

22.37  
ф 50

Ф  
Х  
Т  
Т

Фізика і  
хімія  
твердого  
тіла

№ 1

2014

Том  
Vol. 15



P  
C  
S  
S

Physics and  
Chemistry of  
Solid  
State

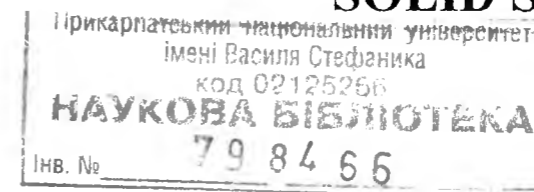
Міністерство освіти і науки України  
Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника  
Фізико-хімічний інститут  
Асоціація „Вчені Прикарпаття”  
Люблінський технічний університет (Польща)

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



№ 1

2014

Том  
Vol. 15

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

Рекомендовано до друку Вченою радою 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. 2014  
Фізико-хімічний інститут. 2014

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) 59-60-82  
Факс.: +380 (3422) 3-15-74  
E-mail: [fcss@pu.if.ua](mailto:fcss@pu.if.ua)  
[http://www.pu.if.ua/inst/phvs\\_che/start/pcss](http://www.pu.if.ua/inst/phvs_che/start/pcss)



Tel.: +380 (342) 59-60-82  
Fax.: +380 (3422) 3-15-74  
E-mail: [fcss@pu.if.ua](mailto:fcss@pu.if.ua)  
[http://www.pu.if.ua/inst/phvs\\_che/start/pcss](http://www.pu.if.ua/inst/phvs_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

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

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

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

ЧЛЕНИ РЕДАКЦІЙНОЇ КОЛЕГІЇ

Ащеулов А.А. (д.т.н., Чернівці), Бойчук В.І. (д.ф.-м.н., Дрогобич), Борисова А.Л. (д.т.н., Київ), Будзуляк І.М. (д.ф.-м.н., Івано-Франківськ), Галушак М.О. (д.ф.-м.н., Івано-Франківськ), Гладншевський Р.Е. (д.х.н., Львів), Гладких М.Т. (д.ф.-м.н., Харків), Готра З.Ю. (д.т.н., Львів), 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), Корбутяк Д.В. (д.ф.-м.н., Київ), Крючин А.А. (член-кор. НАНУ, Київ), Лакомський В.Й. (член-кор. НАНУ, Київ), Миронюк І.Ф. (д.х.н., Івано-Франківськ), Неділько С.А. (д.х.н., Київ), 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)

ЧЛЕНИ МІЖНАРОДНОЇ РЕДАКЦІЙНОЇ КОЛЕГІЇ

Анатичук Л. (Україна), Бродин М. (Україна), Булавін Л. (Україна), Волков С. (Україна), Гранде Д. (Франція), Грігоніс А. (Литва), Гуревич Ю. (Мексика), Жуковські П. (Польща), Зломанов В. (Росія), Калінкін І. (Росія), Литовченко В.Г. (Україна), Мазуренко Є. (Україна), Матолін В. (Чехія), Мачулін В. (Україна), Міттова І. (Росія), Мовчан Б. (Україна), Находкін М. (Україна), Фістуль В. (Росія), Харченко М. (Україна)

ВІДПОВІДАЛЬНІ СЕКРЕТАРІ

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

Соколов О.Л. (Івано-Франківськ)

ТЕХНІЧНИЙ РЕДАКТОР

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

‘Vasyl Stefanyk’ Precarpathian National University  
Physical-Chemical Institute  
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.Phys.Math.Sci., Ivano-Frankivsk, Ukraine)

EDITORS

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

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

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

EDITORIAL BOARD MEMBERS

Ascheulov A. (Dr.Techn.Sci., Chernivtsy), Boychuk V.I. (Dr.Phys.Math.Sci., Drogobych), 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), Gotra Z. (Dr.Techn.Sci., Lviv), Ignatenko P. (Dr.Phys.Math.Sci., Donetsk), Kindrachuk M. (Dr.Techn.Sci., Kyiv), Korbutyak D. (Dr.Phys.Math.Sci., Kyiv), Kryuchyn A. (Corr.-Member NASU, Kyiv), Lakomsky V. (Corr.-Member NASU, Kyiv), Myronyuk I. (Dr.Chem.Sci., Ivano-Frankivsk), Nedilko S. (Dr.Chem.Sci., Kyiv), Novosyadlyy S. (Dr.Techn.Sci., Ivano-Frankivsk), 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)

INTERNATIONAL EDITORIAL BOARD MEMBERS

Anatychuk L. (Ukraine), Brodyn M. (Ukraine), Bulavin L. (Ukraine), Fistulj V. (Russia), Grande D. (France), Grigonis A. (Lithuania), Gurevich Yu. (Mexico), Kalinkin I. (Russia), Kharchenko M. (Ukraine), Litovchenko V. (Ukraine), Machulin V. (Ukraine), Matolin V. (Czech Republic), Mazurenko E. (Ukraine), Mittova I. (Russia), Movchan B. (Ukraine), Nakhodkin M. (Ukraine), Volkov S. (Ukraine), Zlomanov V. (Russia), Zukowski P. (Poland)

EXECUTIVE SECRETARIS

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

Sokolov O. (Ivano-Frankivsk)

TECHNICAL EDITOR

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

Зміст

Фізико-математичні науки

Термоелектричні композитні матеріали на основі легovanого плумбуму телуриду (огляд) <i>О.С. Криницький</i>	7
Взаємодія електронів з обмеженими фононами у багатошаровій резонансно-тунельній структурі <i>М.В. Ткач, Ю.О. Сеті, І.В. Бойко, Ю.Б. Гринишин</i>	20
Енергетичний спектр оптичних фононів у плоскій багатошаровій резонансно-тунельній наноструктурі <i>В.І. Гуцул, О.М. Маханець, А.І. Кучак</i>	29
Квантово-механічний підхід до визначення модуля Юнга для металів з кубічною решіткою <i>Е.П. Штапенко, В.О. Заблудовський, Є.О. Воронков, В.В. Дудкіна</i>	34
Електронно-адсорбційні властивості неполярної поверхні ZnO <i>О.В. Бовгиря, М.В. Коваленко</i>	39
Термодинамічні параметри сфалеритних кристалів CdS у представленні квантової хімії <i>Д.М. Фрейк, Т.О. Паращук, Б.П. Волочанська, М.А. Рехта, Р.В. Дінжос</i>	48
Термоелектрична ефективність твердих розчинів PbTe <sub>1-x</sub> Se <sub>x</sub> у широкому температурному інтервалі 300-800 К <i>Р.О. Дзумедзей, Л.І. Никируй, В.В. Боряк, Ю.В. Бандура, Т.П. Гевак</i>	54
Тензоріпід багатодолінних напівпровідників n-Si та n-Ge у широкому інтервалі концентрацій <i>Г.П. Гайдар, П.І. Баранський, В.В. Коломоєць</i>	58
Математичне моделювання процесу радіаційного дефектоутворення в імплантованих іонами фтору монокристалах гадоліній-галієвого гранату <i>В.М. Пилипів, В.О. Коцюбинський, І.М. Гасюк, О.З. Гарпуль, В.В. Куровець</i>	63
Діелектричні властивості стекол і композитів (As <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> ) <sub>100-x</sub> (SbSeI) <sub>x</sub> <i>В.М. Рубіш, О.Г. Гураніч, О.В. Горіна, С.М. Гасинець, А.М. Соломон, П.П. Гураніч, В.П. Перевузік</i>	69
Структурні, магнітні та електричні властивості ультрадисперсної літій-залізної шпінелі синтезованої методом іонного обміну <i>В.О. Коцюбинський, Л.В. Регуш, В.В. Мокляк, А.Б. Груб'як, Н.І. Іванічок</i>	74
Impedance of Si Wires at Metal-Insulator Transition <i>А.А. Druzhinin, I.P. Ostrovskii, Yu.N. Khoverko, R.N. Koretsky, S.I. Nichkalo</i>	81
Орієнтаційні аспекти та прості кристалографічні форми наноструктур у плівках PbTe:Bi на ситалі <i>Я.П. Салій, Д.М. Фрейк, І.С. Біліна, І.М. Фрейк</i>	85
Часова стабільність γ-індукованих змін краю фундаментального оптичного поглинання аморфних плівок GeSe <i>Р.Р. Романюк</i>	92
Моделювання процесів росту наноструктур методом Монте-Карло <i>Я.П. Салій, М.В. Котик</i>	98
Фотолюмінесценція поруватих nc-Si/SiO <sub>2</sub> структур, імплантованих іонами вуглецю <i>В.Г. Литовченко, В.П. Мельник, В.Г. Попов, Г.В. Федулов, В.А. Данько, І.З. Індутний, К.В. Михайловська, П.Є. Шепелявий</i>	107
Структура, оптичні та термоелектричні властивості парофазних конденсатів PbTe:Sb/(0001) слюда <i>Д.М. Фрейк, Г.Д. Матеїк, Я.С. Яворський, Г.М. Шімко</i>	112
Приповерхневі шари і термоелектричні властивості тонких плівок станум телуриду <i>Б.С. Дзундза, І.І. Чав'як, Л.Й. Межиловська, О.Б. Костюк</i>	120
Термоелектричні властивості і дефектна підсистема парофазних конденсатів станум телуриду на ситалових підкладках <i>І.І. Чав'як, Л.Й. Межиловська, В.І. Маковичин, В.В. Прокопів</i>	123
Хімічні науки	
Анодні матеріали літєвих джерел струму на основі кремнію та кремнійвмісних сполук (огляд) <i>В.І. Мандзюк, В.М. Сачко, І.Ф. Миронюк</i>	130
Фізико-хімічні властивості і кристалохімічні механізми легування кристалів ZnSe перехідними елементами Co, Ni <i>М.П. Левкун</i>	147
Електрохімічні характеристики електродів із газорозпиленого сплаву LaNi <sub>2.5</sub> Co <sub>2.4</sub> Al <sub>0.1</sub> <i>М.І. Сподарик, Л.Г. Щербакова, А.В. Самелюк, Ю.М. Солонін</i>	155
Газофазний синтез сполук карбазолу та властивості плівок нанокompозитів <i>М.Ю. Барабаш, Е.Л. Мартинчук, Ю.А. Куницький</i>	162

Технічні науки

Антифрикційні властивості карбоволокнитів та карботекстолітів (огляд) <i>Г.О. Сіренко, Ю.Д. Пахомов</i>	173
Short Range Order Change at Structural Relaxation in Fe <sub>75</sub> Si <sub>6</sub> B <sub>14</sub> Mo <sub>5</sub> Amorphous Alloy <i>S. Mudry, Yu. Kulyk, S. Zhovneruk</i>	179
Особливості синтезу складних оксидних систем з використанням ЗГА-методу <i>В.С. Бушкова, Б.К. Остафійчук, О.В. Конаєв</i>	182
Температурні залежності провідності керамік складу Li <sub>2</sub> O-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> від вмісту алюмінію <i>Б.Я. Денутат</i>	186
Утворення і відпал радіаційних дефектів у опроміненому високоенергетичними електронами свинцевосилікатному склі <i>В.В. Лотушанський</i>	192
Вплив поруватості на кінетику деградації міцності боридів внаслідок гелійового розпухання під дією нейтронного опромінення <i>О.Ю. Попов</i>	198
Конструкторсько-технологічні аспекти формування структур сонячних елементів (СЕ) на кремнієвих епітаксійних структурах (КЕС) <i>С.П. Новосядлий, С.М. Марчук, В.М. Варварук, Л.В. Мельник</i>	202
Оптимізація матеріалів та оцінка характеристик генераторних модулів для рекуператорів тепла <i>Л.М. Вихор, В.Я. Михайловський, Р.М. Мочернюк</i>	206
Хіміко-механічне полірування Cd <sub>1-x</sub> Mn <sub>x</sub> Te розчинами на основі H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -HCl-цитратна кислота <i>Р.О. Денисюк</i>	214

Персоналії

Проректору з науково-педагогічної роботи, завідувачу кафедри загальної та прикладної фізики Івано-Франківського національного технічного університету нафти і газу, професору Галушаку Мар'яну Олексійовичу – 70 років від дня народження <i>Завідувачу кафедри прикладної фізики Сумського державного університету, професору Проценку Івану Юхимовичу – 70 років від дня народження</i>	219
Директору Інституту природничих наук, завідувачу кафедри теоретичної і експериментальної фізики Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника, професору Кланічці Володимирі Михайловичу – 65 років від дня народження	221
	223

Інформація

Інформація для авторів	225
------------------------	-----

Physics and Chemistry of Solid State  
2014. – V. 15. – N 1

Content

Physical-Mathematical Sciences

Thermoelectric Nanocomposite Materials Based on Doped Lead Telluride (Review) <i>O.S. Kruniccky</i>	7
Interaction of Electrons with Confined Phonons in Multilayer Resonant Tunneling Structure <i>M.V. Tkach, Ju.O. Seti, I. Boyko, Ju.B. Grynyshyn</i>	20
Energy Spectrum of Optical Phonons in the Plane Multi-Layer Resonance Tunnel Nanostructure <i>V.I. Gutsul, O.M. Makhanets, A.I. Kuchak</i>	29
Quantum Mechanical Approach to Identify Young's Modulus for Metals With a Cubic Lattice <i>E.Ph. Shtapenko, V.A. Zabudovsky, E.O. Voronkov, V.V. Dudkina</i>	34
Electronic-Adsorption Properties of Nonpolar (10 $\bar{1}0$ ) ZnO Surface <i>O.V. Bovgyra, M.V. Kovalenko</i>	39
Thermodynamic Parameters of CdS Sphalerite Crystals in Quantum Chemistry Representation <i>D.M. Freik, T.O. Parashchuk, B.P. Volochanska, M.A. Rehteta, R.V. Dinjos</i>	48
Thermoelectric Efficiency of Solid Solutions PbTe <sub>1-x</sub> Se <sub>x</sub> Over a Wide Temperature 300-800 K <i>R.O. Dzumedzey, L.I. Nukuruy, V.V. Boryk, Yu.V. Bandura, T.P. Gevak</i>	54
Tensoresistance of n-Si and n-Ge Multi-Valley Semiconductors Over a Wide Range of Concentrations <i>G.P. Gaidar, P.I. Baranskii, V.V. Kolomoets</i>	58
Mathematical Modeling of Radiation Defects Implanted of Ions Fluoride in Single Crystals of Gadolinium Gallium Garnet <i>K.M. Pylypiv, V.O. Kotsyubynsky, I.M. Gasyuk, O.Z. Garpul, V.V. Kurovec</i>	63

О.С. Криницький

## Термоелектричні композитні матеріали на основі легованого плюмбум телуриду (огляд)

Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу, вул. Карпатська, 15,  
Івано-Франківськ, 76001, Україна e-mail: [oleksandr.krymetskyi@gmail.com](mailto:oleksandr.krymetskyi@gmail.com)

Проведено огляд робіт, присвячених проблемам отримання і дослідження комплексу термоелектричних властивостей композитних матеріалів на основі легованого рідкими елементами Періодичної таблиці плюмбум телуриду перспективної напівпровідникової сполуки для середньої температурної області (500-850) К.

