha)^{0,62} \cdot 3,22 \cdot 10^{13} \exp\left(-\frac{183}{RT}\right) \quad (10)$$

для зразка 9

$$\frac{d\alpha}{dt} = \alpha^{0,29} (1-\alpha)^{0,35} \cdot 1,71 \cdot 10^{13} \exp\left(-\frac{166}{RT}\right), \quad (11)$$

для зразка 10

$$\frac{d\alpha}{dt} = \alpha^{0,31} (1-\alpha)^{0,38} \cdot 1,87 \cdot 10^{13} \exp\left(-\frac{173}{RT}\right), \quad (12)$$

для зразка 11

$$\frac{d\alpha}{dt} = \alpha^{0,34} (1-\alpha)^{0,41} \cdot 2,15 \cdot 10^{13} \exp\left(-\frac{190}{RT}\right), \quad (13)$$

для зразка 12

$$\frac{d\alpha}{dt} = \alpha^{0,36} (1-\alpha)^{0,48} \cdot 2,61 \cdot 10^{13} \exp\left(-\frac{196}{RT}\right), \quad (14)$$

для зразка 13

$$\frac{d\alpha}{dt} = \alpha^{0,28} (1-\alpha)^{0,33} \cdot 1,65 \cdot 10^{13} \exp\left(-\frac{203}{RT}\right), \quad (15)$$

для зразка 14

$$\frac{d\alpha}{dt} = \alpha^{0,29} (1-\alpha)^{0,34} \cdot 1,82 \cdot 10^{13} \exp\left(-\frac{212}{RT}\right), \quad (16)$$

для зразка 15

$$\frac{d\alpha}{dt} = \alpha^{0,30} (1-\alpha)^{0,35} \cdot 1,91 \cdot 10^{13} \exp\left(-\frac{219}{RT}\right), \quad (17)$$

для зразка 16

$$\frac{d\alpha}{dt} = \alpha^{0,31} (1-\alpha)^{0,36} \cdot 2,11 \cdot 10^{13} \exp\left(-\frac{223}{RT}\right), \quad (18)$$

для зразка 17

$$\frac{d\alpha}{dt} = \alpha^{0,37} (1-\alpha)^{0,38} \cdot 2,40 \cdot 10^{13} \exp\left(-\frac{155}{RT}\right), \quad (19)$$

для зразка 18

$$\frac{d\alpha}{dt} = \alpha^{0,35} (1-\alpha)^{0,40} \cdot 2,70 \cdot 10^{13} \exp\left(-\frac{180}{RT}\right), \quad (20)$$

для зразка 19

$$\frac{d\alpha}{dt} = \alpha^{0,36} (1-\alpha)^{0,43} \cdot 2,96 \cdot 10^{13} \exp\left(-\frac{186}{RT}\right), \quad (21)$$

для зразка 20

$$\frac{d\alpha}{dt} = \alpha^{0,40} (1-\alpha)^{0,45} \cdot 3,04 \cdot 10^{13} \exp\left(-\frac{197}{RT}\right), \quad (22)$$

З аналізу рівняння (3) випливає, що при гарячому пресуванні зразка 1 при тиску 100 МПа відбуваються одночасно два процеси: дифузія ($m = 0,26$) і хімічна реакція ($n = 0,25$) між вихідними елементами. Енергія активації $E_a = 239$ кДж/моль майже збігається з експериментально отриманою енергією активації дифузії олова в α – Fe $E_a = 227$ кДж/моль [5]. Водночас розрахункове значення $E_a = 239$ кДж/моль перевищує експериментально отриману енергію активації граничної дифузії нікелю по міді $E_a = 71$ кДж/моль [6] і енергію активації у сплаві Cu – 20 % Sn $E_a = 82$ кДж/моль [7]. Характерна риса рівняння (3) полягає в тому, що частота

$K_0 = 1,71 \cdot 10^{13} \text{c}^{-1}$ перевищує частоту Дебая для олова $K_0 = 0,42 \cdot 10^{13} \text{c}^{-1}$, міді $K_0 = 0,66 \cdot 10^{13} \text{c}^{-1}$, нікелю $K_0 = 0,78 \cdot 10^{13} \text{c}^{-1}$ і заліза $K_0 = 0,87 \cdot 10^{13} \text{c}^{-1}$. Це свідчить про те, що атоми у кристалічних решітках міді, нікелю та заліза на завершальному етапі процесу перебувають у збудженому стані, і це сприяє їм контактувати між собою.

Отже можна вважати, що при гарячому пресуванні зразка 1 механізм перенесення маси має фізичну і суто хімічну природу, контролюється одночасно дифузією олова α – Fe, граничною дифузією нікелю по міді і взаємодією дифузії в системі Cu – Sn. При цьому дифузійні ($m = 0,26$) та хімічні ($n = 0,25$) процеси однаковою мірою впливають як на кінетику, так і на структуру та властивості композиту.

Порівняння кінетичних констант, отриманих за рівняннями (3)–(5), показує, що при збільшенні тиску пресування від 100 до 160 МПа енергія активації збільшується від 239 до 258 кДж/моль, що збігається з експериментально отриманими енергією активації гетеродифузії нікелю в α – Fe $E_a = 234$ кДж/моль [8], в олові $E_a = 267$ кДж/моль [9] та поверхневої дифузії заліза в γ – Fe $E_a = 249$ кДж/моль [10]. Характерна риса рівнянь (4) і (5) полягає в тому, що збільшення енергії активації від 249 до 258 кДж/моль супроводжується одночасним збільшенням передекспоненціального множника K_0 від $2,20 \cdot 10^{13}$ до $2,80 \cdot 10^{13} \text{c}^{-1}$. При цьому ефект енергії активації переважає. Енергія активації $E_a = 271$ кДж/моль, що отримана за рівнянням (6) при $p = 200$ МПа, узгоджується з експериментально отриманими енергією активації гетеродифузії нікелю в олові $E_a = 267$ кДж/моль [9] об'ємної дифузії нікелю в α – Fe $E_a = 234$ кДж/моль [11], об'ємної міді в α – Fe в γ – Fe $E_a = 288$ кДж/моль [12], а також енергією активації при гарячому пресуванні сплаву Ni – 47 %Sn $E_a = 271$ кДж/моль [13].

Отже збільшення тиску від 100 до 200 МПа призводить до об'ємних дифузійних процесів при гарячому пресуванні зразка 4.

Проаналізуємо процеси, які відбуваються при гарячому пресуванні зразків 5 – 8. З рівнянь (7) і (3), випливає що введення добавки дибориду хрому CrB_2 у кількості 2 % (вагових) суттєво змінює енергію активації і кінетичні константи. Зменшення E_a від 239 до 138 кДж/моль у розглянутих рівняннях означає, що при гарячому пресуванні зразка 5 відбулися перетворення, які призвели до вдосконалення структури з одночасним підвищенням рівня механічних властивостей композита. Збільшення m від 0,26 до 0,32 і n від 0,25 до 0,40 у цих рівняннях засвідчує, що при гарячому пресуванні зразка 5 дифузійні і хімічні процеси протікають більш ефективно, ніж при пресуванні зразка 1. Нерівність $n > m$ вказує, що на структуру і властивості зразка 5 хімічні процеси впливають значніше. Додаткове підтвердження цих результатів було отримано із температурної залежності енергії активації дифузії у сплавах [14]. Так, зокрема, було встановлено, що в сплавах, фазовий склад яких відрізняються від

первинних, відбувається різке падіння енергії активації дифузії з одночасним підвищенням рівня їх механічних властивостей. Доказом того, що при гарячому пресуванні зразка 5 відбулися фазові і структурні перетворення, виявлені за допомогою кінетичного аналізу, є також експериментально спостережувані тверді розчини на основі CrB_2 і фази Fe_2B , FeB , яких не було в структурі зразка 1 [3].

Енергія активації отримана за рівнянням (7), узгоджується з експериментально отриманими енергією активації поверхневої дифузії для заліза $E_a = 130$ кДж/моль [10], міді за залізом $E_a = 117$ кДж/моль [8], взаємної дифузії в системі Cu – Sn $E_a = 156$ кДж/моль [15], а також дифузії бору в γ – Fe $E_a = 87$ кДж/моль [12].

У випадку збільшення тиску при гарячому пресуванні зразків 6 ($p = 130$ МПа), 7 ($p = 160$ МПа) і 8 ($p = 200$ МПа) всі кінетичні константи у рівняннях (8)–(10) мають більше значення, ніж в (7), отримані при меншому тиску (100 МПа). Це пов'язано з тим, що збільшення тиску в зазначеному інтервалі призводить до зміни механізмів перенесення маси, усадки і її швидкості (див. криві 2 – 4 на рис 1б), пористості (див рис. 2д, е) і, як наслідок, структури та властивостей цих композитів. Енергії активації $E_a = 150$ кДж/моль, $E_a = 171$ кДж/моль і $E_a = 183$ кДж/моль, отримані за рівняннями (8) – (10), узгоджується з експериментально отриманими енергією активації взаємної дифузії в системі Cu – Sn $E_a = 156$ кДж/моль [15], поверхневої дифузії для нікелю $E_a = 158$ кДж/моль [16], дифузії олова в міді $E_a = 184$ кДж/моль [17], дифузії заліза в нікелі $E_a = 193$ кДж/моль [9], дифузії нікелю в міді $E_a = 194$ кДж/моль [18].

Таким чином, аналіз отриманих даних показує, що енергія активації і кінетичні параметри відображають процеси, які відбуваються при гарячому пресуванні, і їх можна використати для передбачення структури і властивостей композитів.

З формули (11) видно, що для зразка 9, що вміщує 4 % (вагових) CrB_2 у складі вихідних речовин (суміші III), механізми перенесення маси визначаються дифузією ($m = 0,29$) і хімічною реакцією ($n = 0,35$). Нерівність $n > m$ засвідчує, що в цьому випадку суто хімічні процеси впливають значніше. Енергія активації $E_a = 166$ кДж/моль отримана за рівнянням (11), перевищує аналогічний параметр $E_a = 138$ кДж/моль, отриманого за рівнянням (7) для зразка 5, який вміщує 2 % (вагових) CrB_2 . Вона майже збігається з експериментально отриманими енергією активації взаємної дифузії у сплаві Cu – Sn $E_a = 156$ кДж/моль [15] і Ni – Cr $E_a = 171$ кДж/моль [12], поверхневої дифузії для міді $E_a = 163$ кДж/моль і нікелю $E_a = 168$ кДж/моль [19], гетеродифузії олова в міді $E_a = 168$ кДж/моль [20].

Так само як і для зразків 6 – 8, підвищення тиску призводить до збільшення кінетичних параметрів m , n і енергії активації E_a при гарячому пресуванні зразків 10 – 12 (рівняння (12) – (14)), що містять 4 % вагових CrB_2 у складі вихідних речовин. Зростання цих величин пов'язано зі зміною механізмів

перенесення маси в наслідок підвищення як дифузійних, так і хімічних процесів. Енергії активації $E_a = 173$ кДж/моль, $E_a = 190$ кДж/моль, $E_a = 196$ кДж/моль, отриманих за рівняннями (12) – (14), добре узгоджуються експериментально встановленими енергією активації гетеродифузії олова в міді $E_a = 184$ кДж/моль [17], заліза в нікелі $E_a = 193$ кДж/моль [9], нікелю в міді $E_a = 209$ кДж/моль [18], самодифузії для міді $E_a = 205$ кДж/моль [12].

Для дослідження енергетичного стану зразків 13 ($p = 100$ МПа), 14 ($p = 130$ МПа), 15 ($p = 160$ МПа) і 16 ($p = 200$ МПа), отриманих на основі суміші IV, що містить 6 % дибориду хрому, гарячим пресуванням масмо рівняння (15) – (18). Їх аналіз показує, що енергія активації і кінетичні параметри при гарячому пресуванні цих зразків мають більш значення, ніж аналогічні параметри для зразків 9 – 12, отриманих на основі суміші III, що містить 4 % дибориду хрому (див. (11) – (14)). Енергії активації $E_a = 203$ кДж/моль, $E_a = 212$ кДж/моль, $E_a = 219$ кДж/моль і $E_a = 223$ кДж/моль, отриманих за рівняннями (15) – (18), добре узгоджуються експериментально отриманими енергією активації самодифузії міді $E_a = 205$ кДж/моль [12], гетеродифузії нікелю в міді $E_a = 209$ кДж/моль [18], дифузії олова в α – Fe $E_a = 227$ кДж/моль [5] і об'ємної дифузії нікелю в залізі $E_a = 229$ кДж/моль [20]. Це порівняння підтверджує високу точність числового методу розрахунку. Відмінності кінетичних параметрів m , n і K_0 в розглянутих рівняннях (15) – (18) і (11) – (14) може бути викликана тим, що зростання енергії сприяє атомам реакційних систем контактувати між собою, тобто утворює сприятливі умови для дифузії процесів.

Аналіз кінетичних констант, отриманих за рівняннями (19) – (22) і (15) – (18) показує, що збільшення концентрації дибориду хрому у вихідній суміші при гарячому пресуванні зразків 17 ($p = 100$ МПа), 18 ($p = 130$ МПа), 19 ($p = 160$ МПа) і 20 ($p = 200$ МПа) призводить до зменшення енергії активації E_a і збільшення кінетичних параметрів m , n і K_0 порівняно із зразками 13 – 16. Визначена згідно (15) енергія активації $E_a = 155$ кДж/моль у випадку гарячого пресування зразка 17 добре узгоджується з експериментально отриманими енергією активації взаємної дифузії в системі Cu – Sn $E_a = 156$ кДж/моль [15], поверхневої дифузії для нікелю $E_a = 158$ кДж/моль [16], та поверхневої дифузії для міді $E_a = 194$ кДж/моль [18]. При цьому механізм перенесення маси контролюється як дифузійною ($m = 0,32$), так і хімічною реакцією ($n = 0,38$). Енергії активації $E_a = 180$ кДж/моль, $E_a = 186$ кДж/моль і $E_a = 197$ кДж/моль, що отримані з рівнянь (20) – (22) при більшому тиску, узгоджуються з експериментально отриманими енергією активації дифузії олова в міді $E_a = 184$ кДж/моль [17], самодифузії заліза в α – Fe $E_a = 183$ кДж/моль [19], дифузії заліза в нікелі $E_a = 193$ кДж/моль [9], дифузії нікелю в міді $E_a = 193$ кДж/моль [18].

З проведених розрахунків ((3) – (22)) випливає,

що за допомогою енергії активації і кінетичних параметрів можна не тільки передбачити поведінку багатокомпонентних систем при гарячому пресуванні, але і керувати структурою і властивостями композитів. Водночас було виявлено, що енергія активації дифузійних і хімічних процесів не підлягає загальним закономірностям при гарячому пресуванні зразків, отриманих на основі сумішей Fe–32%Cu–9%Ni–8%Sn з добавками CrB₂. Так, зокрема, при концентрації CrB₂ $K = 2\%$ у вихідній суміші (див. рівн. (7) – (10)) енергія активації має найменше значення. Це пояснюється різким зростанням парціальних коефіцієнтів дифузії твердих елементів у рідкій фазі при підвищенні тиску, що і є причиною падіння енергії активації та зростання кінетичних параметрів. У цьому випадку дифузійні та хімічні процеси призводять до вдосконалення структури з одночасним підвищенням механічних властивостей. Проте при збільшенні концентрації дибориду хрому у вихідній суміші спостерігається як збільшення, так і зменшення енергії активації при гарячому пресуванні. У цій ситуації дифузійні та хімічні процеси по-різному впливають на механізми перенесення маси і, як наслідок, структуру та властивості зразків. Ці результати узгоджуються з дослідженнями, наведеними у працях [5–21].

Висновки

1. Показано, що запропонована модель відображає процеси, які відбуваються при спіканні багатокомпонентних сплавів у широкому інтервалі тиску і тривалості термічної обробки.

2. Досліджено вплив добавки дибориду хрому на кінетику усадки, механізми перенесення маси, структуру і властивості зразків, отриманих на основі порошків заліза, міді, нікелю і олова вільним спіканням у звичайній муфельній печі із подальшим гарячим пресуванням в умовах різного тиску і різної тривалості термічної обробки.

3. Описано енергетичний стан при гарячому пресуванні зразків для загального випадку, коли швидкість усадки контролює як дифузія, так і хімічна реакція. Показано, що в залежності від хімічного складу і умов термічної обробки механізм перенесення маси при спіканні може визначатися поверхневою і граничною дифузійною, взаємною – і гетеродифузійною, об'ємною дифузійною, або їх комбінаціями. Ці процеси по-різному впливають на структуру і властивості композитів.

4. Встановлено положення максимуму і мінімуму для швидкості усадки і енергії активації від вмісту дибориду хрому у вихідній суміші при гарячому пресуванні досліджуваних зразків. Визначено p – t умови і склад вихідних речовин за яких відбувається поліпшування структури з одночасним підвищенням рівня механічних характеристик композиту.

5. Встановлено та доведено можливість отримання композиційних матеріалів з досконалою структурою і наперед заданими властивостями.

Результати досліджень вказують на їх перспективність як в прикладних, так і теоретичних областях.

Бондаренко М.О. – доктор технічних наук, завідувач науково-технологічного центру бурового інструмента;

Мечник В.А. – кандидат технічних наук, старший науковий співробітник;

Супрун М.В. – молодший науковий співробітник.

- [1] Г.В. Самсонов, И.М. Винницкий. *Тугоплавкие соединения*. Металлургия, М, 560 с. (1976).
- [2] Р. Телле, Е. Фендлер, Г. Петров. Кваситройная система TiB₂ – W₂B₅ – CrB₂ и ее возможности в эволюции твердых материалов // *Порошковая металлургия*, 3, сс. 58-69 (1993).
- [3] Н.В. Новиков, Н.А. Бондаренко, О.Г. Кулик и др. Физико-математическое моделирование процессов спекания многокомпонентных алмазосодержащих композиций. 2. Физико-химические особенности формирования структуры и свойств // *Физическая мезомеханика*, 7 (3), сс. 79-87 (2004).
- [4] Н.В. Новиков, Н.А. Бондаренко, В.А. Мечник и др. Физико-математическое моделирование процессов спекания многокомпонентных алмазосодержащих композиций. 1. Математическая модель // *Физическая мезомеханика*. 7(3), сс. 71-78 (2004).
- [5] Г.Б. Федоров, Ф.И. Жомов, Е.А. Смирнов и др. Диффузия фосфора, сурьмы и олова в α – железе и его сплавах // *Металлургия и металловедение чистых металлов*, 13, сс. 149-153 (1979).
- [6] М.А. Кристал, М.А. Выбойщик, Д.М. Левин. Образование дислокаций в диффузионной зоне и диффузия по дислокациям // *Диффузионные процессы в металлах*. Изд-во ТПИ, Тула. сс. 184-210 (1973).
- [7] N. Prinz, H. Wever. Diffusion von ⁶⁴Cu and ¹¹³Sn in der geordneten β – Messing – Phase des System Cu/Sn // *Phys. Status solid A*, 61 (2), pp. 505-512 (1980).
- [8] С.В. Земский, В.С. Львов, Л.С. Макашова. Самодиффузия никеля в сплавах – никель-железо // *ФММ*, 41(4), сс. 775-781 (1976).
- [9] N.I. Chuang, K. Wandelt. Study of interdiffusion of Ni/Fe layer by auger sputter profiling // *Surface. Sci.*, 81(2), pp. 355-369 (1979).
- [10] G. Neumann, G.M. Neumann. Surface selfdiffusion of metals // *F.H. Vohlibier Switzerland: Diffusion Information Center*, 130 p. (1972).
- [11] K.J. Hirano, M. Cohen, B.L. Averbach. Diffusion of nickel into iron // *Acta met.*, 9(5), pp. 440-445 (1961).
- [12] Свойства элементов. В 2-х томах. Физические свойства. Справочник. Металлургия, М. 1 т. – 600 с. (1976).
- [13] Н.А. Бондаренко, В.А. Мечник, М.В. Супрун и др. Уплотнение сплавов Cu – Sn, Ni – Sn, Fe – Sn, полученных спеканием в муфельной печи с последующим прессованием // *Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения*. Изд-во ИСМ им. В.Н. Бакуля, ИПЦ «Алкон» НАН Украины. К. сс. 16-23 (2008).
- [14] А.А. Смирнов. *Молекулярно-кинетическая теория металлов*. Наука, М. 488 с. (1966).
- [15] H. Oikawa, A. Hosoi. Interdiffusion in Cu – Sn solid solution. Confirmation of anomalously large kirkendall effect // *Ser. Met.*, 9 (8), pp. 823-828 (1975).
- [16] H. Nakajima. Diffusion of nickel in lead – cadmium alloys // *Ser. Met.* 15, pp. 577-580 (1981).
- [17] S.K. Sen Dutt, A.K. Barua. Impurity diffusion in metals. Tin in copper and lead in silver // *Phys. Status solidi A*, 32(1), pp. 345-349 (1975).
- [18] А.М. Блинкин, Л.С. Ожигов, В.В. Воробьев и др. Диффузия никеля в меди, армированного вольфрамом // *ФММ*, 27(3), сс. 615-618 (1970).
- [19] Л.Н. Лариков, В.И. Исайчев. Диффузия в металлах и сплавах: *Справочник. Структура и свойства металлов и сплавов*. Наук. думка, К. 510 с. (1987).
- [20] С.В. Земский, В.С. Львов, Л.С. Макаров. Самодиффузия в сплавах никель – железо // *ФММ*, 41(4), сс. 775-781, (1976).

M.O. Bondarenko, V.A. Mechnik, M.V. Suprun

Energy State and Mass Transfer Mechanisms at Hot Pressing of Alloys Fe - Cu - Ni - Sn I Fe - Cu - Ni - Sn - CrB₂

*Institute of superhard materials of V.N.Bakulja NAS Ukraine,
st. Avtozavodskaja, 2, Kiev, 04074, tel. (044) 467-56-25 E-mail: bond@ism.kiev.ua*

Features of mass transfer are viewed at hot pressing of the composites received on the basis of powders gland, honey, nickel, stannum and chromes boride by the free sintering, from a power engineering position. It is positioned and proved possibility of reception of composites by hot pressing with perfect structure and beforehand given properties.

Key words: critical increment of energy, diffusion, processes, the kinetic equations, phase transformations, structure, properties, an intermixture, iron, cuprum, nickel, stannum, chromes boride.

УДК 539.2:669.24 Pacs number: 75.20.EN, 75.30. PD, 75.70– I,81.40.RS

ISSN 1729-4428

Е.П. Штапенко, В.О. Заблудовський, Є.О. Воронков

Механізм початкових стадій при електрокристалізації на площині (100) для металів з ГЦК решіткою

*Дніпропетровський національний університет залізничного транспорту
ім. ак. В. Лазаряна, Україна, 49010 Дніпропетровськ, вул. ак. В. Лазаряна, 2
shtapenko@rambler.ru*

У статті розглянуто механізм початкової стадії електрокристалізації на площині (100) для ГЦК металів. За допомогою методів квантової фізики розрахована енергія зв'язку ад – атомів з атомами підкладки. Визначено мінімальний розмір критичного зародку при електрокристалізації.

Ключові слова: процесу електрокристалізації, теорія зародкоутворення, атомістична теорія зародкоутворення, енергія зв'язку, квантовомеханічний підхід.

Стаття поступила до редакції 10.11.2007; прийнята до друку 15.03.2009.

Вступ

Опис процесу електрокристалізації надто ускладнений, ще більші проблеми пов'язані з початковими стадіями кристалізації. У більшості робіт даний процес описується за допомогою класичної теорії зародкоутворення, основи якої закладені, у першу чергу, в роботах Зельдовича, Фольмера і деяких інших дослідників [1-5]. Утім, усі ці роботи присвячені опису процесу кристалізації із рідини чи пару. У рамках класичної теорії зародкоутворення, процесу електрокристалізації присвячені роботи [6-10]. Однак, як показано у роботі [10], застосування класичної теорії зародкоутворення має обмеження, в першу чергу, оскільки вона застосовна тільки при невеликих значеннях катодної перенапруги (перенасичення). Для великих значень перенапруги на катоді, коли процес кристалізації протікає в умовах далеких від рівноваги, найбільш вдалим, на наш погляд, є використання атомістичної теорії зародкоутворення, розробленої Уолтоном [11]. Застосування цієї теорії для процесу електрокристалізації ускладнене однак тим, що Уолтон не враховував вплив катодного потенціалу та структури підкладки. В роботі [12] вказується на необхідність застосування атомістичної теорії зародкоутворення для випадку великих перенапруг на катоді, однак повного опису процесу електрокристалізації не надано.

У даній статті розглядається механізм початкової стадії електрокристалізації на площині (100) для металів з ГЦК решіткою.

Запропонована Уолтоном атомістична теорія зародкоутворення припускає, що розмір критичного

зародка може бути дуже маленьким, містити усього кілька атомів. Критерієм стійкості зародку є його стійкість до теплового руху, тобто енергія зв'язку атомів у зародку ($\Delta E_{зв}$) повинна бути більше енергії їх теплового руху:

$$\Delta E_{зв} \geq kT, \quad (1)$$

де k – стала Больцмана, T – абсолютна температура.

Вираз (1) може бути застосований для конденсації з пару, а для електрокристалізації необхідно враховувати ще й енергію взаємодії з підкладкою ($E_{під}$), що заряджена:

$$\Delta E_{зв} + \Delta E_{під} \geq kT \quad (2)$$

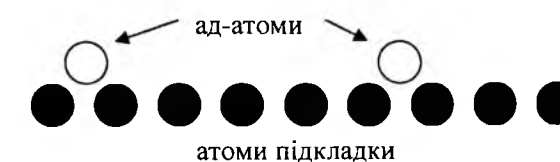


Рис. 1. Розташування ад-атомів на підкладці.

Розглянемо процес електрокристалізації. У початковий момент на поверхню катода осаджується кілька атомів (рис. 1). Кожний з цих ад-атомів може стати центром кристалізації тільки в тому випадку, якщо його енергія взаємодії з атомами підкладки більша за kT . Імовірність того, що ад-атом залишить поверхню підкладки і піде в розчин електроліту дуже мала, оскільки для цього кінетична енергія теплового руху повинна бути більша за енергію переходу атома з подвійного шару на підкладку:

$$kT \geq z e \eta + \Delta E_{зв} + \Delta E_{під}, \quad (3)$$

де z – валентність іонів, що розряджаються, e – заряд

електрона, η – перенапруга на катоді. Однак, при великих значеннях катодної перенапруги, що ми розглядаємо, даний варіант мало ймовірний. Відомо, що частота відриву атомів при електрокристалізації у тисячі разів менше, ніж при кристалізації з рідкої фази в металургійних процесах. Якщо енергія зв'язку одного атома з підкладкою менша енергії теплового руху, то необхідно розглядати пару атомів. У цьому випадку, умова існування критичного зародка запишеться як:

$$\Delta E_{зв2} + \Delta E_{мю2} \geq kT, \quad (4)$$

де $\Delta E_{зв2}$ – енергія зв'язку пари ад-атомів між собою, $\Delta E_{мю2}$ – енергія зв'язку пари ад-атомів з підкладкою. Якщо ця умова не виконується, тоді розглядаємо зародок із трьох атомів і т.д.. Для кластерів, що містять двоє або більше атомів, необхідно



Рис. 2. Можливі орієнтації ад-атомів у кластері.

враховувати також і орієнтацію кластерів (рис. 2), тому що розташування атомів істотно впливає на енергію кластера.

Для кластерів, що містять більш трьох атомів, число можливих орієнтацій значно більше.

Розрахунок енергії зв'язку

Для визначення енергії зв'язку при моделюванні початкових стадій електрокристалізації нами було застосовано квантовомеханічний підхід, в якому енергія зв'язку розраховується в наближенні Хартри-

Фока (ХФ), де енергія молекулярної системи в представленні матриці густини визначається як:

$$E_{HF} = U + \langle hP \rangle + 1/2 \langle PJ(P) \rangle - 1/2 \langle PK(P) \rangle, \quad (5)$$

де: U – потенційна енергія взаємодії ядер, P – матриця густини, $\langle h \rangle$ – кінетична енергія електронів і потенційна енергія їхньої взаємодії з ядрами, $1/2 \langle PJ(P) \rangle$ – класичне кулонівське відштовхування електронів, $-1/2 \langle PK(P) \rangle$ – обмінна взаємодія, що відбиває ферміоний характер електронів у системі.

У теорії функціонала густини Хартри-Фоківський (ХФ) одностерміантний обмінний член заміняється на обмінно-кореляційний функціонал більш загального виду, що тепер уже включає члени, що одночасно описують обмінну взаємодію і кореляцію електронів, що не враховується в одностерміантному наближенні ХФ:

$$E_{KS} = U + \langle hP \rangle + 1/2 \langle PJ(P) \rangle + E_X[P] + E_C[P], \quad (6)$$

де $E_X[P]$ – обмінний функціонал, $E_C[P]$ – кореляційний функціонал.

Метод ХФ, таким чином, є окремим різновидом методу функціонала густини з членом $E_X[P]$ у вигляді обмінного інтегралу $-1/2 \langle PK(P) \rangle$ і $E_C = 0$.

Функціонали, що, як правило, використовуються в теорії функціонала густини є в загальному вигляді інтегралами деякої функції самої електронної густини і її градієнта:

$$E_X[P] = \int f(p_i(r), p_j(r), \nabla p_i(r), \nabla p_j(r)) dr, \quad (7)$$

де i, j – електронні індекси.

У наших розрахунках використаний гібридний функціонал Бейкера-Пердью ВР86, який складається з обмінного слейтеровського функціонала Бейкера [13], що включає градієнт густини, і кореляційного функціонала Пердью [14].

У роботі розглянуто випадок початкової стадії електрокристалізації нікелю на мідну підкладку у потенціостатических умовах. Розрахунок енергії зв'язку відбувався з урахуванням заряду комірки, що

Таблиця

Способи розташування ад-атомів Ni на площині (100) мідної підкладки і відповідні енергії зв'язку.

Тип структури	Розташування атомів	$kT \times 10^{19}$, Дж	$(\Delta E_{зв} + \Delta E_{мю}) \times 10^{19}$, Дж
Cu+1Ni		0,0414	17,30575368
Cu+2Ni			43,4303532
Cu+2Ni			43,35144408

визначається потенціалом катода. Наприклад, для потенціалу катода -0,5 В, заряд комірки склав 2 е. Розрахунки проводилися для температури 300 К, що відповідає температурі електрокристалізації в реальних умовах осадження.

Розрахунок енергії зв'язку ад-атомів з підкладкою визначали в наближенні нескінченної підкладки, коли на початкових стадіях кристалізації ад-атоми продовжують структуру підкладки і параметри решітки нової фази близькі до параметрів кристалічної решітки підкладки.

У таблиці наведені результати розрахунку енергії зв'язку для атомів Ni, що осаджуються на мідну підкладку в напрямку <100>. Атоми Ni розташовуються в площині (200).

Всі розрахунки були проведені за допомогою пакету програм GAUSSIAN 03 [15].

Результати і висновки

З таблиці видно, що за таких умов кристалізації, адсорбований атом нікелю має енергію зв'язку з

- [1] Я.Б Зельдович. Кинетика зародышеобразования // ЖЭТФ, (12), сс. 525-532 (1942)
- [2] М. Volmer *Kinetik der Phasenbildung*. Dresden: Steinkopf, (1939)
- [3] Я.И. Френкель *Кинетическая теория жидкостей*. М.Л. АН СССР, 424 с. (1945)
- [4] А.В. Осипов. Каолесценция кластеров в тонких пленках // *Металлофизика*, 12(4), сс. 44-48 (1990).
- [5] А.В. Осипов. Межфазная энергия и скорость зародышеобразования в тонких пленках // *Металлофизика*, 13(11), сс. 31-37 (1991).
- [6] А.Н.Барабошкин, В.А.Исаев, В.Н. Чеботин. Зарождение кристаллов в гальваностатическом режиме, математическое моделирование // *Электрохимия*, 17, вып. 4, сс. 483-487 (1981).
- [7] В.А. Исаев, А.Н. Барабошкин. Кинетика формирования осадка в потенциостатических условиях // *Электрохимия*, 21, вып. 7, сс. 960-963 (1985).
- [8] В.А. Исаев, А.Н. Барабошкин. Скорость электролитического зародышеобразования, лимитируемая диффузией или миграцией // *Электрохимия*, 22, вып. 7, сс. 996-998 (1986).
- [9] D. Kashchiev. Nucleation at Variable Supersaturation // *Surface Science*, 18, pp. 293-297 (1969).
- [10] Э.Ф. Штапенко, В.А. Заблудовский. Скорость зародышеобразования при импульсном электролизе // *Физика и химия обработки материалов*, (2), сс. 59-62. (2001).
- [11] D. Wolton. Nucleation of Vapor Deposits // *The journal of chemical physics*, 37(10), pp. 2182-2189 (1962).
- [12] А.В. Осипов. Кинетика зарождения покрытий при высоких пресыщениях // *Физика и химия обработки материалов*, (5), сс. 71-76 (1991).
- [13] A.D. Becke. *Phys. Rev. A* 38, 3098 (1988).
- [14] J. P. Perdew. *Phys. Rev. B* 33, 8822 (1986).
- [15] Frisch and all. Gaussian 03, Revision C. 02, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, (2004).

E.Ph. Shtapenko, V.A. Zabudovsky, E.O. Voronkov

The Mechanism of Initial Stages of the Electrocrystallization Process on 100-Direction for Face Centered Cubic (FCC) Unit Cell Metals

Dnipropetrovs'k National University of Railway Transport nam. acad. Lazaryana, 2 Acad. Lazaryana St., Dnipropetrovs'k, Ukraine, 49010

In this article we have viewed the mechanism of initial stages of the electrocrystallization, grounded on an atomism of formation of germs. Binding energies of modeling complexes are offered calculated by quantum chemistry in frame of the densities functional theory with the account of effects electronic correlations. On an example of interaction of atoms of nickel with a copper substrate the critical size of a thermostable germ is spotted. It is shown, that the individual atom can become a crystallization centre even.

Штапенко Е.П. – к.ф.-м.н., доцент кафедри фізики;
Заблудовський В.О. – д.т.н., професор, завідувач каф. фізики;
Воронков Є.О. – к.ф.-м.н., доцент кафедри фізики.

УДК 621.315

ISSN 1729-4428

Г.О. Сукач¹, В.В. Кідалов², А.Б. Богословська³, Ю.І. Яценко²

Процеси випромінювальної рекомбінації в поруватих структурах n-GaP, отриманих методом електролітичного травлення в кислотних розчинах на основі HF та H₂SO₄

¹НАУУ, ²Бердянський державний педагогічний університет,
³Інститут фізики напівпровідників ім. В.С. Лашкарьова НАН України

Проведені дослідження оптичних властивостей поруватих шарів GaP, що були отримані методом електролітичного травлення у розчині HF:C₂H₅OH та H₂SO₄:H₂O на поверхні монокристалічного n-GaP з кристалографічною орієнтацією (111). Установлено, що смуги ФЛ з енергіями випромінювання поблизу 2,966 еВ та 2,67 еВ пов'язані з утворенням квантово-розмірних структур, діаметри окремих кристалітів яких (при T = 77 К) складають 3,2÷3,7 та 3,8÷6,3 нм відповідно. Смуги ФЛ з енергією випромінювання поблизу 2,81 еВ пояснені наявністю молекулярно-кисневого комплексу. Показана чітка кореляція між розмірами неоднорідностей та енергіями (2,67 та 2,966 еВ) смуг ФЛ.

Стаття поступила до редакції 07.07.2008; прийнята до друку 15.03.2009.

Вступ

Дослідження процесів випромінювальної рекомбінації в видимій області спектру в квантово-обмежених структурах, поперечні фізичні розміри яких близькі до розмірів міжатомних взаємодій, зокрема в поруватих напівпровідникових матеріалах, викликають значний науковий і практичний інтерес, починаючи з першої публікації Кенхема [1], в якій він вперше використав метод формування зонної структури матеріалу методами інженерії квантованих дефектів, і до сьогоднішнього дня. Відомо, що випромінювальні властивості та інші незвичайні властивості таких нанорозмірних структур, які пов'язані, в першу чергу, з квантовим обмеженням, а також дефектністю структури, залежать не тільки від технології їх отримання, але й від наступних технологічних обробок, зокрема в кислотних травниках різного складу.

Останні роки увага багатьох дослідницьких груп привернута до вивчення властивостей та вдосконалення технології виготовлення поруватого GaP. Об'ємний GaP є достатньо інертним матеріалом, мало окислюється на повітрі та практично не взаємодіє з кислотами, що дає можливість сподіватися на те, що поруваті шари на основі GaP будуть досить стабільними та стійкими до впливу дестабілізуючих факторів зовнішнього навколишнього середовища. Характерною особливістю поруватого GaP, як і поруватого Si, є наявність потужної люмінесценції в видимій частині спектрального діапазону, що робить його

привабливим для використання в оптичних та фотонних приладах, в газових сенсорах тощо.

Багато робіт присвячено дослідженню оптичних властивостей поруватих GaP-структур. Спектри фотолюмінесценції (ФЛ) поруватого GaP, як правило, характеризуються наявністю додаткових, порівняно до випромінювання об'ємного GaP, потужних смуг випромінювання, які є результатом як квантово-розмірних ефектів в нанокристалах GaP, так і появи шарів молекулярних остатків (зокрема, киснево-водневих остатків) на поверхні поруватих структур. Так в роботах [2,3], в спектрах ФЛ поруватого GaP, отриманого методом електрохімічного анодного травлення в розчині HF, поряд з червоною смугою ФЛ з енергією в максимумі $h\nu = 1,68$ еВ спостерігалась зелена смуга з $h\nu = 2,3$ еВ. Але в основній кількості робіт випромінювання спостерігалось в ультрафіолетовому діапазоні. В роботі [4] установлено, що ультрафіолетова смуга (3,3 еВ) в спектрах ФЛ поруватого GaP пов'язана з квантовим обмеженням носіїв заряду в кристалічних дротах GaP з розмірами приблизно 25 Å.

Використання електроліта на основі ортофосфорної кислоти (замість HF) дає можливість отримувати поруваті шари без суттєвого покриття поверхні пор (дротів) окислами або іншими продуктами електрохімічної реакції [5], які можуть давати суттєвий внесок в фотолюмінесценцію [6-8].

Дослідження спектрів ФЛ зразків поруватого GaP, отриманих методом обробки поверхні (100) в іскровому розряді [6], показало, що додатково до

смуг випромінювання об'ємного GaP (1,79 еВ та 2,21 еВ) спостерігались смуги в ультрафіолетовому (2,95 еВ) та зеленому (2,38 еВ) діапазонах. Запропоновано метод аналізу широкої спектральної кривої випромінювання, яка пов'язана з квантуванням в тонких нанокристалах різного діаметру та форми. Установлено, що розмір нанокристалів, які відповідають ультрафіолетовій та зеленій смугам складають 3 та 6 нм відповідно.

В роботі [9] досліджувались зразки поруватого GaP, отримані методом лазерно – стимульованого травлення об'ємного n-GaP з кристалографічною орієнтацією (100). В спектрах ФЛ спостерігались потужні смуги випромінювання з енергіями 2,29 еВ та 2,38 еВ в зелено-блакитному діапазоні, природа яких пов'язана з квантовим обмеженням руху носіїв заряду в двох взаємно перпендикулярних напрямках, що лежать в площині діаметру дроту в поруватому GaP.

Однак детального порівняльного експериментального дослідження спектрів ФЛ поруватого GaP n-типу, отриманого методом електрохімічного травлення у різних розчинах (HF:C₂H₅OH та H₂SO₄:H₂O), що вміщують іони, складовими яких водень та кисень, з визначенням та аналізом окремих складових загальної кривої випромінювання, не проводилось.

Мета даної роботи – детальний аналіз каналів випромінювальної рекомбінації в квантово-обмежених структурах на основі сполук n-GaP, отриманих методом електрохімічного травлення у кислотних розчинах HF:C₂H₅OH та H₂SO₄:H₂O.