Ключові слова: термоелектрика, плюмбум телурид, композити, напівпровідники.

Стаття поступила до редакції 11.05.2013; прийнята до друку 12.12.2013.

### Зміст

- Вступ**
1. Кристалічна структура та фізико-хімічні властивості
  2. Термоелектричні властивості чистого плюмбум телуриду
  3. Вплив легування Na і K на властивості PbTe
  4. PbTe, легований елементами III групи
  5. Плюмбум телурид, легований Sb і Bi
  6. Легування La і I плюмбум телуриду
  7. Плюмбум телурид, легований свронієм
- Висновки**  
**Література**

### Вступ

Ефективність використання термоелектричного матеріалу в першу чергу визначається його можливістю досягнення високих значень термоелектричної добротності ( $Z = \alpha^2 \sigma / \chi$ , де  $\alpha$  – коефіцієнт термо-е.р.с.,  $\sigma$  – питома електропровідність,  $\chi$  – коефіцієнт теплопровідності) [1].

Сполуки  $A^{IV}B^{VI}$  перспективні напівпровідникові матеріали для створення термоелектричних пристроїв, які працюють в інтервалі температур від кімнатної до 800-900К. Серед плюмбум халькогенідів вигідно відрізняється своїми властивостями PbTe – багато долинний характер енергетичного спектру (N=4); низькі значення граткової теплопровідності ( $\chi_0 = 2.09 \cdot 10^{-2} \text{ Вт} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ) порівняно високі рухливості носіїв ( $\mu \approx 10^3 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ ); найбільше значення величини  $\mu \chi^{-1}$ , що веде до суттєвого зростання

максимального значення термоелектричної добротності ( $Z_{\text{max}}$ ) [2]. Збільшення відношення рухливості носіїв струму до теплопровідності речовини можна досягти введенням ізовалентних атомів заміщення за рахунок зростання розсіювання фонів і суттєвого зменшення коефіцієнта теплопровідності ( $\chi$ ). Ще одним важливим моментом підвищення  $Z$  є зростання коефіцієнта термо-е.р.с. для області сильного виродження за рахунок селекції носіїв за енергією бар'єрами на границях кристалів чи на блоках зерен, що особливо ефективно для композитного матеріалу. У зв'язку із цим, задача підвищення термоелектричної добротності вклучас як розробку технологічних методів цілеспрямованого створення визначених міжкристалічних та міжзеренних меж, так і вибору процедури легування: так елементів та їх кількість. Перспективним у цьому напрямку є формування легованих композитів які

### Dielectric Properties of $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{100-x}(\text{SbSe})_x$ Glasses and Composites

V.M. Rubish, O.G. Guranich, O.V. Gorina, S.M. Gasinets, A.M. Solomon, P.P. Guranich, V.P. Perevuznyk

### Structural, Magnetic and Electrical Properties of Highly Dispersed Lithium Iron Spinel Synthesized by Ion Exchange Method

V.O. Kotsyubynsky, L.V. Regush, V.V. Moklyak, A.B. Hrubiyak, N.Ya. Ivanichok

### Impedance of Si Wires at Metal-Insulator Transition

A.A. Druzhinin, I.P. Ostrovskii, Yu.N. Khoverko, R.N. Koretskiy, S.I. Nichkalo

### Orientation Aspects and Simple Crystallographic Form Nanostructures in Thin Films of PbTe:Bi on Ceramics

Y.P. Saliy, D.M. Freik, I.S. Bylina, I.M. Freik

### The Time Stability of Changes of the Fundamental Optical Absorption Edge of Amorphous GeSe Films Induced by $\gamma$ -Irradiation

R.R. Romanyuk

### Modeling of Growth Processes of Nanostructures by Monte Carlo Method

Y.P. Saliy, M.V. Koryk

### Photoluminescence nc-Si/SiOx Porous Structures Implanted Carbon Ions

V.G. Lytovchenko, V.P. Melnyk, V.G. Popov, G.V. Feshulov, V.A. Danko, I.Z. Indutnyi, K.V. Mykhaylovskaya

P.E. Shepelyavyy

### The Structure, Optical and Thermoelectric Properties of Vapor-Phase PbTe:Sb/(0001) Mica Condensates

D.M. Freik, G.D. Mateik, Ya.S. Yavorskiy, G.D. Shimko

### Surface Layers and Thermoelectric Properties of Thin Films of Tin Telluride

B.S. Dzundza, I.I. Chav'yak, L.Ya. Mezhylovska, O.B. Kostyuk

### Thermoelectric Properties and Defect Subsystem Vapor-Phase Condensates Tin Telluride on Glass-Ceramic Substrates

I.I. Chav'yak, L.Y. Mezhylovska, V.I. Makovyshyn, V.V. Prokopiv

### Chemical Sciences

### Anode Materials of Lithium Power Sources on Silicon and Silicon-Based Compounds (Review)

V.I. Mandzyuk, V.M. Sachko, I.F. Myronyuk

### Physical-Chemical Properties and Crystal-Chemical Doping Mechanisms of ZnSe Crystal by Co, Ni Transition Elements

M.P. Levkun

### Electrochemical Characteristics of Gas Atomized $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Al}_{0.1}$ Alloy Electrodes

M.I. Spodaryk, L.G. Shcherbakova, A.V. Samelyk, Yu.M. Solonin

### Gas-Phase Synthesis of Carbazole Compounds and Properties of the Films Nanocomposites

M.Yu. Barabash, E.L. Martynchuk, Yu.A. Kunitzky

### Effect of Finishing Chemical Treatment of Si-Wafers Surface on the Desorption of $\text{Ag}^+$ , $\text{Fe}^{3+}$ , $\text{Ca}^{2+}$ Ions

M.M. Vorobets

### Technical Sciences

### Antifriction Properties of Carbon Fibers and Carbon Textiles (Review)

H.O. Sirenko, Yu.D. Pakhomov

### Short Range Order Change at Structural Relaxation in $\text{Fe}_{75}\text{Si}_6\text{B}_{14}\text{Mo}_5$ Amorphous Alloy

S. Mudry, Yu. Kulyk, S. Zhovneruk

### Features of Synthesis of Complex Oxide Systems by Means of SGA-Method

I.S. Bushkova, B.K. Ostafiychuk, A.V. Kopayev

### Temperature Dependences Conductivity of Ceramics with Composition $\text{Li}_2\text{O} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ from the Content of Aluminium

B.J. Deputat

### Formation and Annealing of Radiation Defects in High-Energy Electron-Irradiated Lead Silicate Glass

V.V. Lopushansky

### Porosity Influence on the Kinetics of Boride Strength Degradation Due to Helium Swelling under Neutron Irradiation

O.Yu. Popov

### Design and Technological Aspects of SC Structures on Silicon Epitaxial Structures

S.P. Novosyadlyy, S.M. Marchuk, V.M. Varvaruk, L.V. Melnyk

### Optimization and Evaluation of Materials Generator Modules for Heat Recuperators

L.M. Lyhor, V.Ya. Mykhaylovskiy, R.M. Mochernyuk

### Chemical and Mechanical Polishing of $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ by Solutions Based on $\text{H}_2\text{O}_2$ -HI-Citric Acid

R.O. Denysyuk

### Personnel

Galuschak Mar'yan Oleksiyovych – 70

Protsenko Ivan Yuhymovych – 70

Klanichka Volodymyr Mykhaylovych – 65

### Information

Information for Authors

дають можливість так модернізувати електронну і фононну підсистему матеріалів, щоб добитися оптимальних термоелектричних параметрів.

У представленому огляді робіт зроблена спроба продемонструвати реалізацію всіх ще наявних напрямків на основі легованого свинцю телуриду.

### I. Кристалічна структура та фізико-хімічні властивості

Плюмбум телурид утворює кубічну структуру типу (NaCl), яка належить до Fm3m просторової групи. Як показано на рис. 1, кожний атом Pb (Te) оточений шістьма атомами Te (Pb). Обидва атоми Pb і Te перебувають у фіксованих положеннях  $\frac{1}{2}$   $\frac{1}{2}$   $\frac{1}{2}$  і 000 відповідно. Ця структура ізотропна і тому термоелектричні властивості у всіх напрямках однакові.

Плюмбум телурид непрозорий і має характерний металічний блиск. Він є крихким і легко розщеплюється, уздовж площини (100). Хімічний зв'язок у PbTe змішаний йонно-ковалентний, і класифікується як полярний напівпровідник. На відміну від суто ковалентних сполук, в яких електронна пара поділена порівну обома взаємодіючими атомами, в полярних зв'язках електрони знаходяться протягом тривалого часу під впливом того чи іншого ядра. [3]. У з'єднаннях із змішаним типом зв'язку, властивості визначаються домінуючою (йонною або ковалентною)



Рис. 1. Кристалічна структура PbTe [3].

компонентами. Протягом тривалого часу, плюмбум халькогеніди вважалися типовими напівпровідниками з переважним йонним типом зв'язку. Цей висновок ґрунтувався на наступних спостереженнях: структура ізоморфна зі структурою типових йонних сполук, відстані між найближчими сусідами ближчі до йонних ніж до ковалентних радіусів. Однак більш пізні дослідження механізму розсіювання носіїв переконливо свідчать про те, що тип ковалентних зв'язків переважає. Відзначено що, для кристалів із переважно йонним типом зв'язку домінує розсіювання носіїв головним чином на оптичних фонах. Дослідження розсіювання носіїв у плюмбум халькогенідах показали, що розсіювання носіїв відбувається як на оптичних так і акустичних фонах, при цьому роль акустичного розсіювання є

Таблиця 1. Основні фізико-хімічні властивості PbTe [4,5]

Молярна маса	334,80 г/моль
Стала ґратки	6,454 Å
Густина	8,164 г/см <sup>3</sup>
Параметр Ґрюнаїзена	1,96
Поздовжня швидкість звуку	3596 м/с
Поперечна швидкість звуку	1610 м/с
Середня швидкість звуку	1770 м/с
Модуль Юнга	27,7 ГПа
Температура Дебая	136 К
Температура плавлення	1197 К
Концентрація носіїв	$2,6 \cdot 10^{18}$ см <sup>-3</sup>
Рухливість носіїв	383 см <sup>2</sup> /В·с
Розчинність в воді	нерозчинний
Ширина забороненої зони	0,25 еВ (0 К) 0,32 еВ (300 К)
Рухливість електронів	1600 см <sup>2</sup> /В·с <sup>-1</sup> (0 К) 6000 см <sup>2</sup> /В·с <sup>-1</sup> (300 К)
Стандартна ентальпія формування $\Delta_f H_{298}^\ominus$	-70,7 кДж·моль <sup>-1</sup>
Стандартна ентальпія згоряння $\Delta_c H_{298}^\ominus$	110,0 Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>
Стандартна молярна ентропія $S_{298}^\ominus$	50,5 Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>

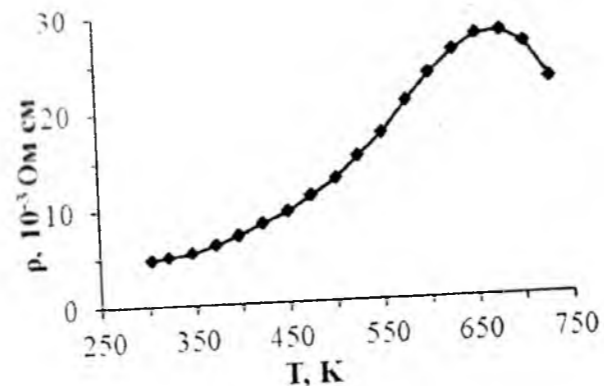
дуже важливим.

### II. Термоелектричні властивості чистого плюмбум телуриду

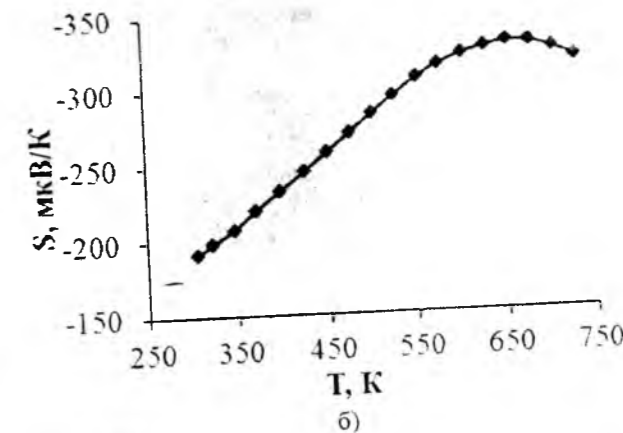
Плюмбум телурид отримували використанням змішування елементарного свинцю і телуру всередині кварцових ампул покритих вуглецем з наступним вакуумуванням до тиску від  $10^{-4}$  торр. Отриману ампулу повільно нагрівають до 723 К протягом 12 год для плавлення, а потім до 1323 К

протягом 7 год, і витримують при цій температурі ще протягом 6 год, і охолоджували до кімнатної температури [6].

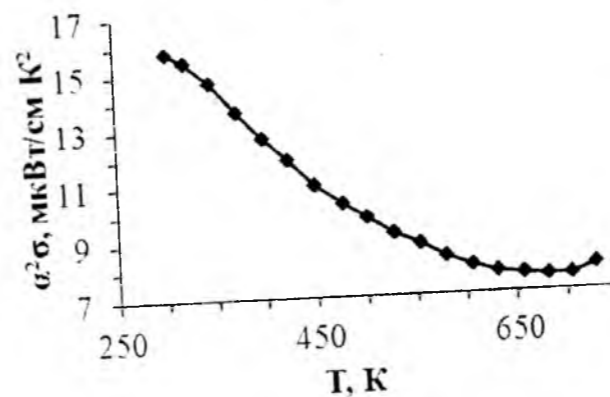
На рис. 2 показані залежності від температури електричних і транспортних властивостей для PbTe. Рис. 2 (а) показує, що електричний опір збільшується із підвищенням температури. На рис. 2, б коефіцієнт Зеебека вказує, що зразки є n-типу, і головними носіями є електрони. Абсолютні значення коефіцієнта Зеебека для PbTe показують тенденцію до збільшення із зростанням температури. Різна поведінка електроопору і коефіцієнта Зеебека



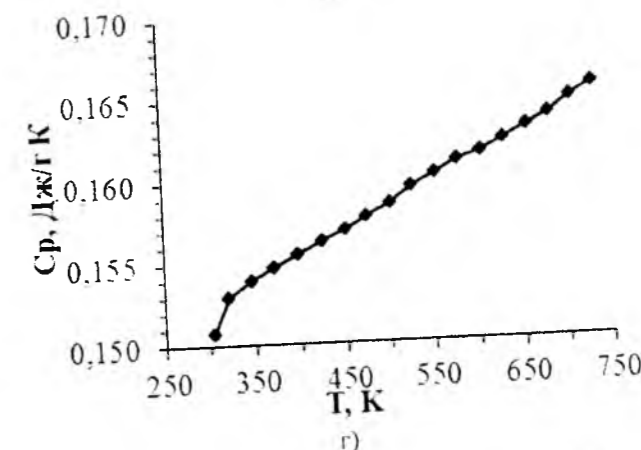
а)



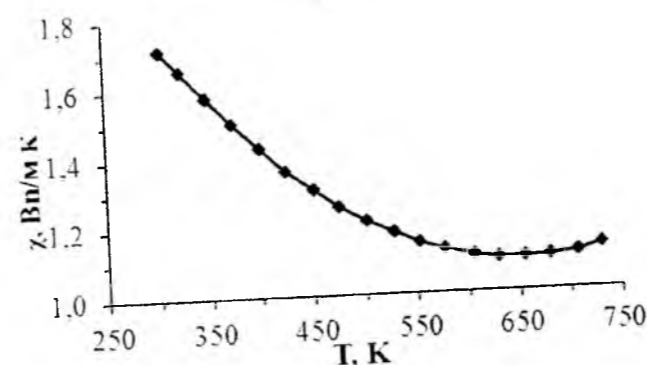
б)



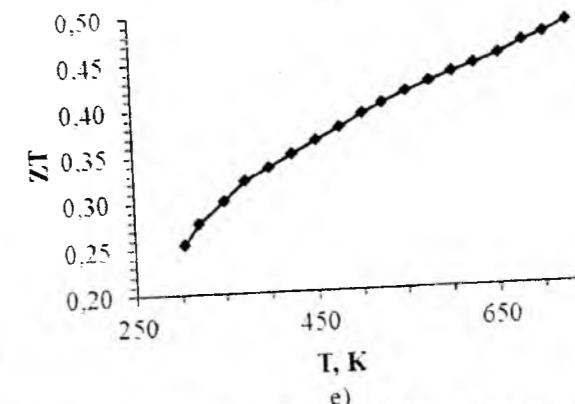
в)



г)



д)



е)

Рис. 2 Температурні залежності (а) електричного опору, (б) коефіцієнт Зеебека, (с) коефіцієнт потужності, (г) питомої теплоємності, (д) загального коефіцієнта теплопровідності і (е) термоелектричної добротності ZT для PbTe [6].

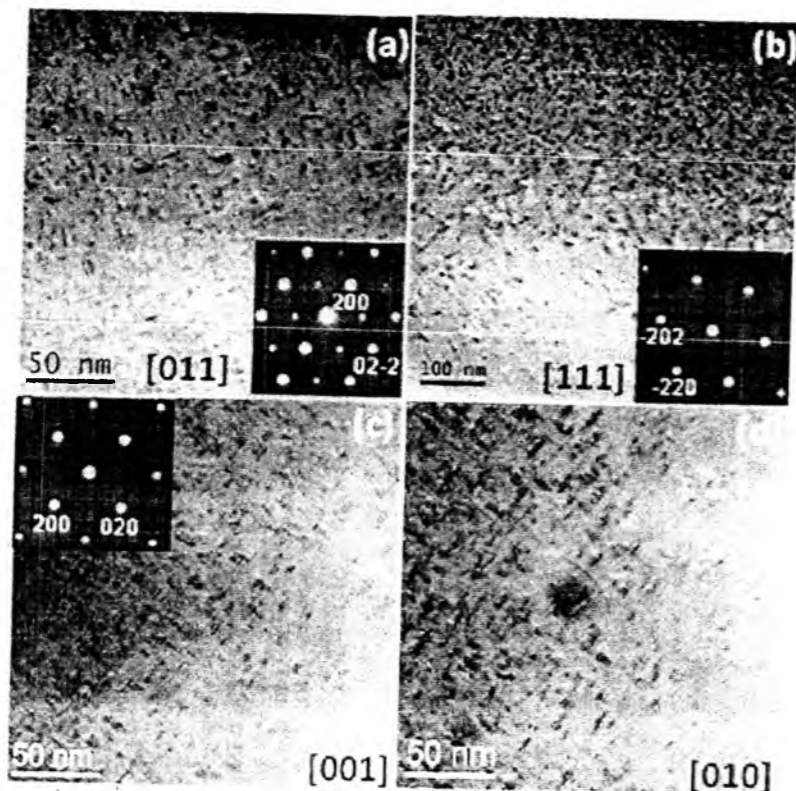


Рис. 3. Типові зображення мікроструктури зразків PbTe:Na 2,5 ат.%. (а), PbTe:K 1,25 ат.% Na 0,4 ат.% (б) і PbTe:K 2,5 ат.% (с, d) [11].

знаходиться в добрій узгодженості із концентрацією носіїв і рухливостю, як показано в таблиці 1. Наявні електричний опір і коефіцієнт Зеебека можна пояснити шириною забороненої зони яка визначає мінімальну кількість енергії для переходу носіїв (електронів чи дірок). Ширина забороненої зони еквівалентна енергії, необхідній для переходу в зону провідності. Коефіцієнт Зеебека зі збільшенням ширини забороненої зони зростає. Для PbTe ширина забороненої зони складає 0,32 eV і температура власної провідності відповідає 650 K. При цьому опір ( $\rho$ ) і коефіцієнт Зеебека ( $S$ ) описуються (рис. 2, а, б). Зразки PbTe мають максимальні значення коефіцієнта потужності  $S^2\sigma$  при кімнатній температурі, і зменшується із температурою (рис. 2, в). При кімнатній температурі він становить 16 мкВт·см<sup>-1</sup>·K<sup>-2</sup> (рис. 2, в).

З Рис 2 (г) видно що теплоємність плюмбум телуриду у всьому діапазоні температур від кімнатної температури до 723 K має майже лінійну залежність від температури, тобто  $C_p \propto T$ . PbTe має низьку теплопровідність і зменшується із температурою (Рис. 2, д). Значення термоелектричної добротності ( $ZT$ ) для PbTe має максимум при 723 K,  $ZT = 0,48$  (рис. 2, е).

### III. Вплив легування Na і K на властивості PbTe

PbTe легований Na і K, є ефективним матеріалом р-типу. Протягом багатьох років вважалося, що при легуванні PbTe Na (K) утворюються однорідний

твердий розчин [7,8]. Однак комплексне дослідження з використанням скануючої просвічуючої електронної мікроскопії (STEM), показали, що Na та K утворюють твердий розчин тільки при низькому легуванні (0,5 ат.%). Перевищення цієї межі призводить до утворення наноструктур у матриці PbTe. Таким чином, сильно леговані Na зразки PbTe природно, неоднорідні на нанорівні [9,10].

На рис. 3, а, б, представлено мікроструктуру для зразків PbTe:Na 2,5 ат.% та [111] PbTe:K 1,25 ат.% Na 0,4 ат.% відповідно де спостерігається висока густина нанорозмірних наноструктур круглої форми з розподілом за розмірами (0,5-4) нм у напрямку [011]. На рис 3, с, д зображено PbTe:K 2,5 ат.% у напрямку [001] і [010], відповідно. Ці обидва зображення вказують на високу густину нанорозмірних включень. Зокрема, отримана мікроструктура складається з легованої Na матриці PbTe, а також нанорозмірних включень, що містять Na. Таким чином, існує коефіцієнт розподілу Na по гратці PbTe і нанорозмірних включень (додаково до сегрегації). Крім того, дослідження показали, що дані сполуки чинять помітний опір ефективному розсіюванню фононів і таким чином, істотно не сприяють зменшенню граткової теплопровідності цієї системи (рис. 4) [9]. Ці результати показують, що не всі наноструктури однаково ефективні для розсіювання фононів (тобто зменшення граткової теплопровідності) [9].

Добротності  $ZT$  для зразків PbTe легованих Na представлені (рис. 5). Максимальна  $ZT$  складає 1,6 для PbTe:Na 1,75 ат.%

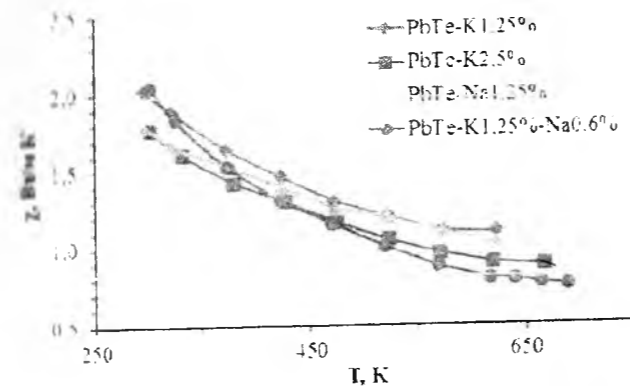


Рис. 4. Температурні залежності граткової теплопровідності, легованого (Na, K) зразків PbTe [11].

### IV. PbTe легований елементами III групи

Введення у PbTe елементів III групи Періодичної таблиці: In, Ga і Tl - відображається в основному на його електронних властивостях, створює появу резонансних станів у межах дозволених зон [13-15]. Для покращення термоелектричних властивостей цього матеріалу найбільш цікавим виявляється додавання Tl у концентрації до 2 ат.%. У результаті цього в межах валентної зони PbTe утворюється домішкова зона, розташована приблизно на 60 меВ нижче стелі валентної зони і має ширину приблизно 30 меВ (рис. 6, а) [14]. Утворені в навколо домішкової зони різкі зміни густини станів можуть при відповідному виборі положення рівня Фермі приводити до суттєвого зростання термо-ЕРС в порівнянні з матеріалом, в якому такої зони немає. Це видно, наприклад, з відомої формули Мотта, застосовної у разі виродженої статистики електронів [16]:

$$S = \frac{\pi^2 T}{3e} \frac{\partial \ln \sigma}{\partial E} \Big|_{E=E_F} = \frac{\pi^2 T}{3e} \frac{\partial \ln(v^2 g \tau)}{\partial E} \Big|_{E=E_F}$$

Тут  $v$  - швидкість носіїв,  $\tau$  - їх час релаксації,  $g$  - густина станів.

В експериментах [17], проведених на зразках  $Tl_xPb_{1-x}Te$ , дійсно спостерігалось зростання у два рази термоелектричної добротності для складу  $Tl_{0,02}Pb_{0,98}Te$ , у порівнянні з чистим PbTe (рис. 6, б). Зростання термо-ЕРС при збільшенні концентрації дірок у діапазоні  $(2,5-5,5) \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$  виявлено не було, але, що важливо, не спостерігалось і її зменшення, що зазвичай відбувається при зростанні концентрації. Незвичайна відсутність зменшення  $S$  пов'язувалося саме із швидким зростанням густини станів в околі домішкової зони Tl [17]. Теплопровідність (рис. 6, д)  $Tl_{0,02}Pb_{0,98}Te$  не залежала від рівня легування, провідність збільшувалася із зростанням концентрації дірок, і її зростання, не супроводжується падінням термо-ЕРС, і приводило

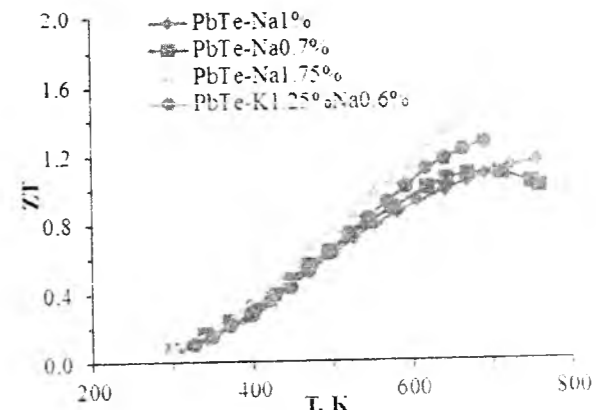


Рис. 5. Температурна залежність термоелектричної добротності для PbTe:Na [12].  
до збільшення термоелектричної добротності.

### V. Плюмбум телурид легований Sb і Bi

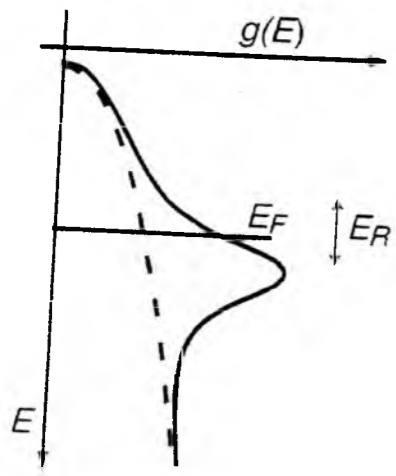
Теоретичні дослідження показують, що включення домішок Sb можуть підвищити термо-ЕРС PbTe [18]. Так як Sb має низьку розчинність у твердій фазі PbTe, очікується, що частина вмісту Sb, сегрегується коли відбувається поділ фаз між PbTe і Sb при охолодженні.

У роботі [19] полікристалічні злитки  $Pb_{96}Sb_{04}Te_{10}$  були отримані з використанням високо температурних твердотільних реакцій. Термоелектричні властивості вимірювали в температурному діапазоні від 300 K до 800 K (рис. 7).