I. Досліджувані зразки та методика експерименту

Для експерименту були використані зразки монокристалічного n-GaP з кристалографічною орієнтацією (111), легованого Te до концентрації носіїв заряду $n_0 = 1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Зразки монокристалічного GaP піддавалися

електролітичному травленню в розчинах HF:C₂H₅OH (далі травник 1) в процентному співвідношенні 1:1 на протязі $t = 7$ хвилини, при густині струму $j = 50 \text{ mA/cm}^2$ та H₂SO₄:H₂O = 1:1 на протязі $t = 20$ хвилини, при густині струму $j = 20 \text{ mA/cm}^2$ (далі травник 2). Після травлення зразки промивалися етиловим спиртом і піддавалися висушуванню в потоці азоту. Перед обробкою зразки мали дзеркально гладку поверхню темно-оранжевого кольору, а після обробки поверхня мала матовий світло-оранжевий колір. Отже, з використанням даної технології травлення можна широко варіювати вихідними геометричними, електрофізичними, а також випромінювальними властивостями отриманої квантово-обмеженої структури (зокрема поверхневими властивостями).

Спектри ФЛ зразків, що досліджувались, були отримані з використанням автоматизованого спектрального обчислювального комплексу СДЛ-2. Вимірювання спектрів люмінесценції проводились при кімнатній температурі та температурі рідкого азоту. У якості джерела збудження використовували випромінювання азотного лазера ЛГІ-503 ($\lambda = 337 \text{ nm}$).

II. Результати експерименту та їх обговорення

Експериментальні спектральні залежності ФЛ зразків поруватого GaP, отриманих шляхом обробки монокристалічного GaP в розчині 1, наведені на рис. 1 а, б. Характерною особливістю спектрів ФЛ є наявність додатково до близькокрайової смуги випромінювання (слабка зелена смуга ФЛ поблизу 546 нм), в основному, обумовленої випромінювальними переходами “зона-зона” та “домішка-зона” об'ємного GaP ($E_g = 2,27 \text{ eV}$) широкої смуги ФЛ в більш короткохвильовій області, яка включає в себе декілька вузьких смуг, обумовлених, з нашої точки зору, в першу чергу, квантово-розмірними ефектами. Особливо слід звернути увагу

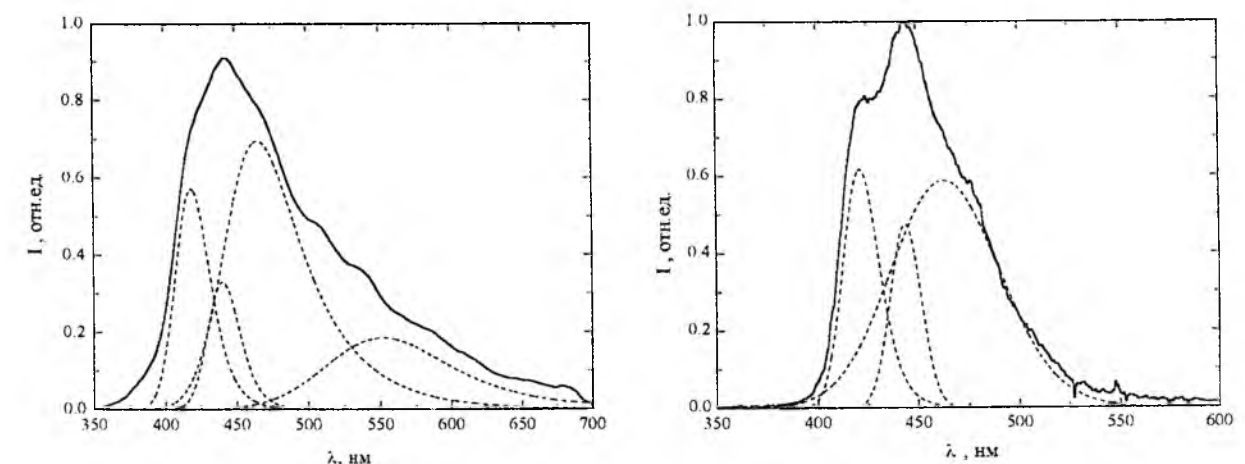


Рис. 1. Спектри фотолюмінесценції поруватого GaP (суцільна крива) та його складова (штрихові криві) виміряні при T = 77K (а) та T = 300K (б).

на той факт, що незалежно від положення максимуму близькокрайової смуги ФЛ для об'ємних монокристалів високоенергетичні смуги ФЛ зразків n-GaP, оброблених в кислотних травниках, практично нічим, крім залежності енергії випромінювання від геометричних розмірів квантових об'єктів, не відрізняються. Аналіз спектральних залежностей ФЛ було виконано з використанням комп'ютерної програми PeakFit, яка надавала можливість визначити інтенсивність та положення високоенергетичних смуг випромінювання зразків поруватого GaP. Високоенергетичні складові експериментальної смуги випромінювання представлялись за допомогою гауссової функції (як правило асиметричної).

Оцінки показали, що широка короткохвильова смуга ФЛ зразків n-GaP, оброблених в кислотному травнику HF:C₂H₅OH, складається з трьох несиметричних смуг випромінювання з максимумами енергії поблизу 2,67 еВ, 2,8 еВ, 2,94 еВ (при T = 300 К) та чотирьох – з максимумами поблизу 2,27 еВ, 2,67 еВ, 2,81 еВ і 2,97 еВ (при T = 77 К). Напівширини смуг випромінювання та інші їхні параметри для зразків поруватого GaP наведені в табл. 1.

Особливістю спектрів ФЛ для цих же зразків при 77 К є проявлення додатково до трьох високоенергетичних смуг близькокрайової смуги випромінювання об'ємного GaP (2,27 еВ – смуга ФЛ поблизу 546 нм).

Наявність інтенсивних високоенергетичних смуг випромінювання в зразках поруватого GaP добре узгоджується з моделлю просторового квантово-обмеженого зсуву енергетичних рівнів зон дозволених енергій в малих частинках матеріалу GaP, з яких складаються стінки поруватої структури [1]. ФЛ в даній моделі пов'язується з прямими міжзонними випромінювальними переходами через збільшену порівняно до об'ємного GaP заборонену зону поруватої наноструктури за рахунок квантово-розмірного ефекту.

Енергія високоенергетичних квантових переходів, що зумовлена обмеженням розмірів

квантових об'єктів, може бути представлена як функція діаметру нанооб'єктів d [6]:

$$E(d) = E_g + \left(\frac{h^2}{2d^2} \right) \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) - \frac{3,572e^2}{\epsilon d} - \left(\frac{0,496\pi^2 e^4}{h^2 \epsilon^2} \right) \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right)^{-1}, \quad (1)$$

де перша складова рівняння $E_g = 2,27$ еВ – ширина забороненої зони об'ємного GaP, $m_e^* = 0,254m_0$, $m_h^* = 0,67m_0$ – ефективні маси електронів та дірок GaP відповідно, $\epsilon = 11,11$ – відносна діелектрична проникність GaP.

Друга складова в рівнянні (1) є енергією розмірного квантування електронів та дірок, тоді як третя та четверта складові – відображають: а) енергію електричного походження – енергію кулонівської взаємодії між зарядженими частинками та б) енергію неелектричного походження – енергію обмінної взаємодії між носіями заряду відповідно.

За допомогою формули (1) були розраховані розміри нанооб'єктів, випромінювання яких відповідають максимумам високоенергетичних смуг на експериментально вимірних спектральних залежностях ФЛ (див. табл. 1). Відзначимо, що смуга ФЛ поруватого GaP з енергією в максимумі поблизу 2,796 еВ (T = 330 К) і відповідна їй смуга з енергією 2,81 еВ (T = 77 К) не вписується в модель квантово-розмірного обмеження. Це випромінювання ймовірніше за все пов'язано з випромінюванням через молекулярні комплекси.

Із аналізу рис. 1, табл. 1 та відповідних смуг ФЛ зразка n-GaP, що отримані в різних його точках та при різних технологічних умовах травлення, видно, по-перше, що енергетичне положення смуг ФЛ, мало залежить від концентрації носіїв заряду та його вихідної дефектності; в найбільшій мірі воно залежить від розмірів нанооб'єктів. Про це свідчать експериментальні результати порівняльних досліджень спектрів ФЛ (T = 77 К) поруватого GaP, отриманого шляхом травлення n-GaP в електроліті H₂SO₄:H₂O, табл. 2.

Табл. 1
Результати розрахунків спектральних смуг ФЛ та відповідних їм розмірів нанооб'єктів (травник HF:C₂H₅OH)

	T = 300 K			T = 77 K		
	E, eV	d, нм	hν _{1/2} , eV	E, eV	d, нм	hν _{1/2} , eV
1	2,94	3,3÷3,68	0,14	2,966	3,2÷3,7	0,196
2	2,796		0,11	2,81		0,169
3	2,66	3,66÷5,83	0,37	2,67	3,8÷6,3	0,36
4				2,27		0,427

Табл. 2
Результати розрахунків спектральних смуг ФЛ та відповідних їм розмірів нанооб'єктів (травник H₂SO₄:H₂O)

T = 77 K		
E, eV	d, нм	hν _{1/2} , eV
3.05	3,14÷3,35	0,1
2.82		0,47
2.4	5,77÷12,76	0,296

Із табл. 2 видно, по-перше, що зміна технологічного режиму отримання пористих зразків приводе до зміни енергетики випромінювання, обумовленої зміною геометричних розмірів пор-дротів. Збільшення часу травлення та зменшення густини струму у цих експериментах (в табл. 2 представлені експериментальні результати для поруватих зразків, отриманих при часі травлення t = 20 хв та j = 20 мА/см²) обумовлювали короткохвильовий зсув смуг ФЛ, пов'язаних з квантово-розмірним обмеженням. Така ситуація узгоджується з висловленою нами раніше [10] ідеєю про те, що короткохвильова ФЛ має місце в широкому спектрі матеріалів (і не тільки напівпровідникових), які відрізняються фазовим складом, типом неоднорідностей, умовами та технологією їх отримання тощо. Основним фактором для квантування енергій є розміри квантових нанооб'єктів незалежно від самого вихідного матеріалу. Більш того кристалічна структура – не є необхідною умовою проявлення видимої ФЛ, обумовленої квантуванням енергій носіїв заряду. Оскільки зі зменшення розмірів пор (дротів) вклад поверхні (яка по визначенню не є монокристалічною структурою в принципі) стає співставним з вкладом об'єму матеріалу.

В той же час як енергетичне положення смуги ФЛ поруватого GaP, що відповідає випромінюванню через молекулярні комплекси, найбільш ймовірно воднево-кисневого характеру, залишалось практично незмінним (порівняй дані табл. 1 та 2 для смуг 2,81 та 2,82 еВ). Свідченням того, що смуги ФЛ з енергіями в максимумі 2,81 та 2,82 еВ (для травників 1 та 2 відповідно) пов'язані з комплексами воднево-кисневого характеру є їх практично однакова енергія випромінювання для зразків поруватого GaP, отриманих шляхом обробки монокристалічного n-GaP в різних травниках, а також наявність атомів кисню та водню в обох травниках.

По-друге, навіть незначна дисперсія діаметрів дротів обумовлює значне розширення елементарних смуг ФЛ, що отримані шляхом розкладання основної смуги ФЛ поруватого GaP, в порівнянні з елементарними смугами для фіксованого діаметру дроту. При цьому, напівширина елементарної смуги

ФЛ приблизно пропорційна різниці між найбільшим та найменшим значеннями діаметрів дротів. Особливо значне уширення смуг ФЛ спостерігається для більших по розмірах неоднорідностей структури поруватого GaP.

По-третє, має місце чітка кореляція між енергією в максимумі елементарної смуги випромінювання та найбільш ймовірним значенням діаметру дроту. З ростом діаметру дроту енергія в максимумі елементарної смуги випромінювання, в відповідності з виразом (1), зменшується.

На рис. 2 наведена теоретично розрахована нами залежність $E(d)$ для поруватого GaP. Видно різкий спад залежності $E_g(d)$ впритул до значень діаметрів дротів приблизно 3 нм з подальшою більш плавною залежністю $E_g(d)$ в області $d = 3-4,5$ нм та практично виходом величини E_g на насичення при зростанні величини d в діапазоні діаметрів більше 4,5-5 нм. Отже нанооб'єкти розмірами більше 6 нм практично не дають вкладу в квантування енергій в поруватих зразках GaP. Порівняння теоретично розрахованих залежностей $E_g(d)$ в поруватих зразках з результатами дослідження їх кристалічної структури свідчить про те, що при величинах діаметрів пор (дротів) $d \leq 3$ нм має місце фазовий перехід "порядок-безпорядок", тобто переведення кристалічного GaP в аморфний [9]. Про це додатково свідчать також різні нахили кривої $E_g(d)$ в областях, де $d < 3$ нм та $d > 3$ нм.

Можна припустити, що, по крайній мірі, дві

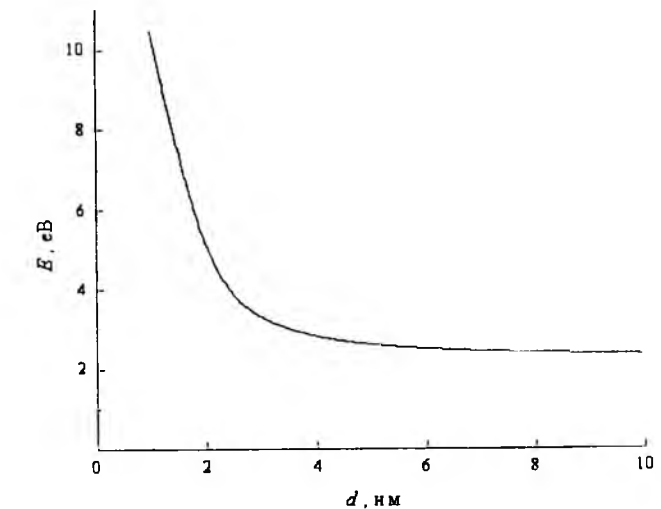


Рис. 2. Теоретична залежність оптичної ширини забороненої зони поруватого GaP від розміру нанооб'єктів.

складові спектрів ФЛ (з енергіями 2,97 та 2,67 еВ при T = 77 К) є прямим результатом, пов'язаним з квантуванням енергій носіїв заряду в квантово-обмежених структурах поруватого GaP, за рахунок створення нанокристалітів в ході формування системи нанорозмірних пор-дротів. Високоенергетичні смуги випромінювання в ультрафіолетовому та синьо-фіолетовому діапазонах спектру, природа яких також пов'язана з квантовим обмеженням носіїв заряду в нанокристалічному GaP, спостерігались в поруватому GaP, отриманому

методом анодного травлення в 50% розчині HF, в роботах [3,11].

Третя складова експериментально вимірної смуги ФЛ поруватого GaP з енергією випромінювання поблизу 2,81 еВ, з нашої точки зору, може бути пов'язана з адсорбованими на поверхні GaP молекулами газів навколишнього середовища та іонами травників. Саме адсорбовані на поверхні GaP молекули водню, кисню та сполук, що містять киснево-водневі залишки, які осідають на поверхню GaP внаслідок травлення або після спеціальної додаткової обробки, пасивують поверхні GaP і, тим самим, збільшують вірогідність випромінювальної рекомбінації, пов'язаної з молекулярними комплексами [5].

Така ситуація корегує з результатами роботи [7], в якій окрім близькокрайової смуги випромінювання об'ємного GaP, спостерігались ультрафіолетова 3,4 еВ (360 нм) та синя 2,6 еВ (470 нм) смуги ФЛ. Природа цих додаткових смуг випромінювання не могла бути пояснена квантово-розмірним ефектом, тому що квантово-розмірний ефект не може спостерігатись, наприклад, для синьої смуги ФЛ, при розмірі дрітків завбільшки 10 нм. Тоді як в указаній роботі зразки поруватого GaP, що були отримані в 50% розчині H₂SO₄ та 40% розчині HF:C₂H₅OH, мали розмір дрітків ≈ 100 нм. Поясненням появи ультрафіолетової та синьої смуг випромінювання є утворення на поверхні поруватого матеріалу GaP оксиду галію (Ga₂O₃ або GaO_x). Тим більше, що кисень є добре проникаючою домішкою в сполуках A³B⁵ і, згідно з даними роботи [12], він може при певних концентраціях (>10 ат.%) обумовлювати навіть створення широкозонної сполуки на основі монокристалічного матеріалу A³B⁵ та оксиду Ga₂O₃. В поруватих структурах завдяки збільшеній площі поверхні така ситуація стає більш ймовірною.

Наявність окислів на поверхні поруватого GaP, що несуть відповідальність за утворення зеленої та УФ смуг випромінювання, також спостерігалась в зразках p-GaP, отриманих методом обробки GaP в іскровому розряді [6]. Пояснення природи смуг квантово-розмірним ефектом було спростовано за рахунок великого розміру наночастинок та червоного зсуву максимуму ФЛ при охолодженні.

Висновки

Удосконалено технологію отримання поруватих шарів на поверхні монокристалічного фосфіду галію методом електролітичного травлення у розчинах HF:C₂H₅OH та H₂SO₄:H₂O і проведені експериментальні дослідження їх спектрів ФЛ. Встановлена практична незалежність енергетичного положення деяких (2,67 та 2,97 еВ) смуг ФЛ поруватого матеріалу GaP, пов'язаних з квантуванням енергій в квантово-обмежених структурах, від технології, умов отримання поруватих зразків та виду травника, а також чітка кореляція між розмірами неоднорідностей та енергіями цих смуг.

На основі аналізу спектрів ФЛ поруватого GaP шляхом порівняння експерименту з теоретичним розрахунком залежності енергії від діаметру кристалітів показано, що складові смуги ФЛ з енергіями випромінювання поблизу 2,67 та 2,966 еВ пов'язані з утворенням квантово-розмірних структур, діаметри окремих кристалітів яких (при T = 77 K) складають: для найбільш високоенергетичної смуги – 3,2÷3,7 нм, а для більш довгохвильової смуги – 3,8÷6,3 нм, а складова смуги ФЛ з енергією випромінювання поблизу 2,81 еВ – з молекулярно-кисневим комплексом.

- [11] K. Tomioka, S. Adachi / Structural and photoluminescence properties of porous GaP formed by electrochemical etching // *J. Appl. Phys.*, 98, (2005).
 [12] І.С.Е. Александров, Т.А. Гаврикова, А.М. Заков. Исследование пленок GaN<O> и структур на их основе // *ФТП*, 34, вып. 3. сс. 297-301 (2000).

G.O. Sukach¹, V.V. Kidalov², A.B. Bogoslovskaya³, Yu.I. Yatsenko²

The Luminescence Processes in Porous n-GaP Obtained by Electrochemical Anodic Etching in Acid Solutions Based on HF and H₂SO₄

¹NAUU, ²Berdiansk State Pedagogical University,

³V. Ye. Laskaryov Institute for Semiconductor Physics of National Academy of Sciences of Ukraine, 41, Nauki ave., Kyiv, Ukraine

The luminescence properties of porous GaP obtained by electrochemical anodic etching of single-crystalline (111)-oriented n-GaP wafers in HF:C₂H₅OH and H₂SO₄:H₂O electrolyte are investigated. The energy positions of luminescence bands at 2.966 eV and 2.67 eV are ascribed to quantum size effects in porous GaP. The sizes of nanocrystals related to these luminescence bands at T = 77K, are about 3.2÷3.7 and 3.8÷6.3 nm, respectively. The emission band at 2.81 eV is associated with oxides on the surface of porous GaP. Correlation between the size of nanocrystals and energy position of luminescence bands is demonstrated.

- [1] L.T. Canham. Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers // *Appl. Phys. Lett.*, 57, pp. 1046-1047 (1990).
 [2] А.И. Белогорохов, В.А. Караванский, А.Н. Образцов, В.Ю. Тимошенко. Интенсивная фотолюминесценция в пористом фосфиде галлия // *Письма в ЖЭТФ*, 60, вып.4. сс. 262-266 (1994).
 [3] K. Kuriyama, K. Ushiyama, K. Ohbora, Y. Miyamoto, S. Kaked. Characterization of porous GaP by photoacoustic spectroscopy: The relation between band-gap widening and visible photoluminescence // *Phys. Rev. B*, 58, pp. 1103-1105 (1998).
 [4] A. Anedda, A. Serpi, V.A. Karavanskii, I.M. Tiginyanu, V.M. Ichizi. Time resolved blue and ultraviolet photoluminescence in porous GaP // *Appl. Phys. Lett.*, 67, pp. 3316-3318 (1995).
 [5] Т.Н. Заварицкая, В.А. Караванский, А.В. Квит, Н.Н. Мельник. Исследование структуры пористого фосфида галлия // *ФТП*, 32(2). сс. 235-240 (1998).
 [6] Sung-Sik Chang, Wei Gao. Luminescence properties of spark – processed GaP // *Material Science and Engineering*, B85, pp. 1-5 (2001).
 [7] A. Meijerink, A.A. Bol, J.J. Kelly. The origin of blue and ultraviolet emission from porous GaP // *Appl. Phys. Lett.*, – 69. - P. 2801-2803 (1996).
 [8] L.T. Canham. Luminescence Bands and their Proposed Origins In Highly Porous Silicon // *Physica status solidi (b)*, 190(1), pp. 9-14 (2006).
 [9] Synthesis and Optical Properties of Porous GaP. K.M. Omar, R.K. Soni, B.G. Rasheed, S.C. Abbi, Z.H. Khan // *Spie the International Society for Optical Engineering*, 4746(2), pp. 248-251 (2002).
 [10] С.В. Свечников, А.В. Саченко, Г.А. Сукач и др. Светоизлучающие слои пористого кремния: получение, свойства и применение (обзор) // *Оптоэлектроника и полупроводниковая техника*. вып. 27. сс. 3-29 (1994).

УДК 621.315.592

ISSN 1729-4428

В.А. Головацький, В.І. Гуцул, Т.Я. Федоруца

Анізотропні оптичні властивості еліптичних напівпровідникових нанотрубок GaAs

Чернівецький національний університет ім. Ю.Федьковича

58012 м. Чернівці, вул. Коцюбинського, 2, тел.: (803722)4-48-16, e-mail: ktj@chnu.edu.ua

На основі методу ефективних мас розраховано енергетичний спектр та хвильові функції електронів в еліптичних напівпровідникових нанотрубках GaAs. Досліджено еволюцію енергетичного спектру та хвильових функцій від еліптичності нанотрубки. В дипольному наближенні розраховано сили осциляторів міжзональних квантових переходів електронів, на основі яких досліджено поляризацію та направленість випромінювання. Показано, що переходи між квантовими станами з різною парністю є у-поляризованими, а переходи між станами з однаковою парністю – х-поляризовані. Сила осцилятора у-поляризованого світла зменшується, а сила осцилятора х-поляризованого світла – зростає з ростом фокусної відстані нанотрубки.

Ключові слова: Енергетичний спектр електрона, напівпровідникова еліптична нанотрубка, сили осциляторів квантових переходів.

Стаття поступила до редакції 07.12.2008; прийнята до друку 15.03.2009.

Вступ

Розвиток сучасної напівпровідникової електроніки і перехід до наноелектроніки пов'язані з використанням напівпровідникових наноматеріалів і нанотехнологій. Очікується, що їх застосування в наноелектроніці дозволить створити наноструктурні мікропроцесори, терабітні схеми пам'яті, збільшить пропускну здатність каналів зв'язку. Останніми роками найбільший інтерес дослідників викликають одновимірні напівпровідникові наноструктури, які досліджуються як теоретично, так і експериментально вже більше десяти років. Сучасні технології дозволяють вирощувати напівпровідникові квантові дроти, нанотрубки різної форми поперечного перетину [1-2]. Теоретичні дослідження в основному виконуються для циліндричних квантових дротів, для яких існують точні розв'язки рівняння Шредінгера на основі функцій Бесселя. Не достатньо дослідженими залишаються напівпровідникові квантові дроти та нанотрубки зі складною формою поперечного перетину, що отримуються внаслідок особливостей кристалічної структури напівпровідникового матеріалу чи поперечної деформації внаслідок одноосного тиску. В роботах [3-6] у рамках наближення ефективних мас побудована теорія енергетичного спектру та хвильових функцій електрона в еліптичних квантових дротах (ЕКД).

У даній роботі досліджено енергетичний спектр, хвильові функції електронів у еліптичних

напівпровідникових нанотрубках (ЕНН), обмежених еліпсами з однаковою фокусною відстанню. На основі точного розв'язку рівняння Шредінгера виконано розрахунок сил осциляторів квантових переходів електронів між декількома найнижчими енергетичними рівнями.

1. Гамільтоніан системи та розв'язки рівняння Шредінгера

Розглянемо еліптичну напівпровідникову нанотрубку GaAs, обмежену внутрішнім та зовнішнім еліптичним циліндром з півосями a_1 , b_1 та a_2 , b_2 відповідно, поміщену в діелектричну матрицю або вакуум. Систему координат виберемо так, що вісь Oz направлена вздовж трубки, осі Ox та Oy вздовж півосей a і b відповідно.

У напрямку вздовж нанотрубки електрон здійснює вільний рух з енергією $E_z = \hbar^2 k_z^2 / 2\mu$, де μ – ефективна маса електрона. Енергія, зумовлена поперечним рухом знаходиться з розв'язку рівняння Шредінгера

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta \Psi(x,y) + U(x,y) \Psi(x,y) = E \Psi(x,y), \quad (1)$$

де $U(x, y)$ – потенціал розмірного квантування.

Рівняння (1) в еліптичній системі координат (ξ, η, z) матиме вигляд

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial \xi^2} + \frac{\partial^2}{\partial \eta^2} + \frac{f^2 k_{zm}^2}{2} (\cosh 2\xi - \cos 2\eta) \right] \Psi_{nm}(\xi, \eta) = 0, \quad (2)$$

де $f = \sqrt{a_1^2 - b_1^2} = \sqrt{a_2^2 - b_2^2}$ – фокусна відстань внутрішнього та зовнішнього еліпса, а $k_{zm} = \sqrt{2\mu} E_{nm} / \hbar$. У випадку непроникливих для електрона стінок нанотрубки хвильова функція допускає розділення змінних [3-5]

$$\Psi_{nm}(\xi, \eta) = R_{nm}(\xi) \theta_m(\eta). \quad (3)$$

Кутова частина хвильової функції збігається з

$$R_{nm}(q_{nm}, \xi) = \begin{cases} A_m^e J_e(q_{nm}, \xi) + B_m^e N_e(q_{nm}, \xi), & \text{для парних станів} \\ A_m^o J_o(q_{nm}, \xi) + B_m^o N_o(q_{nm}, \xi), & \text{для непарних станів.} \end{cases} \quad (4)$$

$$\text{де } q_{nm} = f^2 k_{zm}^2 / 4.$$

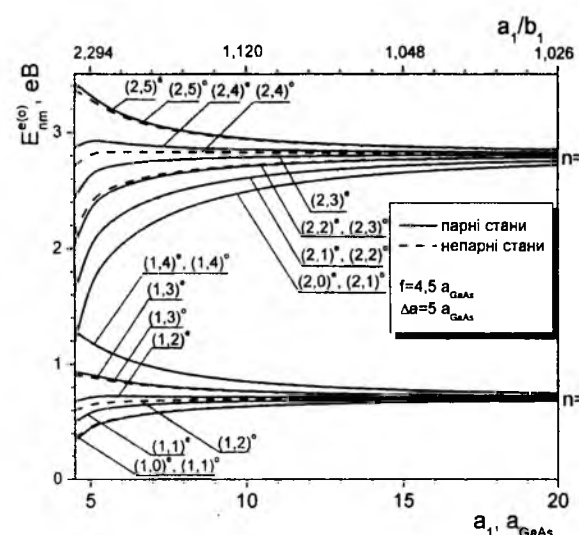


Рис. 1. Залежність енергетичного спектра електрона в ЕНН GaAs від величини a_1 при $\Delta a = 5 a_{GaAs}$ та $f = 4,5 a_{GaAs}$.

Співвідношення між коефіцієнтами A_m^e , A_m^o , B_m^e , B_m^o , та енергетичний спектр електрона визначаються граничними умовами:

$$\left. \begin{aligned} A_m^e J_e(q_{nm}, \xi_1) + B_m^e N_e(q_{nm}, \xi_1) &= 0 \\ A_m^o J_o(q_{nm}, \xi_2) + B_m^o N_o(q_{nm}, \xi_2) &= 0 \end{aligned} \right\}, \quad (5)$$

де $\xi_1 = \operatorname{arctanh}(b_1/a_1)$, $\xi_2 = \operatorname{arctanh}(b_2/a_2)$.

Системи рівнянь (5) відносно коефіцієнтів A_m^e , A_m^o , B_m^e , B_m^o мають ненульові розв'язки лише при значеннях $q_{nm}^{e(o)}$, які задовольняють відповідні дисперсійні рівняння

парною $se_m(q, \eta)$ та непарною $se_m(q, \eta)$ функціями Мат'є першого роду, які задовольняють умовам періодичності.

Радіальна частина хвильової функції виражається через лінійну комбінацію парних та непарних модифікованих функцій Мат'є першого і другого роду

$$J_e(q_{nm}, \xi_1) N_e(q_{nm}, \xi_2) - N_e(q_{nm}, \xi_1) J_e(q_{nm}, \xi_2) = 0, \quad (6)$$

$$J_o(q_{nm}, \xi_1) N_o(q_{nm}, \xi_2) - N_o(q_{nm}, \xi_1) J_o(q_{nm}, \xi_2) = 0. \quad (7)$$

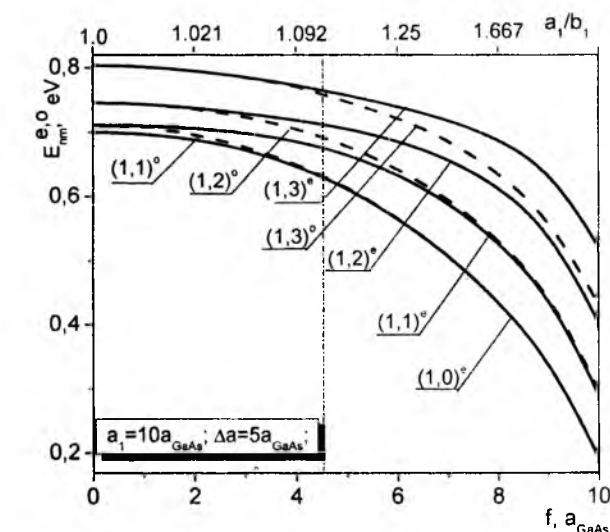


Рис. 2. Залежність енергетичного спектру електрона в нанотрубці GaAs від величини фокусної відстані f при $a_1 = 10 a_{GaAs}$. Суцільні лінії – парні стани, штрихові – непарні.

Значення $q_{nm}^{e(o)} = f^2 \frac{\mu}{2\hbar^2} E_{nm}^{e(o)}$, які задовольняють рівняння (6, 7) визначають безмежний набір дискретних енергетичних рівнів квазічастинки $E_{nm}^{e(o)}$, де $n=1, 2$ – головне квантове число, яке нумерує порядковий номер кореня відповідного рівняння.

Сили осциляторів, через які виражаються ймовірності оптичних квантових переходів визначаються співвідношенням

$$F_{nm}^{n'm'} = \frac{2\mu}{e^2 \hbar^2} (E_{n'm'} - E_{nm}) \langle \Psi_{nm}(\xi, \eta) | d_e | \Psi_{n'm'}(\xi, \eta) \rangle^2, \quad (8)$$

де E_{nm} та $E_{n'm'}$ – енергії початкового та кінцевого

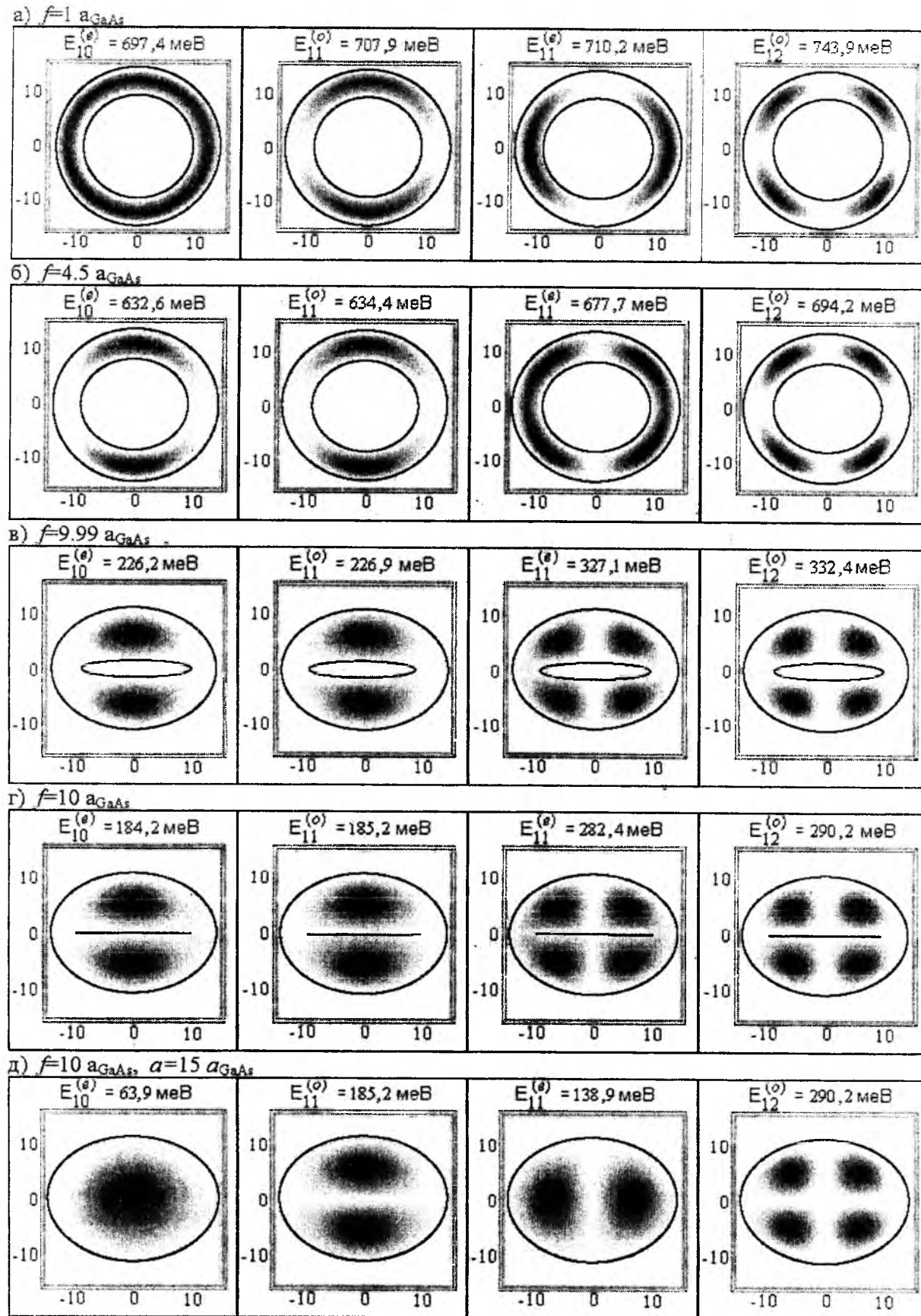


Рис. 3. Розподіл густини ймовірності знаходження електрона для станів $(1,0)^e$, $(1,1)^o$, $(1,1)^e$, $(1,2)^o$ в ЕНН GaAs з $a_1=10a_{\text{GaAs}}$, $\Delta a=5a_{\text{GaAs}}$ та при фокусній відстані (а) $-f=1 a_{\text{GaAs}}$, (б) $-f=4.5 a_{\text{GaAs}}$ (в) $-f=9.99 a_{\text{GaAs}}$, (г) $-f=10 a_{\text{GaAs}}$, а також у ЕКД з $f=10a_{\text{GaAs}}$ та $a=15 a_{\text{GaAs}}$ - д).

станів, a_c – оператор проекції дипольного моменту на напрямок поляризації.

II. Результати розрахунків і висновки

Числові розрахунки виконувалися для еліптичної нанотрубки GaAs з непроникними для квазічастинки стінками при $k_z=0$, $\mu=0,067m_0$ (m_0 – маса вільного електрона) і $a_{\text{GaAs}}=5,62\text{\AA}$.

На рис.1 наведено залежність енергетичного спектра електрона у нанотрубці з півосями a_1 , $b_1 = \sqrt{a_1^2 - f^2}$ та $a_2 = a_1 + \Delta a$, $b_2 = \sqrt{a_2^2 - f^2}$ від величини a_1 при $\Delta a=5 a_{\text{GaAs}}$ і $f=4,5 a_{\text{GaAs}}$.

З рисунка видно, що збільшення величини a_1 при постійній величині фокусної відстані приводить до швидкого виродження ЕНН в нанотрубку кругового перерізу, у результаті цього енергії парних та непарних станів, отриманих з рівнянь (6) та (7) зближуються між собою і наближаються до значень енергій у циліндричній нанотрубці. Подальше збільшення величини a_1 приводить до виродження енергій за квантовим числом m і отримується енергетичний спектр електрона в плоскій напівпровідниковій плівці товщиною Δa . При малих значеннях квантового числа m енергії парних станів $(n,m)^e$ близькі до енергій непарних станів $(n,m+1)^o$. Збільшення квантового числа m приводить до перебудови спектра так, що спостерігається зближення енергій станів $(n,m)^e$ та $(n,m)^o$.

Таку поведінку спектра легко пояснити проаналізувавши рис. 2, на якому наведено залежність енергетичного спектра електрона в нанотрубці від величини фокусної відстані еліптичних циліндрів, що обмежують ЕНН GaAs при постійних величинах $a_1 = 10 a_{\text{GaAs}}$ та $\Delta a = 5 a_{\text{GaAs}}$.

З рис. 2. видно, що коли $f=0$ енергії парних та непарних станів збігаються (еліпс вироджується в коло). Із збільшенням величини фокусної відстані при постійних величинах a_1 та Δa всі енергетичні рівні зсуваються в область менших енергій, що пояснюється зменшенням розмірного квантування, оскільки зростає величина Δb . При цьому відбувається розщеплення енергетичних рівнів і енергії непарних станів спадають швидше, наближаючись до сусідніх парних станів з меншим на одиницю значенням квантового числа m . Із збільшенням квантового числа m величина розщеплення енергетичних рівнів зменшується. У граничному випадку $f=a_1$ (внутрішній еліпс вироджується у відрізок) нанотрубка є близькою до еліптичного квантового дроту. Енергії парних станів електрона в нанотрубці в цьому випадку не збігаються з енергіями таких же станів електрона в еліптичному квантовому дроті відповідних розмірів.

Особливості залежностей наведених на рис. 1-2 можна зрозуміти, розглянувши наведені на рис.3 вигляди розподілу густини ймовірності знаходження електрона для станів $(1,0)^e$, $(1,1)^o$, $(1,1)^e$, $(1,2)^o$ в ЕНН

GaAs з $a_1=10a_{\text{GaAs}}$, $\Delta a=5a_{\text{GaAs}}$ при фокусних відстанях $f=4,5, 9,99, 10 a_{\text{GaAs}}$. З цього рисунка видно, що розподіл густини ймовірності як парних так і непарних станів є симетричним відносно осей Ox та Oy . Для всіх непарних станів, на відміну від парних, ймовірність знаходження електрона в точках на осі Ox дорівнює нулю. При малих величинах фокусної відстані розподіл густини ймовірності знаходження електрона у парних та непарних станах з однаковими квантовими числами n та m відрізняється лише орієнтацією (рис.3а), а при f близьких до a_1 розподіли густини ймовірності знаходження електрона у станах $(1,0)^e$ і $(1,1)^o$, а також $(1,1)^e$ і $(1,2)^o$ мають дуже подібний вигляд, внаслідок цього енергії цих станів близькі за величиною.

Для порівняння, на рис.3 д) наведено розподіл густини ймовірності знаходження електрона у чотирьох найнижчих квантових станах у напівпровідниковому квантовому дроті GaAs.

Залежність сил осциляторів декількох дозволених квантових переходів від величини фокусної відстані наведена на рис. 4, з якого видно, що переходи між квантовими станами з різною парністю є у-поляризованими, а переходи між станами з однаковою парністю – х-поляризовані. Отримані результати для напівпровідникових еліптичних нанотрубок якісно узгоджуються з результатами розрахунку сил осциляторів квантових переходів між станами у еліптичних квантових дротах [6].