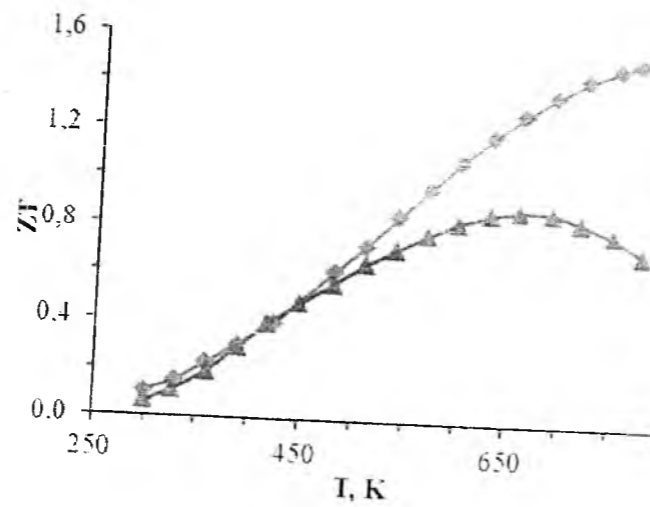
Найменша граткова теплопровідність,  $\chi_l$ , становить приблизно 0,9 Вт·м·K при 650 K. Сильне зменшення теплопровідності кристалічної решітки  $\chi_l$ , призводить до значного підвищення безрозмірної добротності до 1,2 (Рис. 8).

Кілька зразків PbTe були отримані із вбудованими наночастинками Sb, Bi і InSb, з використанням рідкої техніки інкапсуляції в матрицю [20-21]. Так само, як і Sb, Bi і InSb мають низьку розчинність в PbTe [22]. Зразки з досить низькою концентрацією легуючих домішок, утворюють осад меншого розміру, який сприяє розсіюванню фононів. Наночастки Sb були виявлені в ПЕМ-зображень легованого сурмою PbTe (рис. 9). Кількість і розмір наночастинок збільшується з концентрацією Sb (Рис. 9, С, D). Теплопровідність визначається шляхом вимірювання коефіцієнта температуропровідності і питомої теплоємності окремо. Граткові теплопровідності були отримані шляхом обчислення електронних компонент від загальної теплопровідності із закону Відермана-Франца (Рис. 10). Наночастки (наприклад Sb, InSb), які мають велику масу в PbTe сприяли сильному розсіюванню на акустичних фонах.

Ці результати показують, що значне зниження теплопровідності може бути досягнуто за умови,



а)



б)

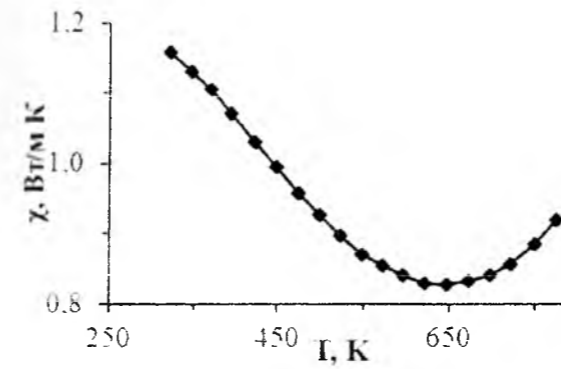


Рис. 7. Температурна залежність граткової теплопровідності полікристалічних зразків  $Pb_{0.99}Sb_{0.01}Te_{10}$ . [19]

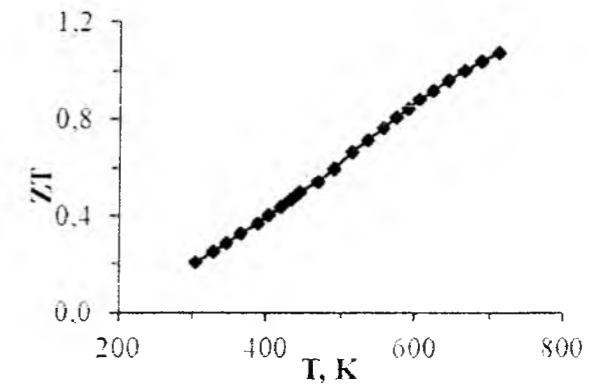
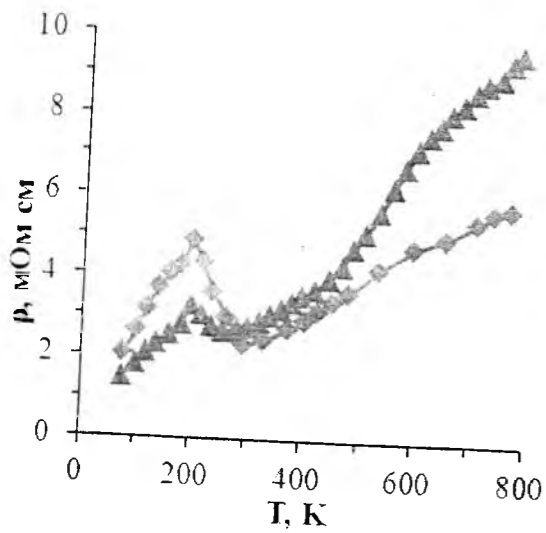
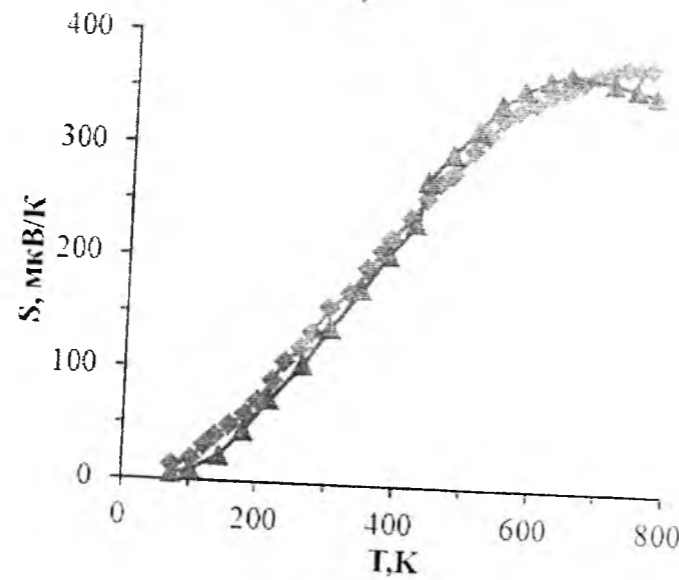


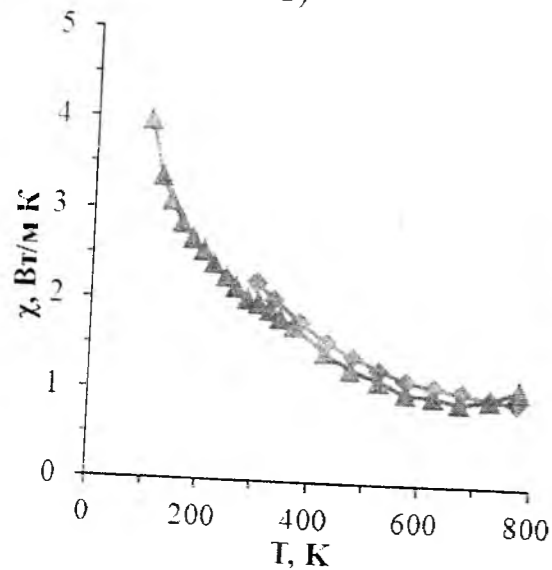
Рис. 8 Температурна залежність безрозмірною добротності ZT з  $Pb_{0.99}Sb_{0.01}Te_{10}$  [19].



в)



г)



д)

Рис. 6. (а) Схема електронної густини станів у валентній зоні  $PbTe$  (штрихова лінія) і  $Tl_{0.99}Pb_{0.01}Te$  (суцільна лінія), і вимірні температурні залежності (б) ZT, (в) опору, (г) коефіцієнта Зеебека, (д) теплопровідності для  $Tl_{0.99}Pb_{0.01}Te$  (♦) і  $Tl_{0.99}Pb_{0.01}Te$  (▲) [17].

нанорозмірних фаз (наприклад Sb) правильно вибраних для підвищення розсіювання фононів в ґратці  $PbTe$ . Однак існує оптимальна концентрація, за якої граткова теплопровідність починає зростати з концентрацією наночастинок. Експериментальні результати показують, що оптимальна концентрація Sb в  $PbTe$  становить менше 2 ат.%. Теоретичні дослідження показують, що наночастинки ефективно розсіюють середньо- і довгохвильові фони, в той час як атомні дефекти ефективно розсіюють короткохвильові фони. Наночастинки Sb діють як ефективні центри розсіювання для середньо та довгохвильових фононів у ґратці  $PbTe$ .

Масивні зразки  $PbTe:Bi$  0.1-1 ат.%, які були виготовлені холодним пресуванням володіли n-типом провідності. Питома електропровідність зростає від значень  $\sigma \approx (100-200) (\text{Ом}\cdot\text{см})^{-1}$  для бездомішкового

до  $\sigma \approx (700-800) (\text{Ом}\cdot\text{см})^{-1}$  для легованого 0.3 ат. % Sb плюмбум телуриду. Коефіцієнт термо-ЕРС при цьому зменшується в середньому на 50 мкВ/К у всьому температурному інтервалі, проте абсолютне значення залишається досить високим ( $\approx 300$  мкВ/К). Збільшення концентрації домішки до 1.0 ат. % Sb призводить до суттєвого зменшення як коефіцієнта термо-ЕРС, так і питомої електропровідності досліджуваних зразків.

Температурні залежності питомої електропровідності (рис. 11, а), на відміну від коефіцієнта термо-ЕРС, характеризуються відмінними нахилами. Визначені на їх основі енергії активації становлять 0.01 еВ, 0.06 еВ, 0.02 еВ та 0.03 еВ для зразків з концентрацією домішки 0 ат. %, 0.1 ат. %, 0.3 ат. % та 1.0 ат. %, відповідно.

У роботі [24] були використані два способи для

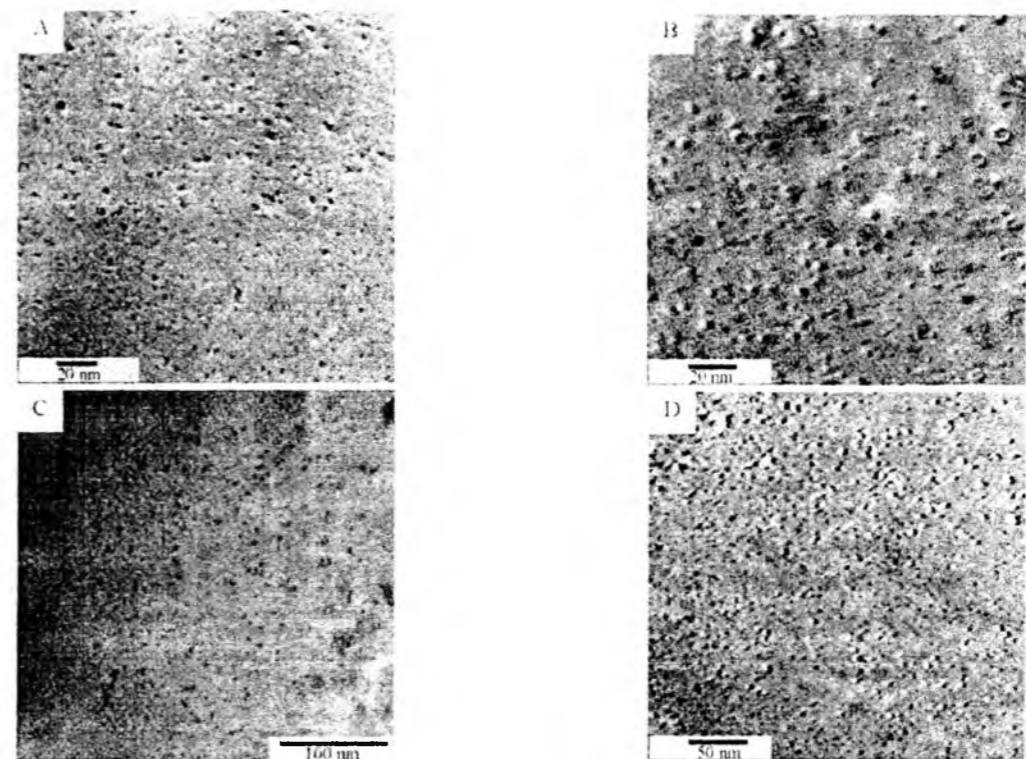


Рис. 9. ПЕМ-зображення (А)  $PbTe:Sb$  (2 ат.%) (В)  $PbTe:Sb$  (4 ат.%) (С)  $PbTe:Sb$  (8 ат.%) (D)  $PbTe:Sb$  (16 ат.%), із нанокристалом Sb [21].



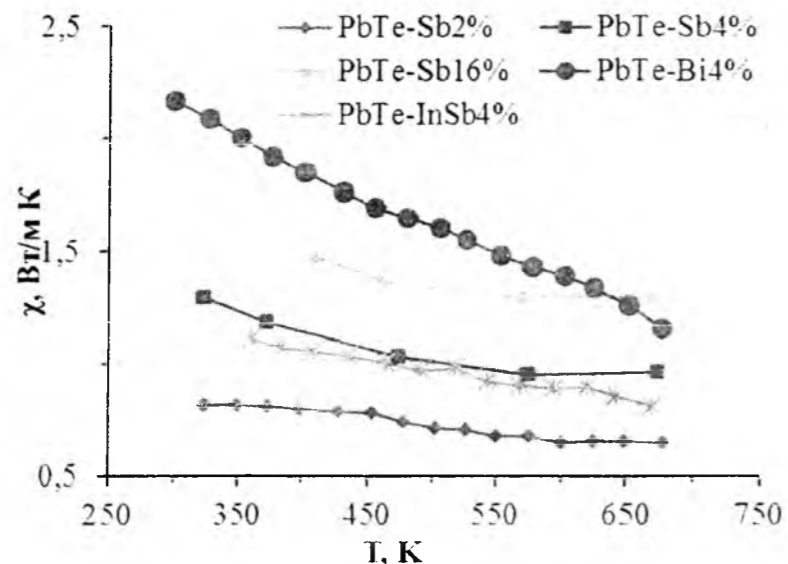


Рис. 10. Граткові теплопровідності для PbTe з концентрацією 2 ат.%, 4 ат.% і 16 ат.% Sb [19].