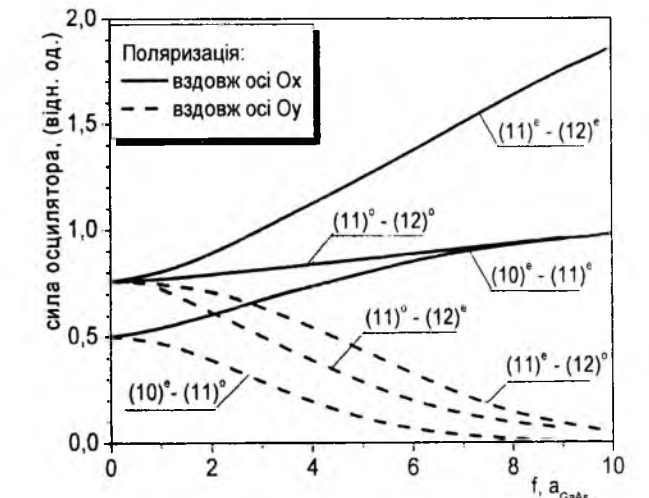


Рис. 4. Залежність сил осциляторів міжпідзонних квантових переходів від фокусної відстані нанотрубки.

Сила осцилятора квантового переходу між парними станами F_{10}^{11} при великих значеннях фокусної відстані збігається з силою осцилятора квантового переходу між непарними станами F_{11}^{12} . Це є наслідком того, що відповідні парні та непарні квантові стани при $f \rightarrow a_1$ дуже близькі між собою.

Інтенсивність випромінювання світла в напрямку малої півосі еліпса при великих значеннях фокусної відстані значно переважає інтенсивність випромінювання вздовж великої півосі. А при $f=0$,

коли еліптична нанотрубка вироджується в циліндричну, інтенсивність випромінювання х- та у-поляризованого світла збігаються, що і повинно бути для ізотропної в радіальному напрямку наносистеми. Такі поляризаційні особливості нанотрубок можуть знайти практичне використання при побудові на їх основі оптоелектронних приладів.

Головацький В.А. – професор кафедри теоретичної фізики;
Гуцул В.І. – асистент кафедри теоретичної фізики;
Федоруца Т.Я. – пошукувач кафедри теоретичної фізики.

- [1] J. Noborisaka, J. Motohisa, S. Hara, and T. Fukui Fabrication and characterization of freestanding GaAs/AlGaAs core-shell nanowires and AlGaAs nanotubes by using selective-area metalorganic vapor phase epitaxy // *Appl. Phys. Lett.*, **87**, pp. 093109-093116 (2005).
- [2] P. Mohan, J. Motohisa, and T. Fukui Realization of conductive InAs nanotubes based on lattice-mismatched InP/InAs core-shell nanowires // *Appl. Phys. Lett.*, **88**, pp. 013110-013108 (2006).
- [3] M. van den Broek, F.M. Peeters Confined states in two-dimensional flat elliptic quantum dots and elliptic quantum wires // *Physica E*, **11**, pp. 345-355 (2001).
- [4] В.А. Головацький, В.І. Гуцул. Енергетичний спектр електрона в еліптичному напівпровідниковому квантовому дроті // *Фізика та хімія твердого тіла*, **8(3)**, сс. 457-462 (2007).
- [5] V. Holovatsky, V. Gutsul. Electron energy spectrum and wave functions in complicated elliptic quantum wires // *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, **9(5)**, pp. 1437-1441 (2007).
- [6] J. Even, S. Loualiche, P. Miska and C. Platz, In-plane anisotropy of quantum elliptic heterostructures studied with symmetry-adapted Mathieu functions: an application to self-organized InAs quantum dots on InP // *J.Phys.:Condens.Matter*, (15), pp. 8737 (2003).
- [7]

V.A. Holovatsky, V.I. Gutsul, T.Y. Fedorutsa

Anisotropic Optical Characteristics of Elliptic Semiconductor Nanotubes GaAs

Chernivtsi National University

2, Kotsyubynskyi Str., Chernivtsi 58012, Ukraine, tel.: (803722)4-48-16, e-mail: ktf@chnu.edu.ua

Within the effective mass approximation the energy spectra and wave functions of the electron and the hole in elliptic semiconductor nanotubes GaAs are calculated. The evolution of the energy spectrum and wave functions on the elliptic of the nanotube is researched. The oscillator strength of the intraband quantum transitions of the electron in the dipole approximate is calculated. It is shown that the transitions between the states with the different evenness are y-polarizations, and the transitions between the states with the equal evenness are x-polarizations. The oscillator strength of the y-polarization light is decrease, and the oscillator strength of the x-polarization light is increases with increase the focal distance.

Key words: electron energy spectrum, oscillator strength.

УДК 665.018.2/8–154

ISSN 1729-4428

О.Д. Сміян

Нова концепція моделі поверхневого стану твердого тіла та її використання у фізичному матеріалознавстві

Інститут електрозварювання ім. С.О.Патона НАН України, м. Київ-150, вул. Боженка 11, e-mail: leonkap@mail.ru; smiiun@iptelecom.net.ua, т/ф 2872366; e-mail

Запропоновано нову концептуальну модель поверхневого стану твердого тіла і на її базі – модель та механізм формування в цьому тілі під дією температури та деформації хімічної неоднорідності. Ці моделі враховують квантово-механічні властивості квазііонів хімічних елементів – складових цього тіла – через представлення їх йонними плазмонами – утворень, які мають заряд, властивості частки та хвилі, можуть рухатись у нелінійному полі та фіксуватись в потенціальних ямах, де виникають фізичні передумови для появи локальних скупчень цих квазііонів. Останні поступово перетворюються у передвиділення типу зон Гинье-Престона, а згодом й у зародки нової фази. В статистично однорідному конденсованому середовищі (ідеальному твердому тілі) згадані утворення вироджуються до звичайних флуктуаційних коливань елементного складу, а механізм масопереносу цих угруповань обмежується звичайними дифузійними процесами.

З позиції запропонованої концепції поверхневого стану пояснюється механізм виявленого раніше ефекту термічної “три” (аномальної зустрічно-зворотньої міграції) окремих хімічних елементів під час нагрівання-охолодження твердого тіла, причини виникнення відпускнуї крихкості, в тому числі й 475-градусної (для сталей) тощо. Ці уявлення дозволили створити нові технологічні процеси, зокрема технологію пластифікації тугоплавких металів та сплавів в твердій фазі.

Ключові слова: поверхня, квантові властивості, локальні скупчення елементів, квазііони, міграція, температура, деформація, неоднорідність, пластичність.

Стаття поступила до редакції 15.08.2008; прийнята до друку 15.03.2009.

Вступ

Процес в'язкого та крихкого руйнування, його виникнення та розвиток здебільше пов'язують з величиною та напрямком дії зовнішніх сил, з хімічним складом об'єму матеріалу, з адсорбцією домішок межами зерен [1]. Вивчення поверхні інтеркристалітного зламу, який отримано безпосередньо в надвисокому вакуумі, показало, що в цьому випадку не останню роль відіграє поверхня розподілу меж зерен та фаз, а точніше – їх локальний хімічний склад [2], який істотно відрізняється від об'ємного. Фактор збагачення Φ (відношення концентрації елементу на поверхні металу до його ж концентрації в об'ємі цього металу) може досягати 100000 [3]. Для пояснення цього явища – хімічного збагачення поверхні металів – неодноразово були спроби створити теорію та забезпечити відповідну розрахункову базу [3-8]. Моделі взаємодії домішкових атомів з поверхнею твердого тіла, які пропонувались, ґрунтувалися на класичних дифузійних та адсорбційних уявленнях. Розрахункові значення добре корегували з наявними експериментальними даними, які були отримані

здебільше рентгенівськими методами, що мають глибину інформації 1-1,5 мкм (це мінімальна товщина поверхневого шару металу, з якого поступає та реєструється усереднена інформація про елементний склад матеріалу цього прошарку). Проте з поширенням діапазону досліджуваних металів та з наближенням методик цих досліджень до реальних поверхневих процесів й використання для досліджень більш чутливих методів аналізу поверхні, наприклад, вторинно-йонної мас-спектрометрії, Оже-електронної спектрометрії тощо з інформаційної глибиною аналізу у 2-3 нм, стало накопичуватись все більше експериментальних даних, які не вкладалися в жодну з відомих моделей і були не зрозумілими з позицій традиційних уявлень фізики [1,3-8]. Показовим з цієї точки зору є досліди з вимірювання на приладовому комбайні LAS-2000 методом вторинно-йонної мас-спектрометрії елементного складу поверхні різних матеріалів під час їх нагрівання та охолодження в надвисокому вакуумі (10^{-8} Па) (рис.1 та таблиця)¹. Було встановлено, що в

¹Пояснення з побудови діаграми термічної міграції елементів в приповерхневому шарі твердого тіла (діаграми масоперенесення) за [9,10] подано нижче.

Таблиця.

Зміна вмісту елементів (мас.доля) в поверхневому шарі зразка сплаву АД-О під час нагрівання в ультрависокому вакуумі в середині приладового комбайну LAS-2000

№ з/п	Елемент	Хім. аналіз об'єму	Аналіз Оже	Аналіз ВІМС за температур-К										Φ
				300	400	520	620	675	700	710	745	300 п/охол		
1	Al	99,15	54,61	55,19	90,34	92,33	91,289	96,36	97,817	95,449	76,90	58,879	1,77	
2	Cu	0,02	2,89	3,86	0,027	0,018	0,0024	0,0019	0,0013	0,00212	0,0404	0,999	2969,2	
3	Si	0,30	-	3,31	0,542	0,338	0,122	0,18	0,061	0,0689	0,422	1,199	54,26	
4	Fe	0,03	6,79	2,807	0,18	0,061	0,0043	0,072	0,244	0,222	0,577	2,725	652,79	
5	Zn	0,07	-	0,077	0,0045	0,0092	0,055	0,0029	0,0049	0,00137	0,0192	0,0698	56,2	
6	Ti	0,10	-	0,0232	0,0045	0,0030	0,0048	0,0036	0,0128	0,0127	0,0025	0,0299	11,96	
7	Mn	0,03	-	0,33	0,036	0,030	0,024	0,0066	0,012	0,0106	0,192	0,319	50	
8	Mg	0,01	-	0,441	0,18	0,246	0,134	0,0819	0,122	1,060	13,47	3,92	164,47	
9	O	-	23,83	20,46	5,420	3,693	6,390	1,66	0,733	0,795	5,38	21,95	29,94	
10	N	-	-	0,022	0,016	0,012	0,0024	0,00183	0,00183	0,00212	0,0173	0,0898	49,07	
11	C	-	6,62	1,85	0,45	0,553	0,486	0,0963	0,0366	0,0339	0,423	1,796	55,01	
12	Na	-	1,01	9,93	1,806	0,123	0,608	0,0722	0,061	0,053	0,77	4,98	187,3	
13	K	-	0,64	0,287	0,135	0,138	0,456	0,37	0,136	1,590	0,866	0,718	11,77	
14	S	-	1,93	0	0,0045	0,0043	0,006	0,0062	0,0049	0,00212	0,00577	0	2,92	
15	Cl	-	0,33	0,827	0,542	1,846	0,091	0,0431	0,0036	0,00477	0,635	0,898	512,7	
16	F	-	0,67	0,082	0,271	0,369	0,228	0,108	0,0091	0,00795	0,0635	0,818	102,9	
17	Ca,+Ag	-	н/в	0,441	0,072	0,148	0,073	0,154	0,489	0,424	0,539	0,518	7,49	
18	Li	-	-	0,0027	0,0036	0,0037	0,0094	0,183	0,181	0,191	0,0577	0,003	70,7	
19	H.10 ⁻³	-	-	7,9	2,3	6,4	2,1	3,17	6,1	6,39	14	8,88	6,7	
20	P.10 ⁻⁴	-	-	660	13,8	8,6	9,1	1,4	8,5	7,4	0	580	471,4	
21	B.10 ⁻⁴	-	-	0	6,3	5,5	6	9,6	8,5	8,4	0	0	1,74	
	Σ	99,71	99,39	100,006	100,034	99,9272	99,9868	98,4046	99,9317	99,9321	100,3803	99,9694		

Позначення: М- порядковий номер елементу за концентрацією на поверхні зразка за даної температури; ; п/охол – після охолодження металу зразка до кімнатних температур; Φ=Σmax/Σmin – співвідношення максимальної до мінімальної концентрації хімічного елементу на поверхні металу зразка :

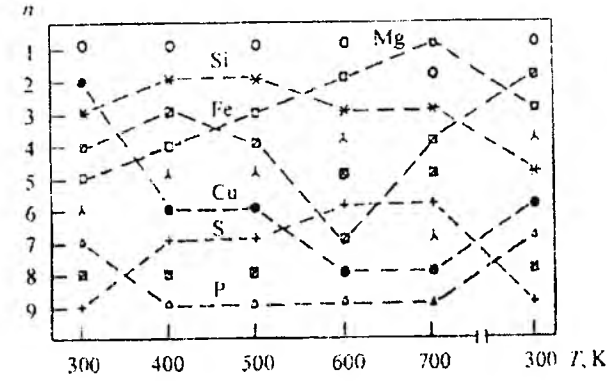


Рис. 1. Діаграма зміни елементного складу приповерхневого шару сплаву алюмінію АД-О в результаті їх термічної міграції під час радіаційного нагрівання цього металу в камері зіткнень приладового комбайну LAS-2000. Метод мас-спектрометрії вторинних іонів. Лініями з'єднані позиції окремих елементів за різних температур під час нагрівання [10]
Позначення: 1 – O; 2 – Cu; 3 – Si; 4 – Fe; 5 – Mg; 6 – Mn; 7 – P; 8 – Li; 9 – S.

цьому випадку поверхневий шар цих металів істотно змінює свій хімічний склад у порівнянні з хімічним складом об'єму. Такі дослідження було проведено на зразках 18 марок сталей різного класу, 6 сплавах титану, 5 сплавах алюмінію, а також на сплавах Ni, Nb, Mo, Ti, Ta, W, Cu, Zr, Pd та інших – всього біля 50 композицій [9]. Під час нагрівання і охолодження спостерігалися зміни в хімічному складі поверхні, які не були пов'язані з перебігом хімічних реакцій взаємодії різних елементів між собою: в одному діапазоні температур частина хімічних елементів зменшує свою концентрацію, інша – збільшує її, тоді

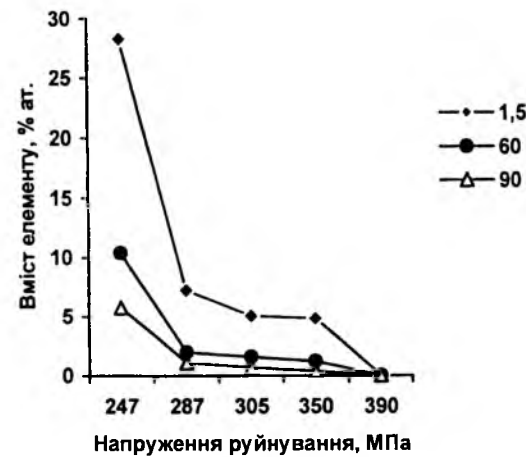


Рис. 2. Вплив локальної концентрації заліза у міжзеренному прошарку литого металу на величину напруження руйнування сплаву АМГ6 після електронно-променевого переплаву. Цифри на кривих – відстань в нанометрах від поверхні руйнування

як в іншому температурному діапазоні може спостерігатись протилежна картина в поведінці цих же хімічних елементів [9,10]. Це впливає на характеристики міцності металу (рис.2.), на його інтеркристалітну крихкість [11], на характер перебігу корозійних процесів тощо. Наприклад, не вдається пояснити з позицій класичних законів як масоперенесення, так і термодинаміки, які були розроблені для об'ємних, масивних тіл, механізм дії виявленого ефекту зустрічно-зворотньої міграції (термічної "гри") хімічних елементів [12] - повну заміну атомів одного елементу (фосфору) на поверхні зразка сплаву АД-О на атоми іншого (сірки), а потім відновлення попереднього стану після охолодження, що спостерігалось під час експерименту (рис.3). Традиційні уявлення тут не придатні. Потрібен новий підхід.

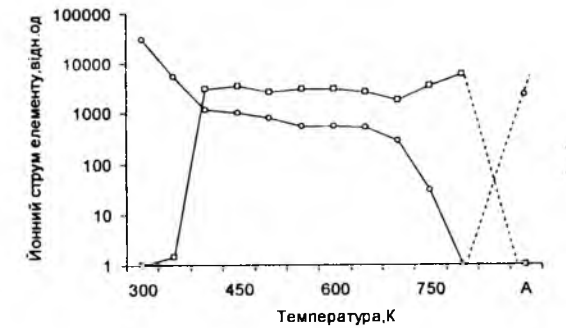


Рис. 3. Зміна інтенсивності йонних струмів фосфору (1) та сірки (2) під час нагрівання до 830 К та наступного охолодження до 300 К (А) в ультрависокому вакуумі. Сплав АД-О [12].

Під час вибору моделі та методичного підходу до рішення даної задачі виходили з таких положень. Атоми матеріалу, що знаходяться на поверхні, відрізняються від атомів об'єму, що лежать нижче, наявністю ненасичених енергетичних зв'язків. Цим, власне, і зумовлено значне підвищення вільної енергії на поверхні у порівнянні з об'ємом [13]. Протяжність зони, в межах якої ще відчувається енергетична незбалансованість поверхневих атомів, вимірюється відстанями від одного до сотень атомних шарів (2+1000 нм). Аналогічні підвищення поверхневої енергії (але не таке значне, як на відкритій поверхні) спостерігали на міжфазній межі завтовшки 5+35 нм та на межах зерен завширшки 5+100 нм.[14].

В наведених вище випадках відомі закони масоперенесення, що діють в об'ємі твердого тіла та зумовлюють перерозподіл в ньому домішок (в зварних з'єднаннях, покриттях, готових виробів з металу тощо), застосовувати вже не можна. Вважаємо, що тут доцільно розглянути можливість використання апарату квантової статистики та квантової механіки. Методи теоретичного аналізу поверхневих станів (орбіталей), які базуються на квантовій механіці, можна розбити на дві великі групи: метод молекулярних орбіталей та методи, які базуються на моделі напівбезкінечного кристалу. В методи молекулярних орбіталей використовуються

детальні машинні розрахунки, які дозволяють отримувати кількісні данні відносно поверхневих рівнів (поверхневих орбіталей). Це стосується насамперед металевих та ковалентних кристалів. Розрахунки за цим методом надто складні і *не дають нової інформації* та можливості прогнозування поведінки домішок у приповерхневій зоні, оскільки всі розрахунки ведуться у двомірній системі [4].

Модель напівбезкінечного кристалу не потребує детальних розрахунків, але вона є поки що лише якісним підходом переважно через невизначеність способу завдання меж кристалів (в математичному плані) [4-6]. Розрахунки за цим методом дають можливість визначити поверхневі стани, які виникають як наслідок неоднакової спорідненості до електрону у поверхневих та об'ємних атомів ("тамнівські" стани) [5], а також визначити на поверхні донорні та акцепторні "йонні поверхневі стани", проте вони не дають можливості обрахувати ситуацію у приповерхневій зоні, що межує з об'ємом. Згадані моделі дозволяють лише знаходити математичні рішення, які пояснюють *вже відомі* експериментальні данні, але не дають можливості прогнозувати поведінку окремих хімічних елементів.

Мета даної роботи – створення такої моделі поверхні, яка дозволяла би пояснити та *спрогнозувати* концентраційні зміни хімічних елементів, які відбуваються під час нагрівання на міжфазних та міжзеренних поверхнях й в приповерхневому шарі твердого тіла, поведінку остовних та домішкових атомів, вплив на них температури, тиску тощо.

1. Квантово-механічна концепція моделі поверхневого стану

Модель поверхневого стану, що пропонується, спирається на 3 принципових положення: 1) існування плазми в твердому тілі; 2) наявність потенціальної ями біля його поверхні; 3) зв'язок валентності хімічних елементів з парністю спінів електронів. Кожне з цих положень в загальному плані відоме, але разом та у взаємодії між собою вони ще не розглядалися. До того ж, трактування деяких з цих понять у автора де в чому відрізняється від традиційних.