синтезу кристалів різних розмірів n-типу з легованих Ві PbTe: мікроемульсії і прямого осаду (Рис. 12). Кристаліти діаметром 30 нм. були синтезовані за допомогою процесу низькотемпературної зворотньої мікроемульсії. Нітрат свинцю ( $Pb(NO_3)_2$ ), телурид натрію ( $Na_2TeO_3$ ) і нітрат вісмуту ( $Bi(NO_3)_3 \cdot 5 H_2O$ ) були використані як джерела Pb, Te і Bi, відповідно. Спочатку, 1.5 г Na розчинили в 150 мл n-гексану, в який додано 3 ммоль водного розчин  $Pb(NO_3)_2$  (для нелегованих зразків) і перемішували протягом 1 години. Для утворення легованих Ві нанокристалів, було додано 1-25 моль%  $Bi(NO_3)_3 \cdot 5 H_2O$  в  $Pb(NO_3)_2$  і їх розчинили разом за допомогою 2 мл крижаної оцтової кислоти. Через 1 год гомогенного перемішування стехіометричну кількість телуриду натрію додавали до розчину і емульсію нагрівали до 60 °С. Коли речовини повністю розчинилися, 22 мл гідрату гідразину було додано до розчину як відновлюючого агента. Нагрівання і перемішування продовжували ще протягом 4 годин. Потім реакційну суміш охолоджують до кімнатної температури, осад

відфільтрували шляхом повторного центрифугування з водою та етанолом. Кожна реакція дала 2 г PbTe:Bi нанокристалів.

Прямий осад дав розмір зерен 50 нм в діаметрі. Їх отримували наступним чином спочатку, гарячий лужний розчин Te готували шляхом розчинення 3 ммоль порошку Te у водному розчині 40 гр КОН при 383 К. Отриманий розчин був темно-фіолетового кольору з рН=11 [10]. 45 мл водного розчину потім готували шляхом розчинення 3 ммоль ацетату свинцю ( $Pb(CH_3COO)_2$ ) (для нелегованих зразків) або разом з 1-25 моль%  $Bi(NO_3)_3 \cdot 5 H_2O$  і  $Pb(CH_3COO)_2$  за допомогою 2 мл крижаної оцтової кислоти. Цей розчин потім швидко додають до гарячого лужного розчину Te. Реакційну суміш залишали для продовження реакції протягом 15 хв. Осад в кожному випадку відфільтрували і промивали 0,1 г азотної кислоти, водою та етанолом до того поки рН=7 не було досягнуто. Отримали нанокристали PbTe:Bi (2,5 г).

З рис. 13 видно, як змінюється питомий опір ( $\rho$ ) з

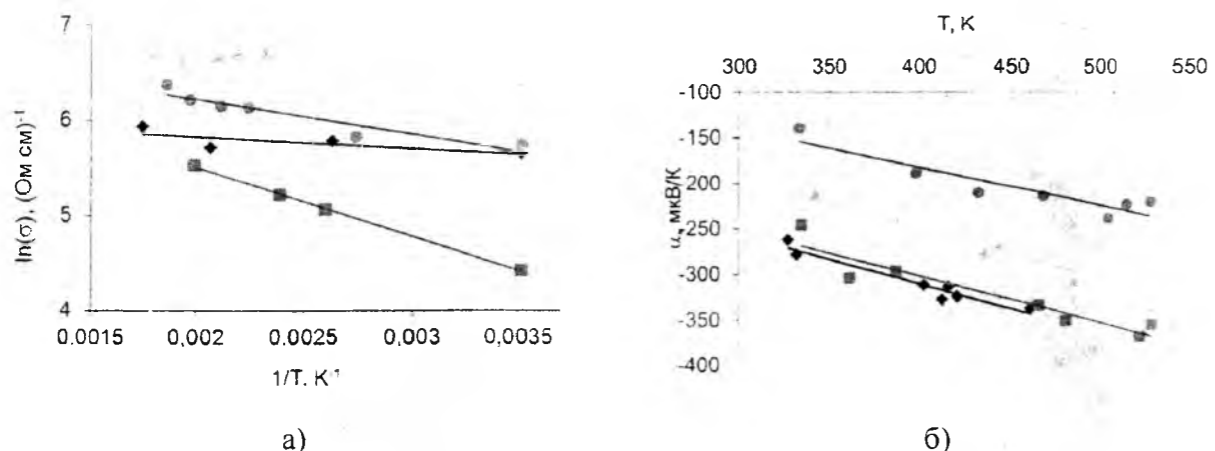


Рис. 11. Залежність питомої електропровідності  $\sigma$  (а) та коефіцієнта термо-ЕРС  $\alpha$  (б) від температури PbTe:Sb. Вміст Sb, ат. %: (♦) – 0; (■) – 0.1; (▲) – 0.3; (●) – 1.0. [23]

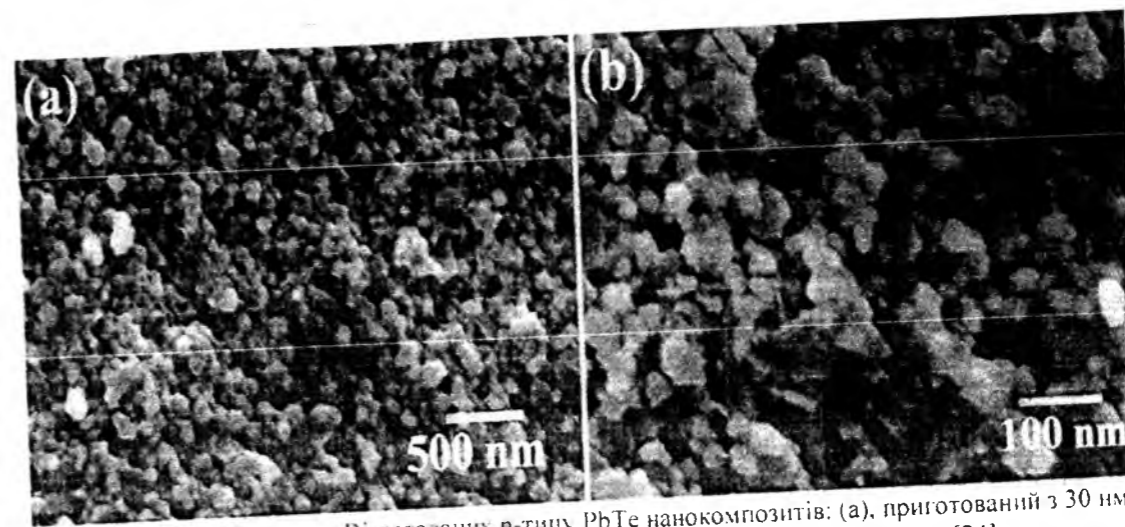


Рис. 12. СЕМ зображення Ві-легованих n-типу PbTe наноконкомпозитів: (а), приготований з 30 нм нанокристалів PbTe, і (б), приготований з 50 нм нанокристалів PbTe [24].

концентрацією Ві в досліджуваному температурному діапазоні. Відзначимо, що ці відмінності більші при низькій температурі і стають менш значимими для  $T=300$  К.  $S$  і  $\chi$  мають дуже схожі значення як і в 20% так і 25% зразках, хоча абсолютне значення  $S$ ,  $S^2$  більше в легованих 20% Ві зразках, як і очікувалося.

## VI. Легування La і І плумбум телуриду

Полікристалічні зразки ( $La_xPb_{1-x}Te$  і  $PbTe_{1-x}I_x$ , де  $0 < x < 0,01$ ) були підготовлені змішування кінцевих сполук у стехіометричному співвідношенні PbTe і  $PbTe_{0.99999}I_{0.00001}$ . Сполуки отримували розтигненням стехіометричного співвідношення елементарного Pb.

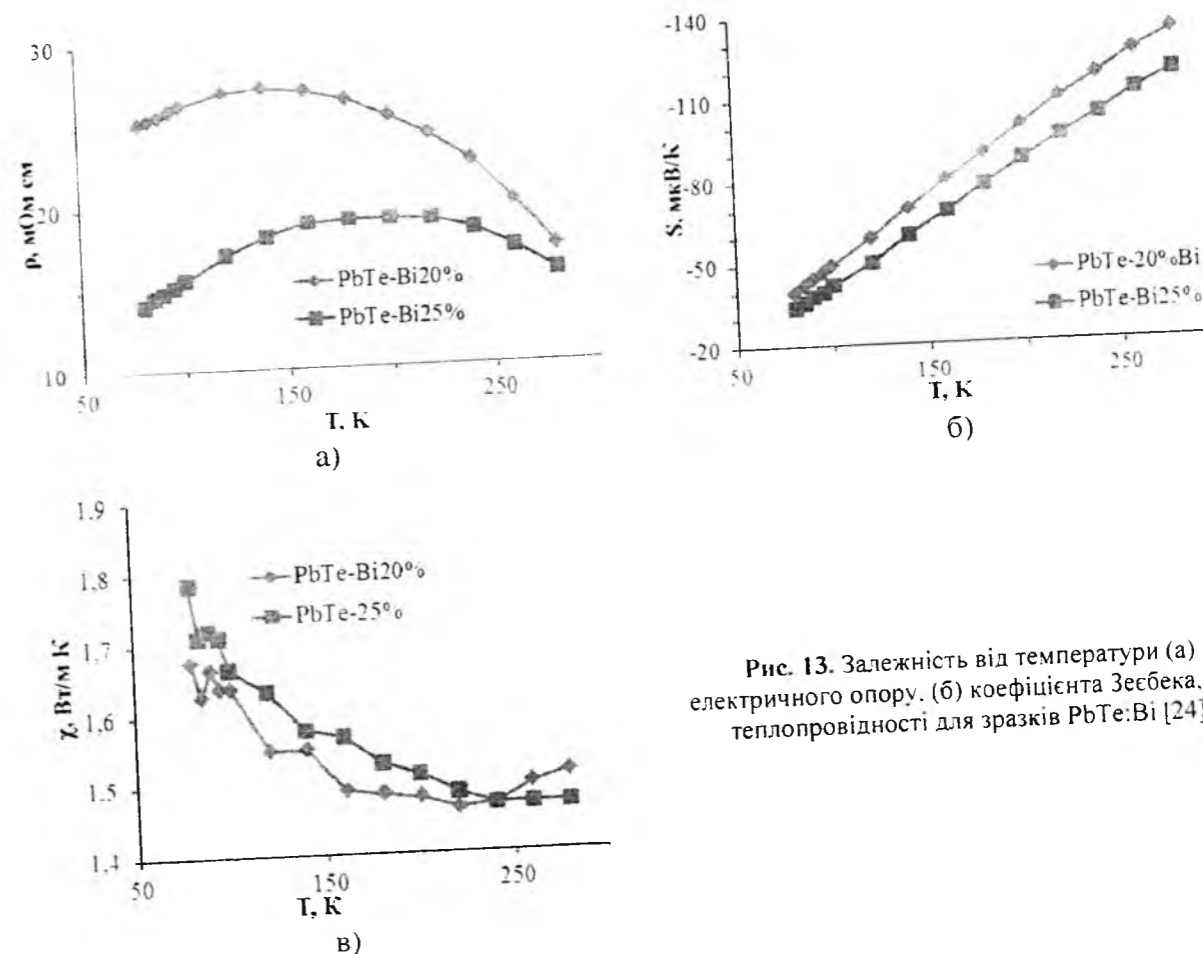


Рис. 13. Залежність від температури (а) електричного опору, (б) коефіцієнта Зеебека, і (в) теплопровідності для зразків PbTe:Bi [24].

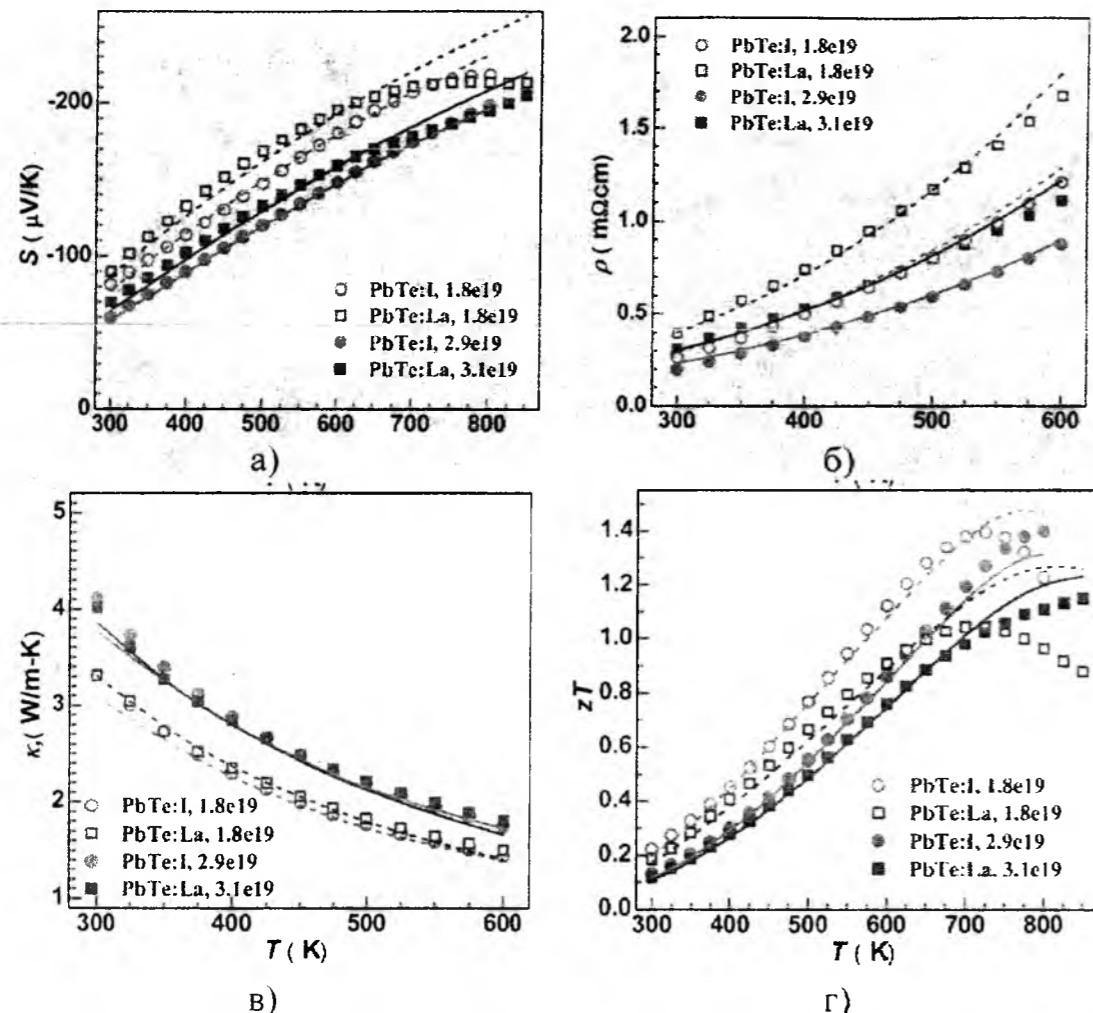


Рис. 14. Температурні залежності коефіцієнта Зеебека (а), опору (б), теплопровідності (в), і термоелектричної добротності (г) для La- і I-легованого PbTe, які із концентрацію  $1.8 \text{ і } 3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$  відповідно [28].

Te і PbI<sub>2</sub>. Їх завантажували у вакуумовані кварцові ампули нагрівали до 1273 K і витримували протягом ~ 6 год при тій же температурі, а потім охолоджували у воді. PbTe і PbTe<sub>0.99</sub>I<sub>0.01</sub> були використані для підготовки PbTe<sub>1-x</sub>I<sub>x</sub> зразків. PbTe і PbTe<sub>0.99</sub>I<sub>0.01</sub> були завантажені в кварцові ампули, розплавлені при 1273 K і витримані протягом 6 годин, з подальшим охолодженням у воді і відпалі при 973 K протягом 48 годин. Відпалені злитки вручну подрібноли на порошок і скомпактували при 823 K протягом 60 хв при тиску 44 МПа гарячим пресуванням [25].

В обох La- і I-легованого PbTe донорні стани дуже дрібні [26] так, що кожен атом легуючої домішки додає один електрон у зону провідності відповідно до правил валентності [25, 27]. Тому всі зразки в цьому дослідженні показують n-тип провідності.

Виміряні залежності від температури коефіцієнти Зеебека, опору, теплопровідності і ZT показані на рис. 14. Монотонне зростання коефіцієнта Зеебека і опору, а також злегка (<10%) збільшення коефіцієнта Холла (що можна очікувати від невеликої втрати виродження), із підвищенням температури дозволяє припустити про єдину поведінку зони провідності при T < 600 K. Це припущення узгоджується із

дослідженням зонної структури PbTe. [3] Леговані La- і I- матеріали при аналогічних рівнях легування мають подібну загальну теплопровідність (рис. 14 с). Висока електропровідність легованих I матеріалів призводить до підвищення електронного вкладу в теплопровідність, але це підвищення компенсується низькою ґратковою теплопровідністю.

### VII. Плюмбум телурид легований європієм

PbTe легований Eu це спроба хімічної вставки наночастинок в об'ємний PbTe, щоб зменшити ґраткову теплопровідність. Злитки із складом PbTe+x%Eu де (x=0.5, 1, 2 і 3) були синтезовані, але замість того, щоб утворювалися наночастинки Eu, спостерігалось збільшення густини частинок свинцю із збільшенням концентрації Eu. Одне з можливих пояснень такого є те, що Eu<sup>2+</sup> замінює Pb<sup>2+</sup> при охолодженні [19]. Ця думка підтверджується тим фактом, що Eu може легко утворюють твердий розчин з PbTe і EuTe, і має

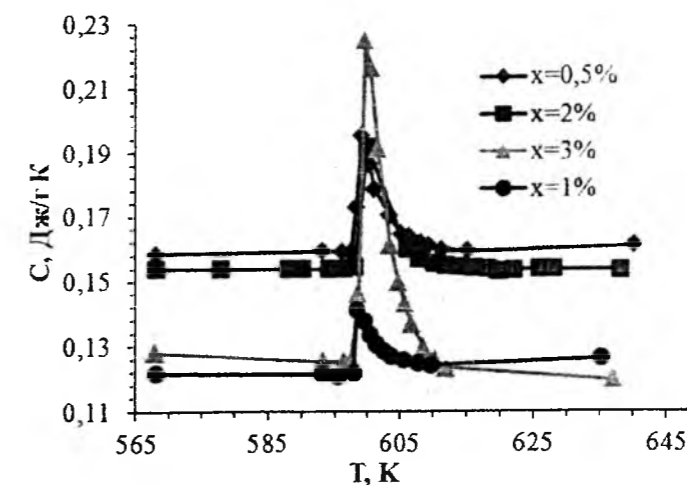


Рис. 15. Залежність питомої теплоємності від температури для PbTe+x%Eu (x = 0.5, 1, 2, 3) [19].

набагато більш високу температуру плавлення (1799 K), ніж PbTe (1197 K).

На рис. 15. Представлена питома теплоємність як функція від температури для PbTe з 0.5, 1, 2, 3% Eu. Пік який спостерігається при ~ 600 K спостерігається для всіх чотирьох зразків. Ця температура збігається з температурою плавлення металу Pb. Це є прямим доказом наявності металевих частинок Pb, а інтенсивність піку є показником концентрації

частинок Pb. Це підтверджується і температурними залежностями інших термоелектричних параметрів (рис. 16).

При 300 K, ґраткова теплопровідності  $\chi$  коливається від 1.4 Вт/м·К до 2.4 Вт/м·К і швидко спадає при підвищенні температури досягає мінімального значення 0.8 Вт/м·К близько 650 K (рис. 16, г). Це є значне зниження в порівнянні із 2.1 Вт/м·К яке спостерігається для чистого PbTe [29].

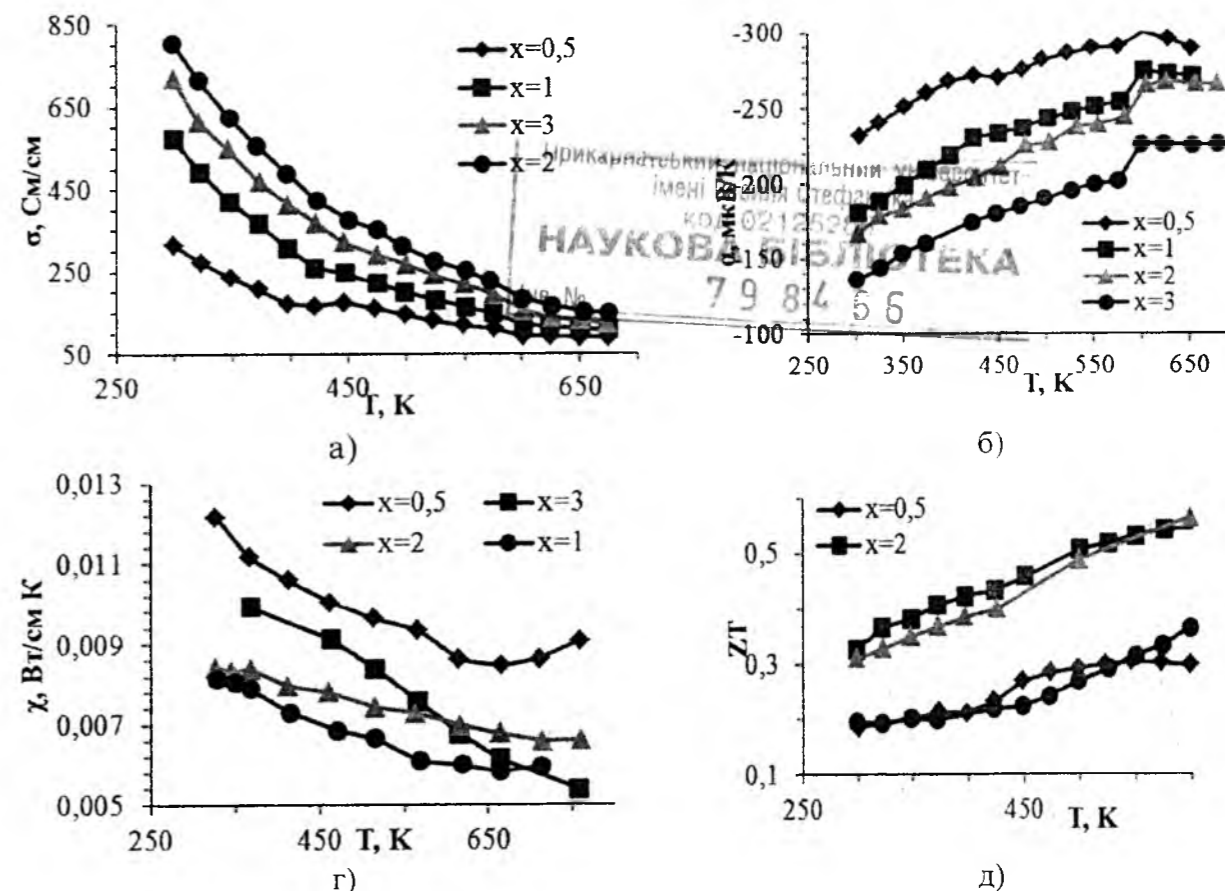


Рис.16. Температурна залежність термоелектричних властивостей PbTe+Eu (ат. % 0.5: 1: 2: 3): (а) електропровідність; (б) термо-ЕРС; (в) ґраткова теплопровідність, (г) безрозмірна добротність (ZT) [19].

## Висновки

1. Обґрунтована актуальність термоелектричного перетворення теплової енергії.
2. Представлена характеристика і аналіз термоелектричних композитних матеріалів на основі плумбум телуриду.
3. На основі аналізу структурного складу, і фізико-хімічних властивостей плумбум телуриду легованого різними елементами визначено шляхи оптимізації термоелектричної добротності.
4. Встановлено, що при легуванні плумбум телуриду елементами Na і K, при вмісті їх >0,5 ат.%, спостерігається утворення нанорозмірних включень, а максимальне значення термоелектричної добротності (ZT) для PbTe:Na 1,75 ат.% складає 1,6
5. При легуванні плумбум телуриду елементами III групи Періодичної таблиці утворюються резонансні стани у межах дозволених зон, що призводить до суттєвого зростання термо-ЕРС, максимальне значення якого становить 360 мкВ/К, а ZT=1,6.
6. При легуванні Sb і Bi утворюються наночастинки які сприяють сильному розсіюванню на

акустичних фонах, що сприяє значному зниженню теплопровідності.

7. При легуванні PbTe La і I утворюються дуже дрібні донорні стани, тому кожен атом легуючої домішки додає 1 електрон у зону провідності, в загальному значення ZT для даних матеріалів становить 1,2.

8. При легуванні PbTe європієм утворюються наночастинки, що вочевидь покращує теплопровідність яка коливається в межах (1,4-2,4)Вт/м·К.

*Робота виконана у згідно наукових проєктів відділу публічної дипломатії НАТО програми «Наука заради миру» (NUKR, SEPP 984536) та МОН України (Державний реєстраційний номер 0113U000185).*

*Автор висловлює вдячність проф. Фрейку Д.М. за постановку задачі і за цінні зауваження при виборі матеріалів для огляду та їх представленні.*

*Криницький О.С. – аспірант.*

O.S Krunutcky

## Thermoelectric Nanocomposite Materials Based on Doped Lead Telluride (Review)

*Ivano-Frankivsk National Technical University of Oil and Gas, 15, Carpathian Str., Ivano-Frankivsk, 76001, Ukraine e-mail: [oleksandr.krunutsky@gmail.com](mailto:oleksandr.krunutsky@gmail.com)*

A review of the problems of obtaining and research complex thermoelectric properties of composite materials doped to update the various elements of the periodic table of lead telluride semiconductor promising compound for medium temperature region (500-850) K. Found that the doping of lead telluride elements Na and K, in the content of more than 0.5 at.% Observed the formation of nano-sized particles, and the maximum value of the thermoelectric figure of merit (ZT) for PbTe: Na 1,75 at.% 1.6. When doped Lead Telluride III elements of the periodic table form resonant states within the allowed zones, resulting in a significant increase in thermopower, the maximum value of which is 360  $\mu\text{V}/\text{K}$  and ZT = 1.6. When doping Sb and Bi nanoparticles are formed that contribute to strong scattering by acoustic phonons, which contributes to a significant decrease in thermal conductivity. When doped PbTe La and I formed a very small donor states, so each dopant atom adds one electron in the conduction band, in general ZT values for these materials is 1.2. When europium doped PbTe formed nanoparticles clearly improves thermal conductivity that varies (1.4-2.4) W/m·K.