1. Плазма в твердому тілі. Про можливість розгляду твердого тіла як плазми (за певних умов) неодноразово йшла мова в багатьох роботах [7,15]. Проте формулювання визначення самого предмету – твердотільної плазми – досі не стабілізувалось. Зокрема, до 60-70 роки ХХ століття вважали, що твердотільна плазма в металі – то є електронний газ та дірки, які утворюють електрон-фононну фермі-рідину. Остовні та домішкові атоми або їх йони не вважались складовими цієї плазми [16].

Автором в 1990 р була висунута інша концепція [17], згідно з якою компонентами твердотільної плазми є не тільки електрони, але й квазійони твердого тіла, які мають певний електричний заряд та

мають здатність і можливість руху в межах твердого тіла. Отже, твердотільну плазму ми визначаємо як таку, що складається з електронів, дірок *та інших заряджених часток (квазііонів) з різним рівнем рухливості*. Різниця між плазмою в твердому тілі та в газі полягає в тому, що в твердому тілі позитивно заряджені йони нерухомі або малорухомі у порівнянні з відповідними йонами газової плазми. Ступінь рухливості окремих компонентів твердотільної плазми (йонів та електронів) відрізняється між собою досить істотно. На відміну від газових твердотільні йони втрачають тільки валентні електрони. Кількість втрачених даним атомом електронів залежить від градієнту потенціалу ґратки біля поверхні. Підвищення вмісту йонів біля неї веде до збільшення локальної густини електронів.

Згодом в 1993 р. в російській "Физической энциклопедии" автори відповідної статті [18] по суті вже наблизились до наших позицій: тепер і вони вже **всіх носіїв заряду** долучили до складу твердотільної плазми².

2. Потенціальна яма біля поверхні. Вище вже йшлося про те, що поверхня – то є енергетично ненасичена система, до якої входять атоми з кількома незкомпенсованими координаційними зв'язками [4] Тому елементний склад поверхні та її властивості суттєво відрізняються від відповідних характеристик об'єму, зокрема, в тонкому приповерхневому шарі значно підвищується густина домішок. Отже, для домішкових атомів ця ділянка слугує за вузьку та глибоку потенціальну яму. Підвищення рухливості елементів веде до «збігання» до неї домішок. В цьому випадку і в цьому місці градієнт потенціалу визначається глибиною ями. Останнє впливає на зарядність йонів домішок: збільшення глибини підвищує їх зарядність, а пониження – зменшує. Тому на поверхні твердого тіла й утворюється *подвійний електричний шар* – явище широко відоме [4,13].

Для міжфазних меж та меж зерен глибина потенціальної ями менша. Відповідно змінюється ефективність (інтенсивність) описаних вище явищ, в тому числі й подвійного електричного шару. Потенціальна яма біля поверхні – важлива характеристика твердого тіла, вона є одним з визначальних моментів нової моделі поверхні.

3. З квантової хімії відомо, що можливість утворення хімічних сполук пов'язана з парністю спінів зовнішніх (валентних) електронів: сполуки утворюються лише у випадку, коли електрони з валентних оболонок реагуючих між собою атомів мають протилежні спіни [4,8]. Ми вважаємо, що у валентній зоні хімічних елементів, які мають змінну валентність,³ знаходяться електрони з різною

² Твердотільна плазма в [18] розглядається як сукупність рухомих носіїв заряду, які приймають участь в електроперенесенні та діють за допомогою кулонівських сил.

³ Валентність атома в межах електронної теорії хімічних зв'язків визначається числом його неподілених електронів в основному та збудженому станах, які беруть участь у створенні спільних електронних пар з електронами іншого атому (двоцентровий зв'язок) [19].

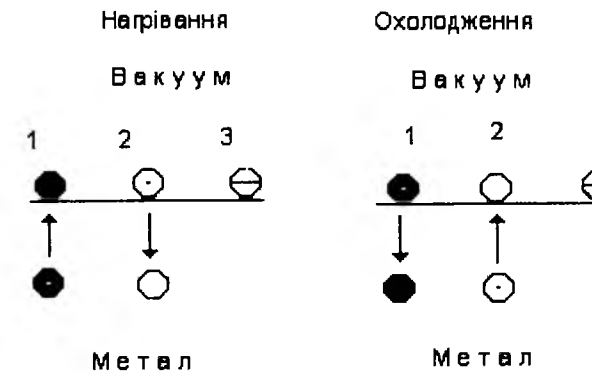


Рис. 4. Схема процесу аномального зустрічного зворотнього масоперенесення окремих хімічних елементів з глибини металу до поверхні (1а,2б) та з поверхні в глибину (1б,2а) під час нагрівання (а) та в зворотньому напрямку під час охолодження (б) (явище термічної "гри" хімічних елементів).

Позначення: 1,2 – елементи, які мігрують в одному напрямку під час нагрівання та у зворотньому під час охолодження; 3 – елемент, який не змінює своє розташування відносно поверхні під час нагрівання – охолодження металу в надвисокому вакуумі.

парністю спінів. Рівень валентності хімічного елемента під час утворення ним хімічної сполуки з іншими елементами залежить від енергетичної можливості за даних температурних умов утворити певну кількість пар електронів з протилежними спінами. Змінюючи ці умови, можна впливати на валентність окремих хімічних елементів у сполуках. Але якщо цей елемент не утворює хімічну сполуку, то його квантові властивості та поведінку в металі визначає парність неподілених електронів валентної зони.

Фізичні умови перебігу згаданої аномальної міграції окремих хімічних елементів під час нагрівання та охолодження металу полягають в наступному. Валентність хімічних елементів визначається кількістю електронів на зовнішніх орбіталах, які атом за тих чи інших умов здатен віддати або приєднати до себе. Тому під час кожного з цих актів може змінюватись парність спінів електронів атому, отже може змінюватись й статистичний розподіл густини енергії, а з нею і поведінка атому. Якщо в остові визначальним є стан з непарним спіном електронів, то домішковий атом буде мати властивості ферміону та рухатись від поверхні розподілу в глибину твердого тіла, якщо парний спін – навпаки. [9] (рис.4). Нагадаємо, що поняття "рухатись до чи від поверхні" – тут в деякій мірі відносні, статистичні, бо в першу чергу мається на увазі не стільки фізичний рух в певному напрямку (це, безумовно, теж є), а ймовірність послідовного розташування атомів того чи іншого елемента в певному напрямку за тих чи інших умов. Дійсно, на всіх наведених графіках нагріву (рис.1,5,6) спостерігається зміна інтенсивності йонних струмів окремих

елементів (під час аналізу методом вторинно-йонної мас-спектрометрії) або кількості цих же елементів (під час аналізу методом Оже-електронної спектрометрії) в результаті зміни температур. Ця зміна відбувається для кожної речовини та елемента за своїми власними закономірностями, але які попри все підкоряються квантовій статистиці. Таким чином, запропонована модель поверхневого стану полягає в наступному:

А. Твердотільна плазма складається з заряджених часток (електронів, дірок та квазііонів домішкових, легувальних та матричних елементів) з різним рівнем рухливості.

Б. Біля поверхні (зовнішньої, міжфазної, міжзеренної) існує потенціальна яма, параметри якої (ширина та глибина) визначаються природою частки (електрон, квазііон), температурою, хімічним складом твердого тіла та його енергетичним станом (відсутністю чи наявністю та величиною напружень, які виникають в матеріалі в результаті термічної та деформаційної обробки). Ця потенціальна яма слугує за смінь, де накопичуються йонні плазмони (визначення цього поняття подано нижче) та створюються передумови формування нової фази, тобто перетворення гомогенної системи у гетерогенну.

В. На валентній орбіталі хімічно не зв'язаних елементів знаходяться електрони з різною парністю спінів, співвідношення між якими може змінюватись під час нагрівання - охолодження і визначається парністю неподілених електронів, які залишаються на цій орбіталі. Їх парність і визначає квантові властивості квазійону даного хімічного елемента, отже, і його міграційну здатність та напрямком міграції (до чи від поверхні).

Поведінка хімічних елементів на поверхні та в тонкому приповерхневому шарі металів і під час циклу нагрів-охолодження твердого тіла, яка спостерігалась під час експериментальних досліджень, повністю відповідає тим очікуванням, які випливають зі згаданої вище концепції моделі поверхні. За нею зміна напрямку міграції окремих хімічних елементів до поверхні чи від неї під час нагрівання та охолодження зумовлена зміною парності валентних електронів та наявності неподілених електронів. Всі можливі дії, які можуть привести до локалізації електронів, зміни їх густини в певних мікрооб'ємах твердого тіла під дією напружень, деформації, вільного чи примусового перерозподілу енергії кристалічної ґратки тощо теж ведуть до такого саме результату. Отже, провідним чинником в цьому явищі є парність спінів електронів на валентних орбіталах атомів, що і зумовлює описану вище їх поведінку.

В межах згаданої моделі поверхні з урахуванням її складових, перелічених вище, та фізичних передумов процесу було висунуто припущення, що структурно-вільні домішкові та легуючі елементи (тобто ті, які *не входять* до складу хімічних сполук або до кристалічної ґратки матриці як атоми заміщення) в твердому тілі знаходяться в особливому стані – це квазійони, які здатні переміщуватись в

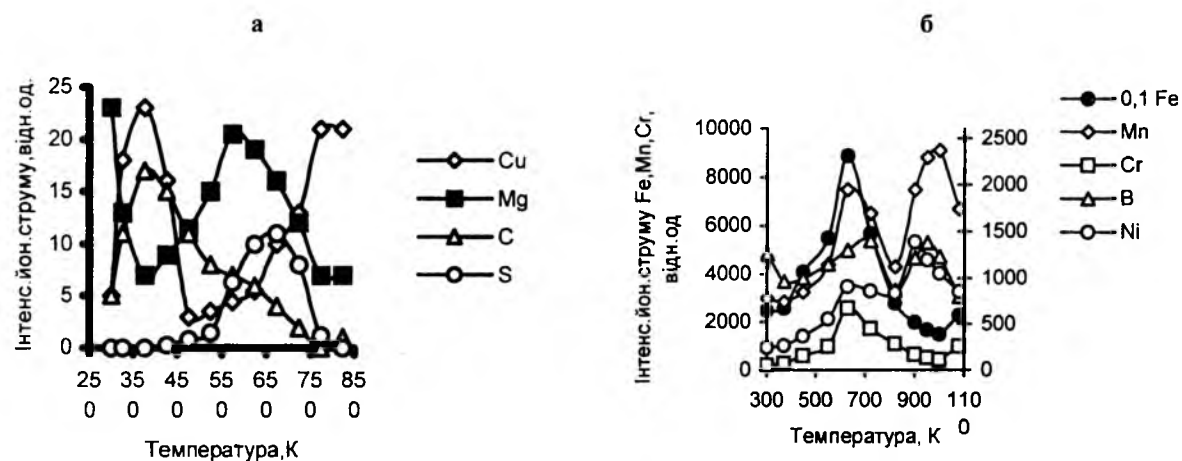


Рис. 5. Зміна інтенсивності йонних струмів окремих хімічних елементів під час нагрівання зразків сталі 40X (а) та сталі 40XГН (б) в камері зіткнень приладу LAS-2000 у надвисокому вакуумі.

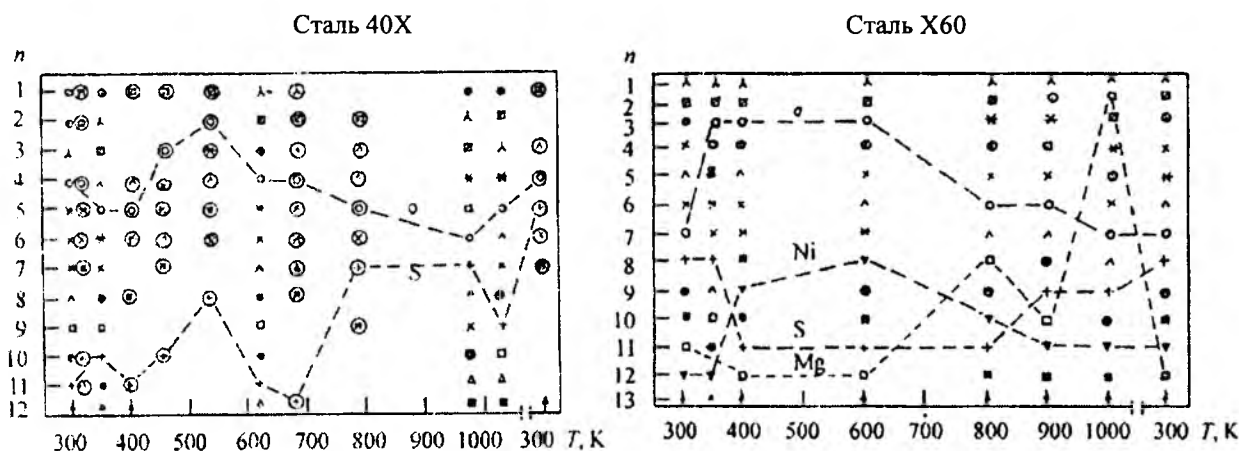


Рис. 6. Діаграми зміни елементного складу поверхневого шару сталей 40X (а) та X60(б) під час радіаційного нагрівання в камері зіткнень приладового комбайну LAS-2000 за даними методу оже-електронної спектрометрії (в кружечках) та мас-спектрометрії вторинних йонів [9]
Позначення: а) 1-Fe; 2- Al; 3- Mn 4- O; 5- Si; 6- Cr; 7- C; 8- Ti; 9- Mg; 10- Cu; 11- S; 12- P
б) 1-Mn; 2- Fe; 3- Al; 4-Cr; 5-Ti; 6- Si; 7-O; 8-S; 9-Cu; 10- C; 11-Mg; 12-Ni; 13- P

об'ємі твердого тіла в нелінійних полях та мають низку особливих властивостей. Ці специфічні утворення було названо **йонними плазмонами**

Йонні плазмони це – рухомі динамічні формування з квазійонів нематричних (домішкових та легуючих) елементів, які утворюються в результаті електрон-йонної та електрон-фонон-йонної взаємодії в нелінійній конденсованій системі (твердому тілі) під дією температури та (або) напружень (як статичних, так і динамічних), мають заряд, властивості частки та хвилі, рухаються як солітон, але в зоні дії потенціальної ями (в приповерхневих шарах, поверхонь площинних й об'ємних дефектів, міжфазних, міжзеренних тощо) можуть фіксуватись стаціонарно та накопичуватись, поступово перетворюючись в зони передвиділення (типу Гінье-Престона або пластин Зінера), в кластери, а згодом і в зародки нової фази чи структури. Йонні плазмони можуть рухатись в твердому тілі як поодиночки, так і в складі групи споріднених атомів (йонів). Отже, поняття "йонний плазмон" відрізняється від відомих

та сталих понять "плазмон", "солітон", "полярон", "кластер" тощо [15,16,18,20,21], (визначення яких наведено нижче), хоча з деякими з них частково має й спільні характеристики⁴ Строгої

⁴ **Полярон** – автолокалізований стан, який виникає під час взаємодії зарядженої квазічастки з віртуальними або поляризованими оптичними коливаннями, що мають дуже малу дисперсію. Основним для них є стан спокою. Рух поляронів здійснюється стрибками, які стимулюються тепловими коливаннями. Такий рух швидко гальмується.[15]

Плазмон – квант плазмових коливань, спектр яких залежить від зонної структури металу, наявності магнітного поля тощо. Флукутації густини електричного заряду створюють електричне поле, що індукує струм, який намагається відновити електронейтральність. Плазмон в плазмі твердого тіла виникає в результаті електрон-фононної взаємодії [18].

Солітон – нелінійні усамітнені просторово локалізовані збудження (хвилі), які переміщуються як єдине ціле з постійною швидкістю без втрат енергії та змін форми. Приклади: дислокації, динамічні краудіони тощо [20]

Кластер – сукупність, група атомів чи молекул, які виокремлюються за якоюсь фізичною або хімічною ознакою з подібних мікрооб'ємів та об'єднуються у сталі утворення. Приклади: скупчення дислокацій, точкових дефектів, скупчення

теорії описаного процесу та поняття "йонний плазмон" ще не розроблено.

В статистично однорідній конденсованій системі (ідеальному твердому тілі) згадане утворення (йонний плазмон) вироджується до звичайних статистичних флукутаційних коливань елементного складу, а його міграційна здатність обмежується звичайними дифузійними процесами. З появою в твердому тілі зерен, фаз, дефектів тощо з'являються і ділянки з різним рівнем потенціальної енергії, тобто система стає нелінійною. Квазійони домішкових та легуючих елементів, що знаходяться в об'ємі твердого тіла, реагують на ці зміни, перетворюючись у йонні плазмони. В результаті такої взаємодії з'являється організований рух останніх до чи від згаданої потенціальної ями та фіксація в ній частини з них. Зміна температури, тиску, напружень тощо веде до зміни параметрів потенціальної ями – її глибини, ширини, знаку потенціалу. Відповідно на ці зміни реагують і йонні плазмони різних елементів: одні рухаються у зворотному напрямку, другі лишаються на місці, треті переходять з "другого ешелону" (з глибини) в перший, тобто на поверхню (мал.5,6). Фізичні передумови цього процесу викладено вище. Введення уявлення про йонні плазмони в твердому тілі дозволяє дати пояснення багатьом експериментальним даним, які раніше були не зрозумілими, прогнозувати поведінку окремих елементів під час технологічної обробки металу.

В експерименті йонні плазмони спостерігали й раніше під час дослідження об'ємного розподілу водню та кисню в сталях [22,23], галію в алюмінії [24] тощо – як локальні максимуми густини домішкових атомів, появу яких не вдавалося пояснити з точки зору класичних дифузійних уявлень. Формування йонних плазмонів викликає сепарацію електронної густини в об'ємі твердого тіла, що веде до послаблення зв'язку між атомами остову ґратки та до погіршення його механічних властивостей цього тіла. Викладене вище дало можливість пояснити і нове фізичне явище, виявлене автором, – аномальну зустрічну міграцію деяких хімічних елементів під час нагрівання та міграцію їх у зворотньому напрямку під час охолодження (явище термічної "гри" хімічних елементів) [12].

II. Деякі наслідки, які вибігають з нової моделі поверхневого стану

Аналіз можливостей, які надає нова концепція поверхневого стану, дозволяє зробити деякі висновки відносно процесів, які відбуваються на поверхні та в приповерхневому шарі металу, а саме:

1. Між областями локалізації знаходяться атоми, які не були локалізованими у вузлах кристалічної ґратки матриці або домішкових елементів. Між цими

домішкових атомів в об'ємі твердого тіла тощо [21]. *Атомні кластери не рухаються.* Кластери – дефекти (точкові, дислокації тощо) рухаються під впливом зовнішніх сил (наприклад, під час пластичної деформації).

областями вкладається ціла кількість періодів кристалічної ґратки остовного металу, тобто *просторовий розподіл областей локалізації атомів в твердому тілі підкоряється періодичному закону.*

2. Під час зміни температури твердого тіла змінюється валентність низки хімічних елементів (наприклад, елементів зі змінною валентністю – Mn, Fe, V, Mo, Ti та інші) змінюється і кількість неподілених електронів на валентних оболонках атомів з різною парністю спінів. На нашу думку, саме це зумовлює рух цієї частки (атому) до або від поверхні розподілу фаз під час нагрівання та рух у зворотньому напрямку під час охолодження. Ці положення не поширюються на елементи, які входять до складу хімічних сполук.

3. Хімічний склад меж зерен та фаз відкритої поверхні мусить відрізнитись від хімічного складу об'єму, бо на поверхнях є не тільки атоми з ненасиченими енергетичними зв'язками (що зумовлює стискання поверхневого шару металу) [8,25], але й до них мігрують з об'єму йони з цілочисельним спіном, а від них в глиб металу – йони з непарним спіном.

4. Формування йонних плазмонів неподалік від меж розподілу фаз, зерен, поверхонь ускладнює вільне переміщення дислокацій під час деформації та сприяє появі скупчень домішок в згаданих ділянках твердого тіла. Залежно від інших чинників це може сприяти як деструкції твердого тіла (наприклад, відпускнуї крихкості, водневій крихкості тощо), так і його зміцненню (на кшталт композиту).

5. Уявлення про міграцію в металі йонних плазмонів під час нагрівання та охолодження й вихід на межі фаз та зерен окрихчуючих елементів дозволяє з нових позицій підійти до таких питань, як формування мікросколів, відпускна та воднева крихкість металів, утворення гарячих тріщин в деяких сплавах під час експлуатації та термічної обробки.

6. Запропонована концепція поверхневого стану дозволяє дати пояснення руйнуванню монокристалу алюмінію під дією нанесеного на його поверхню навіть в невеликій кількості металевого галію (алюміній розсипається в порошок) [24]. Причиною цієї катастрофічної деструкції алюмінію, на нашу думку, є зменшення електронної густини в приповерхневому об'ємі твердого тіла в зоні виникнення йонного плазмону або самотнього солітону галію, що веде до порушення рівноваги між електронною та йонною компонентою в кристалічній ґратці [26], отже і до деструкції металу.

На підставі обробки числених експериментальних даних з міграції хімічних елементів у поверхневому шарі металів та сплавів автором було запропоновано новий тип діаграм – діаграми масоперенесення [9,10]. Ця діаграма будується таким чином. Символи хімічних елементів – складових сплаву – розташовуються у стовпчик в порядку зменшення інтенсивності їх йонного струму, або концентрації. Значення абсолютної концентрації цих елементів за даної температури, ступінь або ефективний переріз іонізації не мають значення, бо

порівняння ведеться не між елементами одного стовпчика, а між інтенсивностями йонного струму одного й того ж елемента за різних температур (по стрілках на діаграмі) (мал. 1,б), тому важлива лише зміна послідовності розташування згаданих елементів в окремих сусідніх стовпчиках, тобто в результаті зміни температури. Саме це (відсутність потреби точного визначення параметрів іонізації за різних температур для кожного елемента з урахуванням впливу третіх елементів тощо) й дає можливість фіксувати міграцію окремих елементів до поверхні (тобто до верхньої частини стовпчика) чи в глибину металу (до нижньої частини стовпчика) під час зміни єдиного параметру – температури. Наочність та простота такої подачі експериментальних даних демонструють таблиця 1 та малюнок 1,б.

На підставі викладених уявлень розроблено принципово нову технологію рафінування та пластифікації тугоплавких металів у твердій фазі [27, 28].

Якщо розглядати процеси, що відбуваються на міжфазних поверхнях з урахуванням явища термічної “гри” хімічних елементів, то стає зрозумілішим, наприклад, “шляхетність” окремих хімічних елементів, що входять до складу деяких сплавів у незначній кількості, але в той же час вважаються інгібіторами корозійних процесів. Це дозволяє зрозуміти й природу згаданого вище фактору збагачення – Φ та його поведінку під час нагрівання твердого тіла.

З іншого боку, використання в технологічній практиці нової концепції поверхні та явища термічної “гри” хімічних елементів вже дало позитивний результат: майже на порядок підвищено пластичність цілої низки тугоплавких металів, зокрема W та Mo, та у 20-30 раз зменшено брак під час їх механічного оброблення (свердління, екструзії тощо) завдяки спеціальній обробці в твердій фазі [12, 26, 27].

Йонні плазми, які формуються в прилеглому до меж зерен металі деякими домішковими та легуючими елементами, передують утворенню другої фази. Це веде до послаблення міжзеренних сил зв'язку. Отже, слід ставитись дуже обережно до результатів вивчення перебігу високотемпературних процесів в сталях та сплавах, під час яких використовується метод гартування для фіксації хімічного складу мікрооб'єму металу за високих температур з метою подальшого вивчення цих матеріалів вже за кімнатних температур [10].

Особливого значення запропонована концепція поверхні набуває в зв'язку зі зростанням кількості та обсягу досліджень з нанотехнології та наноматеріалознавства, можливості регулювання хімічного та елементного складу наноплівки, нанорурок тощо. Наведені уявлення про поверхневий стан металів, про йонні плазми та використання цих уявлень в матеріалознавстві розширюють можливості свідомого впливу на властивості металевих матеріалів для покращення їх службових характеристик та уникнення дострокового їх руйнування.

Висновки

1. Запропоновано модель поверхні твердого тіла (приповерхневого шару), яка враховує квантово-механічні властивості окремих хімічних елементів (остовних, домішкових, легуючих) під час нагрівання – охолодження металу та дозволяє прогнозувати їх поведінку, цілеспрямовано впливати на зміну їх концентрацій на поверхні твердого тіла, на міжфазних поверхнях та межами зерен.

2. Введено нове поняття – йонні плазми, які визначаються як елементарні структуроутворюючі динамічні формування з остовних, домішкових та легуючих атомів та квазііонів. Це дозволяє завершити еволюційний ланцюг перетворення гомогенної системи в гетерогенну – від флуктуаційних коливань локальної концентрації домішкових та легуючих елементів в гомогенній системі до утворення й виділення з матриці нових фаз як самостійних структурних утворень, тобто формування гетерогенного матеріалу.

3. Запропонована модель поверхні дозволяє пояснити механізм специфічного характеру масоперенесення окремих елементів, яке спостерігається протягом дії ефекту зустрічно-зворотньої міграції (термічної “гри”) хімічних елементів під час нагрівання та охолодження твердих тіл, що було використано під час розробки нової технології твердофазної обробки металів, зокрема тугоплавких, з метою суттєвого підвищення їх пластичності (в 1,5-2 рази), технологічності, значного зменшення браку під час їх свердління, екструзії тощо.



- [1] И.М. Полетика. *Межкристаллитная адсорбция примесей и разрушение металлов*. Наука, Сиб.отд., Новосибирск, 127 с. (1988).
- [2] Б.А. Мовчан. *Границы кристаллитов в литых металлах и сплавах*. Техніка, К. 212 с. (1970).
- [3] *Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии* /Сб п/ред. Д. Бриггса, М.П. Сиха; пер. с англ. Мир, М. 600 с. (1987).
- [4] С. Морисон. *Химическая физика поверхности твердого тела*. Мир, М. 488с. (1980).
- [5] С. Дэвисон С., Дж. Левин. *Поверхностные (таммовские) состояния*. М.,Мир. 360 с. (1973).
- [6] Дж. Маррел, С. Кэтл, Дж. Теддер. *Теория валентности*. М. Мир, 520 с. (1968).
- [7] Р. Вейсс. *Физика твердого тела*. Атомиздат, М., 456 с. (1968).
- [8] *Химия твердого состояния*. Сб. п/ред Гарнера В.М., ИЛ., 1961, 543 с.
- [9] О.Д. Сміян. Перерозподіл домішкових та легувальних елементів під час термічного, деформаційного оброблення та його вплив на зародження й розвиток тріщин в металах – докт. дис., Інститут металознавства НАНУ ім. Г.В.Курдюмова, Київ, 2004 р.
- [10] О.Д. Сміян, Г.М. Григоренко. Вплив температури на зміну концентрації хімічних елементів на поверхні розподілу металічних матеріалів // *Доповіді НАН України*, 1999, №5, сс.115-120.
- [11] О.Д. Сміян, Л.М. Капитанчук. Исследование методами Оже-спектроскопии и масс-спектрометрии вторичных ионов особенностей хрупкого разрушения сталей при различных температурах – в сб. *«Интеркристаллитная хрупкость сталей и сплавов»*. Матер. конф. Ижевск, нб.1989. Изд. ФТИ УрО АН СССР. Ижевск, 1989, с. 19
- [12] О.Д. Сміян. Нове фізичне явище –термічна “гра” хімічних елементів // *Винахідник і раціоналізатор*, 1998, № 2-3, сс. 47-49.
- [13] С. Глестон. *Введение в электрохимию*. М., ИЛ., 1951. Приложение, с. 713-734.
- [14] Химическая микронеоднородность на границах зерен металла ЗТВ мартенсито-бейнитной стали 14ХГН2МДАФБ / *Миходуй Л.И., Сміян О.Д., Мовчан М.Б., Позняков В.Д., Антонов С.О.* // *Автоматическая сварка*, 2001, №10, с.1-7.
- [15] А.С. Давыдов. *Высокотемпературная сверхпроводимость*, Киев, Наукова думка, 1990, 175 с.
- [16] А.А. Веденеев. Плазма твердых тел. – *Физический энциклопедический словарь*, М., Советская энциклопедия, 1965, с. 24-26.
- [17] О.Д. Сміян., С.О. Антонов – *Механизм образования неоднородности в твердых телах при сварке и напылении* //Препринт ИЭС им. Е.О.Патона АН УССР, ИЭС-90-2, Киев, 1990, 12с.
- [18] Ф.Т. Василько, З.С. Грибников. Плазма твердых тел. Плазмон // *Физическая энциклопедия*, т.3., М.: Большая Российская энциклопедия, 1992, с.600-604.
- [19] С.А. Coulson – *Valence*. Oxford,1953 (є російський переклад – Ч. Коулсон-*Валентность*. М., Мир., 1965, 426 с.
- [20] Б.А. Иванов – Солитон. *Энциклопедический словарь. Физика твердого тела*. Киев, Наукова думка, 1998г., т.2, с. 290-291.
- [21] В.Л. Венецкий – Кластер. *Энциклопедический словарь. Физика твердого тела*. Киев, Наукова думка, 1996г., т.1, с.390.
- [22] О.Д. Сміян, А.Г. Кружков. О некоторых особенностях движения диффузионного потока газов в металлах // *Доклады АН СССР*, 1972, **202**, №6, с.1311-1313.
- [23] Диффузионное перемещение газообразующих примесей в металлах во время нагрева / Сміян О.Д., Касаткин Б.С., Мусияченко В.Ф. Аптекарь Н.М.// Сб. *«Методы определения и исследования состояния газов в металлах»*. ч.1. Матер. 3 Всес. конф., М., Наука, 1973, с.61-63.
- [24] Л.Н. Лариков, Е.А. Максименко, В.И. Франчук. Жидкометаллическое охрупчивание сплавов алюминия при нанесении галлия. Сб. *«Интеркристаллитная хрупкость сталей и сплавов»*. Матер. конф. Ижевск, нб.1989, Ижевск, изд. ФТИ УрО АН СССР, 1989, с.57.
- [25] М.А. Васильев. *Структура и динамика поверхности переходных металлов*. К.: Наукова думка, 1988, 248с.
- [26] А.А. Абрикосов. Некоторые свойства сильно сжатого вещества. // *Журнал экспериментальной и теоретической физики*, **39**, 1960, сс. 1797-1801.
- [27] Ю.В. Дзядикевич, О.Д. Сміян, Р.М. Горбатюк. Очищення тугоплавких металів від домішок проникнення // *Доповіді НАН України*, 1996, №8, с.96-104.
- [28] Ю.В. Дзядикевич, О.Д. Сміян, Р.М. Горбатюк. Спосіб ДЮГРОС рафінування тугоплавких металів і сплавів. *Патент України на винахід №14792А. с22F 1/18*. Заявл. 03.01.1996р, реєстр. 18.02.1997р.

Возняку Оресту Михайловичу

*доценту кафедри
фізики і хімії твердого тіла
Прикарпатського національного університету
імені Василя Стефаника, кандидату фізико-математичних наук*



60

Вельмишановний Орест Михайлович!

На честь Вашого 60-ліття з дня народження прийміть від членів редколегії, колег, друзів найщиріші вітання з побажанням міцного здоров'я, довголіття наукової та творчої діяльності на благо України, родинного щастя, душевної рівноваги у наш неспокійний час! Хай цей період зрілості – душевної і фізичної гармонії, творчої активності та філософських розумінь – принесе тепло Вашій душі, плідність думок та здійснення творчих задумів і планів.

Редакційна колегія.

Возняк Орест Михайлович

Народився в с. Журів Рогатинського району Івано-Франківської області. В 1970 р. закінчив фізико-математичний факультет Івано-Франківського педагогічного інституту, а в 1974 р. аспірантуру при кафедрі рентгенометалофізики Львівського університету. З 1974 р. працює на кафедрі фізики з 1977 р. – доцент Прикарпатського університету.

Наукову роботу розпочав ще у студентські роки під керівництвом професора Фрейка Д.М. У 1975 р. під керівництвом професора Дутчака Я.Й. захистив кандидатську дисертацію на тему: "Рентгенографічне дослідження ближнього порядку в розплавах деяких бінарних і потрійних систем". Провів експериментальні дослідження ближнього порядку розплавів подвійних систем на основі германію і розплавів квазібінарних перерізів трикомпонентної системи цинк-олово-кадмій. Теоретичні розрахунки стосуються властивостей двовимірного електронного газу і характеристик напівпровідникових матеріалів з вузькою забороненою зоною.

Автор 27 наукових робіт, 4 методичних рекомендацій і посібників. Доцент Возняк О.М. є членом організаційних комітетів ряду міжнародних і національних конференцій з фізики і технології тонких плівок.

*Нехай Вам завжди усміхається доля,
Несуть тільки радість з собою роки
Хай щастя й здоров'я не зрадять ніколи,
Хай збудуться мрії, бажання й думки.*

Друзі, колеги.

УХВАЛА

ХІІ Міжнародної конференції з фізики і технології тонких плівок та наносистем (МКФТТПН-ХІІ), м. Івано-Франківськ, 18-23 травня 2009 року

18-23 травня 2009 року на базі Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника МОН України проведено чергову ХІІ Міжнародну конференцію з фізики і технології тонких плівок та наносистем.

Для участі у конференції було заявлено і подано 524 доповіді від науковців 143 організацій з 16 країн. У роботі конференції взяли участь понад 200 науковців, серед яких 47 докторів наук (в тому числі академіки та чл.-кор. НАН України, Академії наук вищої школи України, зарубіжних АН), 68 кандидатів наук, значна кількість аспірантів і студентів. Зарубіжні вчені представляли Німеччину, Угорщину, Болгарію, Литву, Польщу, Румунію, Молдову, Білорусь, Росію. У роботі конференції взяли участь науковці 10 інститутів НАН України та 22 університетів України. До початку роботи було видано програму, матеріали конференції у 2-х томах, які були надані всім учасникам та надіслані Міністерству освіти і науки України, Президії НАН України, іншим відомствам.

Конференція стала об'єднуючим фактором у рамках наукового форуму вчених різних наукових шкіл України та зарубіжжя, що займаються технологією тонких плівок, нанотехнологіями, наноматеріалами і квантово-розмірними структурами, фізико-хімічними властивостями плівок та наноструктур, а також прикладними аспектами даних проблем – тонкоплівковими елементами електронних пристроїв, зокрема пристроями наноелектроніки та нанофотоніки. На конференції були розглянуті як теоретичні проблеми процесів росту нуль-, одно- та двовимірних квантових систем, фізичного та математичного моделювання нанорозмірних об'єктів (аналітичне та комп'ютерне моделювання), технології та фізичного експерименту нанооб'єктів, такі технологічні та прикладні проблеми і досягнення.



Президія ХІІ Міжнародної конференції з фізики і технології тонких плівок та наносистем, м. Івано-Франківськ, с. Гута, 2009 р.

Під час роботи конференції заслухано 111 доповідей на пленарних і секційних засіданнях за такими тематиками:

- технологія тонких плівок (метали, напівпровідники, діелектрики, провідні полімери) і методи їх дослідження;
- нанотехнології, наноматеріали і квантово-розмірні структури;
- фізико-хімічні властивості плівок та наноструктур;
- тонкоплівкові елементи електронних пристроїв, наноелектроніка.

У роботі конференції були представлені пленарні, секційні та стендові доповіді, а також заслухані результати науково-технічних досліджень за проектами державних науково-технічних програм МОН України і грантових проектів Державного фонду фундаментальних досліджень України.

Результати проведеної конференції підтвердили актуальність вибору головного напрямку конференції. Наочно продемонстровано прагнення фізиків, хіміків, математиків, технологів, розробників та дослідників сучасних приладових структур і приладів нано-, мікро- та оптоелектроніки об'єднати свої зусилля в розв'язанні сучасних проблем створення нових та модернізації існуючих технологій, матеріалів та приладів. На конференції розглянуто доповіді провідних вчених України та інших країн світу з проблем росту тонких епітаксійних плівок та квантово-розмірних структур, розробки, моделювання та аналізу селективних приладів сучасної мікро- та оптоелектроніки, морфологічних, експериментальних та теоретичних досліджень

кристалографічних, люмінесцентних, рентгено-структурних властивостей квантово-розмірних структур. впровадження цих розробок у сучасні технічні та побутові прилади тощо.

I. Конференція відзначає:

1.1. Широкий діапазон розглянутих важливих наукових проблем з фізики і технології тонких плівок та квантово-розмірних структур; аналіз актуальних проблем сучасної наноелектроніки і нанофотоніки; фізико-хімічні аспекти отримання і дослідження тонких плівок; фізичні аспекти матеріалознавства та приладобудування, важливих для розвитку високих технологій в Україні.

1.2. Високий науковий і науково-організаційний рівень конференції, вдалий відбір доповідей, що був досягнутий завдяки роботі всього Оргкомітету.

1.3. Значний відсоток серед учасників конференції молодих вчених (близько 35%), що свідчить про відродження інтересу молоді до природничих наук і наукових досліджень.

1.4. Високий науковий рівень доповідей, що були представлені на конференції: М.В. Стріхи, Д.М. Фреїка, М.С. Бродина, М.Ф. Харченка, В.Г. Литовченка, І.В. Блонського, Г.О. Сукача, О.В. Стронського, Я.В. Зауличного, В.І. Бойчука, О.В. Коваленка, О.О. Кікінеші, Д.В. Корбутяка, М.Л. Дмитрука, О.С. Литвин, Г.Е. Малашкевича, Ф.Ф. Сизова та інші.

1.5. Склалися і отримують подальший розвиток творчі наукові колективи фізиків, хіміків, технологів та розробників приладових структур з різних організацій України та зарубіжних країн, про що свідчить велика кількість спільних доповідей і наукових публікацій.



Під час засідань Міжнародної конференції з фізики і технології тонких плівок та наносистем, м. Івано-Франківськ, с. Гута, 2009 р.

II. Конференція рекомендує до подальших розробок та досліджень сучасні напрямки та проблеми фізики і технології тонких плівок та квантово-розмірних структур, зокрема до Державної науково-технічної програми «Нанотехнології та наноматеріали» на 2010-2014 рр., концепція якої затверджена Розпорядженням Кабінету Міністрів України від 02.04.09 р. №331-р:

2.1. Теоретичні дослідження просторово комбінованих наносистем відкритого, частково відкритого та закритого типів (квантових точок, дротів та плівок) з метою вивчення фізичних явищ у таких системах.

2.2. Розробка наукових основ прогнозування нових електронних явищ у структурах пониженої розмірності, включаючи тонкі плівки.

2.3. Вивчення процесів самоорганізації та керованої самоорганізації для формування наноструктурованих систем різного призначення.

2.4. Дослідження ролі розмірних факторів і впливу матриці на процеси формування та фізичні властивості наноструктур.

2.5. Теоретичні та експериментальні дослідження плівок фулеренів і нанотрубок та їх практичне використання у сенсоріці, сонячних елементах і медицині.

2.6. Розвиток нової галузі тонкоплівкової фотоніки – нанолазмоніки з метою створення оптичних приладів, що долають дифракційні обмеження і суперчутливих селективних сенсорів.

2.7. Виготовлення структур із нановключеннями в пористих матеріалах як ефективні адсорбенти радіоактивних та екологічно шкідливих речовин.

2.8. Розвиток дешевих і відтворюваних технологій виготовлення напівпровідникових наноструктур.

2.9. Розробка технології наноструктурування фоточутливих композитів «напівпровідник-діелектрик» для створення сонячних фотоперетворювачів нового покоління.

2.10. Розвиток фізичних основ пристроїв нанофотоніки та наноелектроніки підвищеної швидкодії.

III. Конференція пропонує:

3.1. Звернутися з пропозицією до МОН України про запровадження нових курсів для магістрів фізичних та електронних спеціальностей: фізика та технологія нанорозмірних систем; квантово-розмірні гетероструктури і прилади нового покоління; фізико-хімічні аспекти розробки тонких плівок; оптика дисипативних та

ПРОТОКОЛ
про створення науково-навчального центру
«Фізика, хімія і технологія наноструктур»

неоднорідних плівок; фізичні процеси в квантово-обмежених системах; лазерні та оптоелектронні технології; хімія наноматеріалів та наноструктур.