**Keywords:** thermoelectricity, Lead telluride, composites, semiconductors.

- [1] D.M. Freik, M.O. Galuschak, O.S Krunutcky, Physics and chemistry of solid state 14(1), p. 7-20, (2013).
- [2] V.M. Shperun, D.M. Freik, R.I. Zupulyak, Thermoelectricity lead telluride and its analogues. – Ivano-Frankivsk, Plau. (2008).
- [3] Yu.I. Ravich, B.A. Efimova, I.A. Smirnov, Semiconducting lead chalcogenides, edited by L. S. Stil'bans – Plenum Press, New York, (1970).
- [4] L.R. David, Handbook of Chemistry and Physics (87 ed.), Boca Raton, FL: CRC Press, pp. 4-65, (1998).
- [5] L.D. William, Journal of Applied Physics, 22 (12), 1444-7, (1951).
- [6] Y.-L. Pei, Y. Liu Journal of Alloys and Compounds 514 pp 40-44, (2012).
- [7] A.J. Crocker, J. Phys. Chem. Solids 28 (10), 1903, (1967).
- [8] K. Hoang, et al. Phys. Rev. B 81 (11) (2010).
- [9] J. He, et al. Nano Lett. 12 (1), p.343, (2012).
- [10] J. He, et al. J. Am. Chem. Soc. 135 (12) p.4624, (2013).
- [11] J. He, J. Androulakis, M. G. Kanatzidis, V. P. Dravid, Nano Lett., 12, p.343-347, (2012).
- [12] Y. Pei, A. L. Londe, S. Iwanaga, G. J. Snyder, Energy Environ. Sci., 4, p.2085, (2011).
- [13] B.A. Akimov et al. Phys. Status Solidi A 137 9 (1993)
- [14] S.A. Nemov, Yu. I. Ravich, Phys. Usp. 41 p.735 (1998).
- [15] B.A. Volkov, L.I. Ryabova, D.R.Khokhlov Phys. Usp. 45 819 (2002)
- [16] N.F. Mott, H. Jones, The Theory of the Properties of Metals and Alloys, Oxford: The Clarendon Press, (1936).
- [17] J P Heremans et al. Science 321 554 (2008).
- [18] S. D. Mahanti, D. Bilc, J. Phys.: Condens. Matter. 16, S5277 (2004).
- [19] H. Kong Thermoelectric Property Studies on Lead Chalcogenides, Double-filled Cobalt Tri-Antimonide and Rare Earth-Ruthenium-Germanium, The University of Michigan (2008).
- [20] L. E. Brus, J. Phys. Chem. 90, 2555 (1986)
- [21] J. Sootsman, R. J. Pcionek, H. Kong, C. Uher, M. G. Kanatzidis, Chem. Mater. 18, 4993 (2006)
- [22] G. W. Henger, E. A. Peretti, J. Less-Common Met. 8, 124 (1965)
- [23] D.M. Freik., Ts.A. Kryskov, T.S. Luba, O.S Krunutcky, O.M.Raczkowski, Thermoelectricity №2 p.44-52, (2013).
- [24] A. Popescu, A. Datta, G. S. Nolas, L. M. Woods, Journal of applied physics 109, 103709 (2011).
- [25] A. D. LaLonde, Y. Pei, G. J. Snyder, Energy Environ. Sci., 4, 2090-2096, (2011).
- [26] B. Volkov, L. Ryabova, D. Khokhlov, Phys.-Usp., 45, 819-846, (2002)
- [27] E. S. Toberer, A. F. May, G. J. Snyder, Chem. Mater., 22, 624-634, (2010).
- [28] Y. Pei, Aaron D. LaLonde, H. Wang G. J. Snyder, Energy Environ. Sci., 5, 7963, (2012).
- [29] V. Leute, N. Z. Volkmer, Phys. Chem. Neue Folge 144, 145-155 (1985)

УДК 538.915; 538.935; 538.958; 538.971

ISSN 1729-4428

М.В. Ткач, Ю.О. Сеті, І.В. Бойко, Ю.Б. Гринишин

## Взаємодія електронів з обмеженими фононами у багатошаровій резонансно-тунельній структурі

Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича, м. Чернівці, вул. Коцюбинського 2,  
e-mail: [kuf@chnu.edu.ua](mailto:kuf@chnu.edu.ua)

Розвинена теорія стаціонарного спектру та хвильових функцій електрона в плоскій багатошаровій резонансно-тунельній структурі в постійному електричному полі як моделі активної зони квантового каскадного лазера. Для цієї ж наноструктури в моделі діелектричного континууму розвинена теорія спектру обмежених оптичних фононів.

Із використанням знайдених хвильових функцій електрона та потенціалів поляризації фононів розвинено теорію взаємодії електронів з обмеженими фононами у багатошаровій наноструктурі. Отримано гамільтоніан електрон-фононної взаємодії у представленні вторинного квантування. Для експериментально створеної резонансно-тунельної структури виконано розрахунок електронного та фононного спектрів, а також потенціалу поляризації обмежених фононів. Виконано розрахунки парціальних зсувів для перенормованого взаємодією з обмеженими фононами електронного спектру. Результати розрахунків електронного спектру добре корелюють з експериментом.

**Ключові слова:** квантовий каскадний лазер, резонансно-тунельна структура, обмежені фонони, електрон-фононна взаємодія.

Стаття поступила до редакції 22.11.2013; прийнята до друку 15.12.2013.

### Вступ

Плоскі багатошарові напівпровідникові резонансно-тунельні структури (РТС) зараз мають широке застосування в наноелектроніці як активні елементи квантових каскадних лазерів (ККЛ) та детекторів (ККД) [1, 2], що працюють в актуальних терагерцовому та інфрачервоному діапазонах електромагнітних хвиль. Геометричний дизайн таких РТС визначає не тільки частоту випромінювання чи поглинання, на якій працює наноприлад, а також і транспортні властивості каскадів цих наноприладів. У процесах тунелювання важлива взаємодія електронів з оптичними фононами, оскільки, як встановлено експериментально [3] та підтверджено теоретично [4], саме за рахунок електрон-фононної взаємодії відбувається релаксація електронного потоку в безвипромінювальних переходах. З іншого боку, значна взаємодія електронів з дисипативними підсистемами, зокрема фононами, може вивести прилад з когерентного стану. Тому важливим є вивчення впливу оптичних фононів на процеси тунелювання електронів крізь багатошарові РТС, задля оптимізації роботи наноприладів та з метою мінімізації впливу шкідливих факторів.

Теоретичне дослідження електрон-фононної взаємодії у плоских РТС було здійснено в роботах

[5, 6, 7] для двобар'єрних наноструктур, так званого, резонансно-тунельного діода. У роботі [8] досліджувався спектр оптичних фононів, а також часи розсіювання електронів на фононах. Слід зауважити, що теоретичні розрахунки у згаданих роботах виконувались здебільшого для напівпровідникових систем GaAs/AlGaAs. В сучасних напівпровідникових ККЛ та ККД [1, 2, 3] значне застосування мають потрібні напівпровідникові сполуки Ga<sub>x</sub>In<sub>1-x</sub>As/Al<sub>x</sub>In<sub>1-x</sub>As. Теорія спектру оптичних фононів для таких напівпровідникових нано-РТС лише починає розвиватися [9], проте суть і значимість впливу електрон-фононної взаємодії на тунелювання електронів крізь багатошарові РТС ще залишається до кінця не з'ясованою.

У пропонуваній роботі на основі точного розв'язку стаціонарного рівняння Шредінгера в наближенні ефективних мас та прямокутних потенціальних бар'єрів розвинуто теорію стаціонарного енергетичного спектра та хвильових функцій електрона у багатошаровій РТС з Ga<sub>x</sub>In<sub>1-x</sub>As – потенціальними ямами та Al<sub>x</sub>In<sub>1-x</sub>As – бар'єрами, як моделі активної зони ККЛ. Для цієї ж РТС у моделі діелектричного континууму розвинуто теорію спектру обмежених оптичних фононів, а також, за умови слабого зв'язку отримано та досліджено перенормований взаємодією з

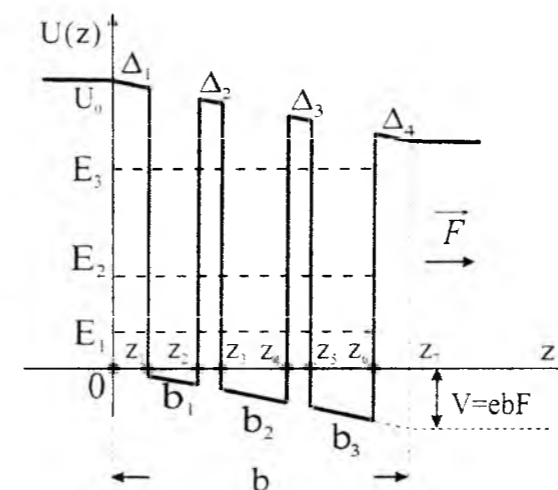


Рис. 1. Геометрична та енергетична схеми закритої моделі багатошарової РТС.

обмеженими фононами спектр електронів. Показано, що значення електронних енергій перенормованого спектру добре корелюють з експериментальними

$$m(z) = m_1[\theta(-z) + \theta(z-b)] + m_0 \sum_{p=1}^3 [\theta(z-z_{2p-1}) - \theta(z-z_{2p})] + m_1 \sum_{p=0}^3 [\theta(z-z_{2p}) - \theta(z-z_{2p+1})], \quad (1)$$

$$U(z) = U \left[ \theta(-z) + \theta(z-b) + \sum_{p=0}^3 [\theta(z-z_{2p}) - \theta(z-z_{2p+1})] \right] - eFz [\theta(z-b) - \theta(z)] - V\theta(z-b), \quad (2)$$

де  $V = eFb$ .

Для розрахунку стаціонарних хвильових функцій та енергетичного спектру електрона у моделі закритої системи потрібно розв'язати стаціонарне рівняння Шредінгера

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2} \frac{\partial}{\partial z} \frac{1}{m(z)} \frac{\partial}{\partial z} + U(z) \right) \Psi(z) = E\Psi(z). \quad (3)$$

З урахуванням виразів для ефективної маси (1) та потенціальної енергії електрона (2) рівняння Шредінгера (3) у межах РТС, а також зліва та справа, від неї має вигляд:

$$\begin{cases} \left( -\frac{\hbar^2}{2m_1} \frac{\partial^2}{\partial z^2} + U - E \right) \Psi(z) = 0, & z \in (-\infty, 0], \\ \left( -\frac{\hbar^2}{2m_0} \frac{\partial^2}{\partial z^2} - E - V \frac{z}{b} \right) \Psi(z) = 0, & \text{яма}, \\ \left( -\frac{\hbar^2}{2m_1} \frac{\partial^2}{\partial z^2} + U - E - V \frac{z}{b} \right) \Psi(z) = 0, & \text{бар'єри}, \\ \left( -\frac{\hbar^2}{2m_1} \frac{\partial^2}{\partial z^2} + U - E - V \right) \Psi(z) = 0, & z \in [b, \infty) \end{cases} \quad (4)$$

Розв'язки рівнянь (4) можна подати у такому вигляді:

$$\Psi(z) = \Psi^{(0)}(z)\theta(-z) + \sum_{p=1}^7 \Psi^{(p)}(z) [\theta(z-z_{p-1}) - \theta(z-z_p)] + \Psi^{(8)}(z)\theta(z-b), \quad (5)$$

де функції

$$\Psi^{(0)}(z) = A^{(0)} e^{\chi_0 z} + B^{(0)} e^{-\chi_0 z};$$

$$(\chi_0 = \hbar^{-1} \sqrt{2m_1(U-E)}) \quad (6)$$

$$\Psi^{(p)}(z) = A^{(p)} Ai(\xi_p(z)) + B^{(p)} Bi(\xi_p(z));$$

$$(p = 1, 2, \dots, 7) \quad (7)$$

$$\Psi^{(8)}(z) = A^{(8)} e^{\chi_1 z} + B^{(8)} e^{-\chi_1 z};$$

$$(\chi_1 = \hbar^{-1} \sqrt{2m_1(U-E-V)}) \quad (8)$$

є суперпозиціями точних лінійно незалежних

результатами.

### 1. Енергетичний спектр та хвильові функції електрона у багатошаровій ртс у постійному електричному полі

Розглядається чотирибар'єрна РТС з Ga<sub>x</sub>In<sub>1-x</sub>As ямами та Al<sub>x</sub>In<sub>1-x</sub>As – бар'єрами у постійному електричному полі напруженості  $F$ . Саме така РТС відіграла роль активної зони у каскаді ККЛ у експериментальній роботі [3]. З урахуванням незначної різниці величин постійних ґраток ям і бар'єрів РТС задача зводиться до вивчення електронних стаціонарних станів у моделі ефективних мас і прямокутних потенціалів.

Вибравши систему координат так, як показано на рис. 1, ефективну масу і потенціальну енергію електрона в закритій РТС можна записати у вигляді:

розв'язків рівнянь (4) у відповідних областях змінної  $z$ . Тут уведено позначення:

$$\varepsilon_p(z) = \begin{cases} + \left( \frac{2m_1 V b^2}{h^2} \right)^{1/3} \left( \frac{U-E}{V} - \frac{z}{b} \right), & p=1,3,5,7 \\ - \left( \frac{2m_0 V b^2}{h^2} \right)^{1/3} \left( \frac{E}{V} - \frac{z}{b} \right), & p=2,4,6. \end{cases} \quad (9)$$

$$\Psi^{(p)}(z_p) = \Psi^{(p+1)}(z_p); \quad \left. \frac{d\Psi^{(p)}(z)}{m(z)dz} \right|_{z=z_p-\varepsilon} = \left. \frac{d\Psi^{(p+1)}(z)}{m(z)dz} \right|_{z=z_p+\varepsilon}, \quad p=0 \div 8; (\varepsilon \rightarrow +0) \quad (10)$$

У моделі закритої РТС хвильові функції повинні прямувати до нуля при  $z \rightarrow \pm\infty$ , що дає  $B^{(0)} = A^{(8)} = 0$ . Тоді система рівнянь (10) приводить до дисперсійного рівняння, з якого однозначно визначається енергетичний спектр  $(E_n)$ , а також дозволяє знайти усі коефіцієнти  $A^{(p)}, B^{(p)}$  через один з них. Останній коефіцієнт знаходиться з умови нормування

$$\int_{-\infty}^{\infty} \Psi_n^*(z) \Psi_n(z) dz = 1, \quad (11)$$

що однозначно визначає хвильові функції  $\Psi_n(z)$  усіх стаціонарних станів електрона.

$$\varepsilon(z, \omega) = \varepsilon^0(\omega) \left[ \theta(-z) + \theta(z-b) + \sum_{p=1}^3 \left[ \theta(z-z_{2p-1}) - \theta(z-z_{2p}) \right] \right] + \varepsilon^1(\omega) \sum_{p=0}^3 \left[ \theta(z-z_{2p}) - \theta(z-z_{2p+1}) \right], \quad (12)$$

де  $\varepsilon^0(\omega) = \varepsilon^2(\omega) = \varepsilon^4(\omega) = \varepsilon^6(\omega) = \varepsilon^8(\omega)$ ,  $\varepsilon^1(\omega) = \varepsilon^3(\omega) = \varepsilon^5(\omega) = \varepsilon^7(\omega)$  – діелектричні проникливості матеріалів шарів-ям та шарів-бар'єрів РТС відповідно.

Оскільки РТС складається з потрійних напівпровідникових сполук  $A_x B_{1-x} C$ , то діелектрична проникливість  $p$ -го середовища наносистеми задовольняє узагальненому співвідношенню Лідейна-Сакса-Теллера

$$\varepsilon^{(p)}(\omega) = \varepsilon_{\infty}^{(p)} \frac{(\omega^2 - \omega_{Lp1}^2)(\omega^2 - \omega_{Lp2}^2)}{(\omega^2 - \omega_{Tp1}^2)(\omega^2 - \omega_{Tp2}^2)}, \quad p=0, \dots, 8, \quad (13)$$

де  $\varepsilon_{\infty}^{(p)}$  та  $\omega_{Lp1}, \omega_{Tp1}; \omega_{Lp2}, \omega_{Tp2}$  –

високочастотні діелектричні проникливості і частоти обмежених та інтерфейсних фононів масивних кристалів типу АС та ВС відповідно.