3.2 Підтримати організацію нових науково-навчальних центрів, залучивши до їх організації та підтримки МОН України та Державний фонд фундаментальних досліджень України. Ввести в практику діяльності ННЦ курси лекцій провідних вчених для студентів та аспірантів вузу.

3.3. Схвалити пропозиції учасників щодо створення всеукраїнського центру технологій та оновлення метрологічної технологічної бази, особливо в напрямку отримання перспективних квантово-розмірних структур.

3.4. Звернутися до МОН України стосовно фінансової підтримки журналу «Фізика і хімія твердого тіла» для видання його англійського варіанту.

3.5. При підготовці матеріалів доповідей, поданих на міжнародні конференції, готувати назву, анотацію та висновки двома мовами (англійською обов'язково).

IV. Конференція констатує:

4.1. Тільки на основі здобутків сучасної науки, широкого використання новітніх інноваційних технологій можливий вихід із світової фінансово-економічної кризи.

4.2. Для заохочення залучення в науку позабюджетних коштів доцільно створення дієвих стимулів для інноваційної діяльності.

4.3. Для активізації наукової діяльності необхідно:

— скасування тендерних процедур для конкурсних науково-технічних проектів і при закупівлі наукового обладнання, насамперед унікального;

— збільшення фінансової автономії ВНЗ та наукових установ, яка передбачатиме можливість вільно розпоряджатися заробленими коштами й відкривати для цього рахунки в банківських установах;

— оплата організаційних внесків конференції для розширення участі українських вчених в міжнародних наукових конференціях;

— запровадження «дослідницького податкового кредиту» у вигляді зменшення нарахованого податку на прибуток суб'єкту господарювання, який інвестує в наукові дослідження;

— скасування заборони на авансування наукових робіт;

— відновлення вексельного механізму відстрочення сплати ПДВ при ввезенні в Україну унікального обладнання під час виконання інноваційних проектів технологічних парків;

— подальша інтеграція України до міжнародних наукових програм, набуття нею статусу асоційованого члена Сьомої рамкової програми ЄС.

V. Конференція підтримує:

ініціативи Міністерства освіти і науки України та особисто Міністра І.О. Вакарчука, скеровані на підтримку й реформування сфери освіти і науки.

VI. Конференція вважає за доцільне:

6.1. Рекомендувати наступну чергову МКФТТПН-ХІІІ провести у 2011 р. на базі Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

6.2. Рішення конференції направити у відповідні установи та організації для ознайомлення та врахування їх в подальшій діяльності.

6.3. Відзначити грамотами Оргкомітету за кращі доповіді таких молодих вчених: Велешук В., Воробець М., Горічок І., Завальнюк В., Корнющенко Г., Коротун А., Космінська Ю., Крикун К., Маковій В., Марченко С., Мерзликін П., Никируй Р., Пермінов П., Савчук С., Туровська Л., Тягульський С., Хацевич І., Храновський В.

VII. Учасники конференції висловлюють вдячність Міністерству освіти і науки України і особисто заступнику Міністра МОН України М.В. Стрісі, Прикарпатському національному університету імені Василя Стефаника, персонально ректору університету Б.К. Остафійчуку та Голові Оргкомітету Д.М. Фреїку, та Бердянському державному педагогічному університету як співорганізаторам конференції за організаційну та фінансову допомогу в її проведенні, а також Науковій раді НАН України з проблеми «Фізика напівпровідників та напівпровідникових пристроїв» та Українському Фізичному товариству за їх активну участь в організації та проведенні конференції, програмному комітету конференції.

VIII. Рекомендують Оргкомітету опублікувати у науковій періодичній пресі (Віснику НАН України, журналі «Наука та наукознавство», газеті «Світ») огляд матеріалів конференції та відібрати найбільш знакові доповіді для їх опублікування у наукових журналах, а також у міжнародній науковій та науково-популярній пресі (Euro Phys. News та ін.).

IX. Конференція закликає Верховну Раду України терміново ухвалити розроблену Міністерством освіти і науки нову редакцію Закону «Про пріоритетні напрямки науки і техніки», яка дасть змогу розробити середньо- й короткострокові пріоритети й на їхній основі ефективно підтримувати ті напрямки досліджень, які матимуть важливий ефект для національної економіки; нову редакцію Закону «Про науку і науково-технічну діяльність» та ухвалити в другому читанні Закон «Про наукові парки», що зможе суттєво активізувати інноваційну діяльність наших провідних вищих наукових закладів.

Виконуючи рішення виїзної сесії Наукової Ради з проблеми «Фізика напівпровідників та напівпровідникові пристрої» при ВФА НАН України (м. Дрогобич, 22.09.2008 р.) та рішення XII Міжнародної конференції з фізики і технології тонких плівок та наносистем (м. Івано-Франківськ, 18-23.05.2009 р.), проведено засідання круглого столу за участю представників: Інституту фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України, Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника, Інституту фізики НАН України, Дрогобицького державного педагогічного університету імені Івана Франка, Інституту металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України, Чернівецького національного університету імені Юрія Федьковича і Державного фонду фундаментальних досліджень України.

На підставі рішення XII Міжнародної конференції з фізики і технології тонких плівок та наносистем в інтересах розвитку наукових напрямів в галузі наноматеріалів і наноструктур вказані Сторони узгодили необхідність та умови співпраці учасників даного Протоколу шляхом створення ННЦ «Фізика, хімія і технологія наноструктур» з метою координації та підтримки пріоритетних науково-технічних досліджень, а також реалізації інноваційно-орієнтованих проектів у рамках визначеної тематики.

За погодженням Сторін рекомендовано створити для керівництва ННЦ Наукову раду, Головою якої обрано академіка НАН України В.Ф. Мачуліна.

Джерелами фінансування науково-технічних досліджень у рамках ННЦ передбачено цільові кошти Сторін, позабюджетні кошти, кошти замовників, а також конкурсні тематичні гранти Державного фонду фундаментальних досліджень України.

Наступне засідання Наукової ради ННЦ провести у вересні-жовтні 2009 року в Інституті фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України, на якому затвердити плани та основні напрями науково-дослідної, науково-організаційної та освітньої роботи ННЦ.

У трьохмісячний термін підготувати та узгодити з усіма Сторонами, а також з МОН України і НАН України Положення про ННЦ «Фізика, хімія і технологія наноструктур».

Даний Протокол підписаний представниками Сторін: від

Наукової Ради з проблеми «Фізика напівпровідників та напівпровідникові пристрої»

В.Г. Литовченко

Інституту фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України

Д.В. Корбутяк

Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника

Д.М. Фреїк

Інституту фізики НАН України

М.С. Бродин

Дрогобицького державного педагогічного університету імені Івана Франка

В.І. Бойчук

Інституту металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України

О.М. Івасишин

Чернівецького національного університету імені Юрія Федьковича

П.М. Фочук

Державного фонду фундаментальних досліджень України

Б.Р. Кияк

Протокол укладено і підписано 23 травня 2009 року.

Рішення обговорено і схвалено одногосно 22 травня 2009 року.

Голова Оргкомітету

Дмитро Фреїк

501

В журналі "Фізика і хімія твердого тіла" друкуються статті, які містять відомості про наукові дослідження та технічні розробки у напрямках:

- кристалохімія і термодинаміка твердого тіла;
- фізика, хімія і технологія кристалів та тонких плівок;
- фізика і хімія поверхні;
- наноструктури і нанотехнології;
- фазові діаграми рівноваги;
- гетерогенні системи та міжфазні взаємодії;
- композитні та конструкційні матеріали;
- інформаційні та електронні технології;
- фізика і техніка НВЧ.

Журнал "Фізика і хімія твердого тіла" визнаний Рішенням ВАК України фаховим виданням із фізико-математичних, хімічних та технічних наук.

Журнал "Фізика і хімія твердого тіла" видається українською та англійською мовами (одночасно) один раз на квартал.

Рукопис подається автором українською чи англійською мовами у двох примірниках. До рукопису додається дискета з текстовим файлом і малюнками. Електронна копія матеріалу може бути надіслана до редакції електронною поштою.

Загальний обсяг статті, включаючи рисунки, таблиці, не повинен перевищувати 8 сторінок, укладених згідно вимог журналу; обсяг оглядових статей – до 25 стор.

Електронна копія статті повинна задовольняти наступним вимогам:

1. Електронна копія матеріалу надсилається одночасно з твердою копією тексту та малюнків.
2. Текст статті приймається у форматі MS Word (*.rtf, *.doc)
3. Малюнки приймаються у форматах: TIFF, GIF, BMP, JPEG, CDR, MathCad, Microsoft Origin (*.opj). Малюнки, виконані пакетами математичної та статистичної обробки, повинні бути конвертовані у вищевказані графічні формати.

Рукописи надсилаються за адресою:

Редакція журналу

"Фізика і хімія твердого тіла"

Фізико-хімічний інститут

Прикарпатський національний

університет ім. Василя Стефаника

вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76000, Україна

E-mail: FCSS@pu.if.ua freik@pu.if.ua

Факс: 03422-3-15-74 Тел.: (0342)59-60-82, 50-37-52

Рукописи повинні бути виконані згідно наступних правил:

На першій сторінці слід вказати:

1. Коды PACS або УДК.
2. Ініціали та прізвище (а) автора (ів).
3. Назва статті.
4. Установа, де виконано роботу (повна поштова адреса, номер телефону, адреса електронної пошти). Якщо колектив авторів включає співробітників різних установ, то слід вказати місце роботи кожного автора.

Резюме: об'єм – до 200 слів; пишеться українською і англійською мовами. Перед текстом резюме відповідною мовою вказуються: прізвища та ініціали всіх авторів, назва статті, адреса організації (для кожного з авторів).

Ключові слова: їх кількість не повинна перевищувати десяти одиниць. Допускається використання нерозділених термінів, що складаються з двох-трьох слів.

Текст: набирати шрифтом Times New Roman 12 кеглем через два інтервали на папері формату А4 (всі поля: зверху, знизу, зліва і справа – по 2 см). Назва статті (16 кегль), а також заголовки підрозділів (11 кегль)

відзначаються напівжирним шрифтом. У назві статті не допускається запис скорочень, навіть загальноприйнятих. Всі одиниці вимірювання повинні бути у Міжнародній системі одиниць (СІ). Текст набирати в одну колодку.

Рівняння: необхідно друкувати у редакторі формул MS Equation Editor. Необхідно давати визначення величин, що з'являються в тексті вперше.

Таблиці: повинні бути виконані на окремих сторінках у табличних редакторах. Використання символів псевдографіки для оформлення таблиць не дозволяється.

Рисунки: шириною до 8 см або до 16 см кожен подаються на окремому аркуші. На зворотній стороні вказати номер рисунка, прізвище першого автора та підпис до рисунка (скорочено). Товщина осі на графіках повинна складати 0,5 pt, товщина кривої – 1,0 pt. Рисунки повинні бути якісні, розміри підписів до осей та шкали – 10 pt при вказаних вище розмірах рисунка.

Підписи до малюнків і таблиць: друкуються у рукописі після літературних посилань на окремому аркуші через два інтервали 10 кеглем.

Ілюстрації: приймаються до друку тільки високоякісні. Підписи і символи повинні бути вдруковані. Не приймаються до друку негативи, слайди.

Фотографії: повинні надаватися у вигляді оригінальних відбитків.

Посилання на літературу: повинні нумеруватися послідовно у порядку їх появи в тексті статті.

Для посилань використовуються наступні формати:

Книги: Автор(и) (ініціали, потім прізвища). Назва книги курсивом. Видавництво, місто, кількість сторінок (рік видання в дужках). При посиланні на главу книги, вказується назва глави, назва книги курсивом, номери сторінок.

Приклад:

[1]. И.М. Цидилковский. *Электронны и дырки в полупроводниках*. Наука, М. 450 с. (1972).

[2]. J.A. Hall. Imaging tubes. Chap. 14 in *The Infrared Handbook*, Eds. W.W. Wolfe, G.J. Zissis, pp. 132-176. ERIM, Ann Arbor, MI (1978).

Журнали (Часописи): Автор(и) (ініціали, потім прізвища). Назва статті // назва журналу курсивом (використовуються аббревіатури тільки для відомих журналів), номер тому (напівжирний шрифт) (номер випуску в дужках), номер сторінок (рік видання в дужках).

Приклад:

[3]. N. Blutzer, A.S. Jensen. Current readout of infrared detectors // *Opt. Eng.*, **26**(3), pp. 241-248 (1987).

До рукопису додаються:

Рекомендація до друку одного з членів редакційної колегії журналу або перелік можливих рецензентів з їхньою адресою.

Експертний висновок: висновок експертної комісії про можливість відкритої публікації даної роботи (для авторів з України і країн СНД). За відсутністю експертного висновку всю відповідальність за подану інформацію несуть автори.

Відомості про авторів: прізвище, ім'я, по-батькові, науковий ступінь, вчене звання, посада, повна поштова та електронна адреси кожного з авторів. Слід вказати адрес для листування.

Передплатний індекс: 22938.

Журнал можна передплатити у будь-якому відділенні зв'язку України, а також можна замовити будь-який номер накладною оплатою у редакції журналу.

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

The articles are published in this journal over the following fields:

- Crystallochemistry and thermodynamics of Solid State;
- Physics, chemistry and technology of crystals and thin films;
- Physics and chemistry of surface;
- Nanostructures and nanotechnologies;
- The phase diagrams of equilibrium;
- Heterogenous systems and line-to-line interplays;
- Composite and structural materials;
- information and electronic technologies;
- physics and technics of Super High Frequency.

Journal "Physics and Chemistry of Solid State" is include to the list of High Attestation Commission of Ukraine at the physics-mathematics, chemical, and technical branches of science.

Articles would be published in Ukrainian or English and supplemented with a text file and figures on a diskette. An electronic copy may be submitted by E-mail.

All articles do not exceed 8 pages, including figures. The review articles should be no more 25 page, which form to these requests.

The rules for submission of electronic copies are as follows:

1. An electronic copy should be submitted on a diskette or by email simultaneously with sending a hard copy of the manuscript.

2. Acceptable text formats: MS Word (rtf, doc).

3. Acceptable graphic formats for figures: TIFF, GIF, BMP, JPEG, CDR, MathCad, Microcal Origin (*.opj). Figures created using software for mathematical and statistical calculations would be converted into one of these formats.

Address of Edition:

Journal "Physics and Chemistry of Solid State"

Physics-Chemical Institute

at the Vasyl Stefanyk National Precarpathian University,

57, Shevchenko Str.,

Ivano-Frankivsk, 76000,

Ukraine

Email: FCSS@pu.if.ua

freik@pu.if.ua

Fax: +38 (03422) 31574

Tel.: (0342) 59-60-82, 50-37-52

Authors may be receive necessary number of journal at the indicated address.

Articles should be supplemented with:

At the first page must be write:

1. PACS or Universal Decimal Classification code. Several comma separated codes are allowed.

2. Title of the paper and name(s) of the author(s).

3. Name of affiliated institution, full address, telephone and fax numbers, email addresses (if available).

Abstract: up to 200 words in English and Ukrainian. Before the beginning of the abstract text, one should indicate the paper title, surnames and initials of the all authors in the same language.

Key words: their amount must not exceed ten word units. In the specific cases it is acceptable to use two or three word terms. These words must be placed under the abstract and written in the same language.

Text should be printed double spaced on white paper

Journal Home page:

(A4 format; margin: top, bottom, left, and right – 20 mm) with a 12 point font (Times New Roman). Titles of the paper (16 pt) and chapters (11 pt) should be typed with bold capitals. It is impossible to make cuttings at the title. All unit of measure may be write at the System International of Units. Text may be write on one column.

Equations should be entered using MS Equation Editor. Papers with handwritten equations are not accepted. Notations should be defined when first appearing in the text.

Tables should be submitted on separate pages in the format of appropriate table processors (see above). Use of pseudographic characters is not allowed.

Figures: each figure should be printed on a separate page of the manuscript. Measurement units should be indicated after a comma (not in parentheses). On the back side, write with a pencil the paper title, author(s) name(s) and figure number, and mark the top side with an arrow. The axis lines thick may be 0,5 pt on figures, lines thick – 1,0 pt. Figures may be very quality, size of letters – 10 pt at the indicated of beginning sizes of figures.

Captions for figures and tables should be printed double spaced on the separate page.

Illustrations: start for printing only high-quality. The signatures and figures should be printed. The negative images, and slides do not start.

Photographs should be submitted as original prints.

List of references numbered in order of their appearance in the text.

The format for references is as follows:

Books: Author(s) (initials, then last names). *Book title* (in Italics). Publishers, city, quantity of pages (and year of publishing at the brackets). (If reference is made to a particular chapter, indicate chapter title, book title in italics, and page numbers).

Example:

[1]. I.M. Tsydilkovskiy. *Electrons and holes at the semiconductors*. Nauka, M. 450 p. (1972).

[2]. J.A. Hall. Imaging tubes. Chap. 14 in *The Infrared Handbook*. Eds. W.W. Wolfe, G.J. Zissis. pp. 132-176, ERIM, Ann Arbor, MI (1978).

Journals: Author(s) (initials, then last names). *paper title // Journal name in italics* (use abbreviated names only for wellknown journals), **volume (bold)** (and issue numbers at the brackets), page numbers (year of publishing at the brackets).

Example:

[3]. N. Blutzer and A.S. Jensen. Current readout of infrared detectors // *Opt. Eng.*, **26**(3), pp. 241-248 (1987).

The recommendation for printing of one of the members of Editorial Board or list of possible reviewers with their address.

Experts report: a deduction of a commission of experts about an opportunity of the unclosed publication of the given paper (for authors from post-SU countries). At absence of an experts' report the responsibility carry of the authors.

Information about authors: first and second name of every authors, scientific degree and scientific rank of each of the authors, post address and E-mail. Please, specify the address for correspondence.

Subscription index: 22938

Subscription on the journal is available at any postal-telegraph office in Ukraine or at the Editorial Board of PCSS.

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

Замовляйте наш журнал на 2009 рік!

Ф. СП-1

Державний комітет зв'язку та інформатизації України

АБОНЕМЕНТ

На _____
журнал

22938

„Фізика і хімія твердого тіла”

(індекс видання)

(найменування видання)

Кількість
комплектів

На 2009 рік по місяцях											
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12

Куди:

(поштовий індекс)

(адреса)

Кому:

(прізвище, ініціали)

ПВ	місце	літер
----	-------	-------

ДОСТАВНА КАРТКА - ДОРУЧЕННЯ

На _____
журнал

22938

„Фізика і хімія твердого тіла”

(індекс видання)

(найменування видання)

Вартість

передплати _____грн.____коп.

перезадресування _____грн.____коп.

Кількість
комплектів

На 2009 рік по місяцях											
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12

Куди:

поштовий
індекс _____

код вулиці _____

буд. _____

корп. _____

кв. _____

місто/село _____

область _____

район _____

вулиця _____

прізвище, ініціали

Всеукраїнський науковий журнал
ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА

Ukrainian Scientific Journal
PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE

Том 10, № 2
Volume 10, № 2

Відповідальні за випуск:

фізико-математичні науки:
доктор фізико-математичних наук, професор **Рувінський М.А.**
хімічні науки:
доктор технічних наук, професор **Сіренко Г.О.**
технічні науки:
доктор технічних наук, професор **Мельник П.І.**

Перевірте правильність оформлення передплати!

На абонементі повинен бути проставлений відтиск касового апарата.
При оформленні передплати (переадресування) без касового апарата на абонементі проставляється відтиск календарного штампа відділення зв'язку. У цьому разі передплатнику видається абонемент з квитанцією про оплату вартості передплати (переадресування).

Передплатник із сплачених ним коштів за передплату доручає Розповсюдженню сплатити Видавцю суму в розмірі видавничої вартості передплаченого видання на умовах і в строки, визначені Розповсюдженцем.

/підпис передплатника (фізичної особи або керівника юридичної установи, завірений печаткою)/

Редактор
Комп'ютерна верстка

Соколов О.Л.
Соколов О.Л., Борик В.В.



Підписано до друку 09.06.2009 р. Формат 60×84/8.
Гарн. Times New Roman. Умовн. друк. аркушів 24,4.
Тираж 100 екземплярів.

Видавництво «Глай» ЦІТ
Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника,
вул. С. Бандери, 1, м. Івано-Франківськ, 76000.
Тел. 8(0342) 71-56-22.
E-mail: vdvcit@pu.if.ua