У моделі діелектричного континууму [10, 11] в полярних кристалах коливання решітки, що пов'язані

$A_i(\xi_p(z)), B_i(\xi_p(z))$  - функції Ейрі.

На всіх межах РТС виконуються умови неперервності хвильових функцій і потоків густини ймовірностей:

## II. Взаємодія електронів з обмеженими оптичними фононами у багат шаровій РТС

Розглядається закрыта РТС з фізичними та геометричними параметрами, що відповідають експериментальній роботі [3]. Вісь Oz вибирається у напрямку перпендикулярному до площин наноплівки РТС.

Діелектрична проникливість РТС має вигляд:

з оптичними фононами, характеризуються величиною відносного зміщення  $u(\vec{r}, t)$ , яке є результатом дії макроскопічних локального електричного поля  $E_{loc}(\vec{r}, z)$  і поля поляризації  $P(\vec{r}, z)$ . Для того, щоб отримати спектр, вектор поляризації та потенціал поляризації поля обмежених фононів записується рівняння руху для вектора відносного зміщення  $u(\vec{r}, z)$ , де  $\vec{r} = x\vec{n}_x + y\vec{n}_y$ . Для трикомпонентних напівпровідників рівняння для змішень  $u_1(\vec{r}, z), u_2(\vec{r}, z)$  мають вигляд [9, 10]:

$$\mu_{(2)} \frac{d^2 \tilde{u}_{(2)}(\vec{r}, t)}{dt^2} = -\mu_{(2)} \omega_{T(2)}^2 \tilde{u}_{(2)}(\vec{r}, t) + e_{(2)} \vec{E}_{loc}(\vec{r}, t) \quad (14)$$

де  $\mu_{(2)}$  - приведена ефективна маса для кожної з дипольних пар  $\vec{AN}$  і  $\vec{BC}$  відповідно;  $e_1, e_2$  - ефективні заряди.

Фононний спектр і потенціал поляризації

системи згідно з моделлю діелектричного континууму визначається матеріальним рівнянням і двома рівняннями Максвелла

$$\begin{cases} \vec{D} = \varepsilon(z, \omega) \vec{E} = \vec{E} + 4\pi \vec{P}, \\ \vec{E} = -\vec{\nabla} \Phi, \\ \vec{\nabla} \vec{D} = 0. \end{cases} \quad (15)$$

де  $\vec{D}$  - вектор індукції електричного поля,  $\vec{E}$  - вектор напруженості електричного поля,  $\vec{P}$  - вектор поляризації,  $\Phi$  - потенціал поля поляризації.

Напруженість локального поля  $\vec{E}_{loc}$  пов'язана з напруженістю середнього поля  $\vec{E}$  і вектором поляризації  $\vec{P}$  співвідношенням:

$$\vec{E}_{loc} = \vec{E} + 4\pi \vec{P} \quad (16)$$

Зв'язок вектора поляризації  $\vec{P}$  з векторами  $\vec{u}$  та  $\vec{E}_{loc}$  для дипольних пар  $\vec{AC}$  і  $\vec{BC}$  має вигляд

$$\vec{P}(r, z) = \varepsilon_0(\varepsilon_x - 1) \vec{E}_{loc}(r, z) + (1-x)e_1 \vec{u}_1(r, z) + x e_2 \vec{u}_2(r, z) \quad (17)$$

З рівнянь Максвелла для середовищ (15) отримується рівняння:

$$\varepsilon(\omega) \Delta \Phi(\vec{r}, z) = 0, \quad (18)$$

розв'язки якого визначають спектр частот оптичних фононів наноструктури. Як видно з (18), існують два типи розв'язків:

а) якщо

$$\varepsilon^p(\omega) = 0, \quad \Delta \Phi_p(\vec{r}, z) \neq 0, \quad (p=0, \dots, 8), \quad (19)$$

то отримується спектр частот обмежених оптичних фононів:

б) якщо

$$\varepsilon^p(\omega) \neq 0, \quad \Delta \Phi_p(\vec{r}, z) = 0, \quad (p=0, \dots, 8), \quad (20)$$

то отримується спектр частот інтерфейсних оптичних фононів наноструктури.

Враховуючи умови (19) та співвідношення (13)

$$\Phi_L(\vec{r}, 0 \leq z \leq b) = \sum_{\vec{q}} \frac{e^{i\vec{q}\vec{r}}}{\sqrt{L^2}} \phi_L(\vec{q}, z) = \quad (27)$$

$$= \sum_{q_p} \sum_{\vec{q}} \sum_{p=1}^7 \frac{e^{i\vec{q}\vec{r}}}{\sqrt{L^2}} \left[ A_p(q) \cos(q_p z) + B_p(q) \sin(q_p z) \right] \left[ \theta(z-z_{p-1}) - \theta(z-z_p) \right],$$

де  $L^2$  - площа основної області в площині xOy,  $\vec{q} = q_{||} \vec{n}_x + q_{\perp} \vec{n}_y$  - двовимірний хвильовий вектор у площині xOy,  $\vec{n}_x$  та  $\vec{n}_y$  - одиничні вектори.

Для напівобмежених фононів потенціал поля поляризації записується у вигляді:

$$\Phi_L(\vec{r}, z \leq 0) = \sum_{q_0} \sum_{\vec{q}} \frac{e^{i\vec{q}\vec{r}}}{\sqrt{L^2}} B_0(\vec{q}) \sin(q_0 z), \quad (28)$$

отримуємо, що енергії обмежених фононів РТС збігаються з відповідними енергіями оптичних фононів у масивних кристалах.

$$\Omega_{LP} \left\{ \frac{AC}{BC} \right\} = \Omega_{LP} \frac{1}{2} \quad (21)$$

Для знаходження потенціалу поляризації обмежених фононів  $\Phi_L(\vec{r}, z)$  використовується матеріальне рівняння (15) та умова  $\varepsilon_p(\omega) = 0$ , що дає зв'язок вектора поляризації  $\vec{P}_L$  з напруженістю середнього та локального полів:

$$\vec{E} = -4\pi \vec{P}_L \quad (22)$$

$$\vec{E}_{loc} = -\frac{8\pi}{3} \vec{P}_L \quad (23)$$

У результаті отримується вираз для вектора поляризації:

$$\vec{P}_L = \frac{(1-x)e_1 \vec{u}_1(r, z) + x e_2 \vec{u}_2(r, z)}{1 + 8\pi \varepsilon_0 (\varepsilon_x - 1) / 3} \quad (24)$$

та рівняння для потенціалу поля поляризації обмежених фононів:

$$\nabla \Phi_L(\vec{r}, z) = \frac{4\pi((1-x)e_1 \vec{u}_1(r, z) + x e_2 \vec{u}_2(r, z))}{1 + 8\pi \varepsilon_0 (\varepsilon_x - 1) / 3} \quad (25)$$

Потенціал  $\Phi_L(\vec{r}, z)$ , з фізичних міркувань повинен зникати на усіх межах РТС:

$$\Phi_{LP}(\vec{r}, z) \Big|_{z=z_p} = 0, \quad p=0, 1, \dots, 8, \quad (26)$$

З урахуванням симетрії наносистеми електростатичний потенціал поля поляризації обмежених оптичних фононів  $\Phi_L(\vec{r}, z)$  всередині РТС ( $0 \leq z \leq b$ ) можна записати використовуючи двовимірне перетворення Фур'є:

$$\Phi_L(\vec{r}, z \geq b) = \sum_{q_8} \sum_{\vec{q}} \frac{e^{i\vec{q}\vec{r}}}{\sqrt{L^2}} B_8(\vec{q}) \sin(q_8(z-b)), \quad (29)$$

З використанням умови (25) отримується співвідношення між коефіцієнтами  $A_p(q)$  і  $B_p(q)$ :

$$B_p(q) = -A_p(q) \text{ctg}(q_p z_p), \quad (30)$$

де:

$$q_p = m\pi / d_p, \quad m=1, 2, \dots \quad (31)$$

$$d_p = z_p - z_{p-1} \quad (32)$$

де  $d_p$  - товщина  $p$ -го шару РТС.

(27) набуває остаточного вигляду:

Тепер потенціал поляризації обмежених фононів

$$\Phi_L(\vec{r}, z) = -\sum_m \sum_q \sum_{p=1}^7 \frac{e^{i\vec{q}\vec{r}}}{\sqrt{L^2}} C_p(\vec{q}) \sin[m\pi(z-z_{p-1})/d_p] [\theta(z-z_{p-1}) - \theta(z-z_p)], \quad C_p(\vec{q}) = \frac{A_p(\vec{q})}{\sin(qz_p)} \quad (33)$$

Для напівобмежених фононів потенціали поляризації є такими

$$\Phi_L(\vec{r}, z \leq 0) = -\sum_m \sum_q \frac{e^{i\vec{q}\vec{r}}}{\sqrt{L^2}} B_0(\vec{q}) \sin(\pi mz/L), \quad (34)$$

$$\Phi_L(\vec{r}, z \geq b) = -\sum_m \sum_q \frac{e^{i\vec{q}\vec{r}}}{\sqrt{L^2}} B_8(\vec{q}) \sin(\pi m(z-b)/L) \quad (35)$$

Для нормалізації потенціалів поляризації використовується перетворення Фур'є величин:

$$\hat{u}(\vec{r}, z) = \sum_q \hat{u}(\vec{q}, z) e^{i\vec{q}\vec{r}}, \quad \hat{E}_{loc}(\vec{r}, z) = \sum_q \hat{E}_{loc}(\vec{q}, z) e^{i\vec{q}\vec{r}},$$

$$\hat{P}(\vec{r}, z) = \sum_q \hat{P}(\vec{q}, z) e^{i\vec{q}\vec{r}}, \quad (36)$$

з урахуванням співвідношення

$$(e_1^*)^2 = \frac{\rho_1 \varepsilon_0 \varepsilon_\infty (\omega_{LO1}^2 - \omega_{TO1}^2)(\omega_{LO2}^2 - \omega_{TO1}^2)}{(1-x)(\omega_{TO2}^2 - \omega_{TO1}^2)}; \quad (e_2^*)^2 = \frac{\rho_2 \varepsilon_0 \varepsilon_\infty (\omega_{LO1}^2 - \omega_{TO2}^2)(\omega_{LO2}^2 - \omega_{TO2}^2)}{(1-x)(\omega_{TO1}^2 - \omega_{TO2}^2)}, \quad (41)$$

що з урахуванням рівнянь (37) дає:

$$(1-x) \left| \sqrt{\rho_1} u_1(q, z) \right|^2 + x \left| \sqrt{\rho_2} u_2(q, z) \right|^2 = \frac{\varepsilon_0}{2\omega} \frac{d\varepsilon(\omega)}{d\omega} \left| E_{loc}(q, z) \right|^2, \quad (42)$$

де

$$\frac{d\varepsilon(\omega)}{d\omega} = 2\omega \varepsilon_\infty \left[ \frac{(\omega_{LO1}^2 - \omega_{TO1}^2)(\omega_{LO2}^2 - \omega_{TO1}^2)}{(\omega_{TO2}^2 - \omega_{TO1}^2)(\omega^2 - \omega_{TO1}^2)^2} - \frac{(\omega_{LO1}^2 - \omega_{TO2}^2)(\omega_{LO2}^2 - \omega_{TO2}^2)}{(\omega_{TO2}^2 - \omega_{TO1}^2)(\omega^2 - \omega_{TO2}^2)^2} \right]. \quad (43)$$

Виконавши умову нормування потенціалу поляризації обмежених фононів отримаємо гамільтоніан взаємодії електронів з обмеженими і напівобмеженими фононами у зображенні вторинного квантування за фононними змінними та в координатному за електронними змінними

$$\hat{H}_{e-L} = -e\Phi_L(\vec{r}, z) = -\sum_q \phi_L(\vec{q}, z) e^{i\vec{q}\vec{r}} (b_q + b_{-q}^+) =$$

$$= \left( \frac{\hbar e^2}{\varepsilon_0 L^2} \right)^{1/2} \sum_m \sum_q \left\{ \frac{d\varepsilon^{(0)}(\omega)}{d\omega} \left[ \bar{q}^2 + \left( \frac{m\pi}{L} \right)^2 \right] \right\}^{-1/2} 2 \sin[m\pi z/L] e^{i\vec{q}\vec{r}} \theta(-z) (b_q + b_{-q}^+) +$$

$$+ \left( \frac{\hbar e^2}{\varepsilon_0 L^2} \right)^{1/2} \sum_m \sum_q \left\{ \frac{d\varepsilon^{(0)}(\omega)}{d\omega} \left[ \bar{q}^2 + \left( \frac{m\pi}{L} \right)^2 \right] \right\}^{-1/2} 2 \sin[m\pi(z-b)/L] e^{i\vec{q}\vec{r}} \theta(z-b) (b_q + b_{-q}^+) + \left( \frac{\hbar e^2}{\varepsilon_0 L^2} \right)^{1/2} \times$$

$$\times \sum_m \sum_q \sum_{p=1}^7 \left\{ \frac{d_p}{2} \frac{d\varepsilon^{(p)}(\omega)}{d\omega} \left[ \bar{q}^2 + \left( \frac{m\pi}{d_p} \right)^2 \right] \right\}^{-1/2} \sin[m\pi(z-z_p)/d_p] e^{i\vec{q}\vec{r}} [\theta(z-z_{p-1}) - \theta(z-z_p)] (b_q + b_{-q}^+)$$

$$\rho_{1(2)} (\omega_{T1(2)}^2 - \omega^2) \bar{u}_{1(2)}(\vec{q}, z) = e_{1(2)}^* \bar{E}_{loc}(\vec{q}, z), \quad (37)$$

де  $\rho_1, \rho_2$  та  $e_1^*, e_2^*$  - ефективні густини приведеної маси та заряду іонів відповідно, використовуючи зв'язок:

$$\bar{D}(\vec{q}, z) = \varepsilon_0 \varepsilon(\omega) \bar{E}_{loc}(\vec{q}, z) = \varepsilon_0 \bar{E}_{loc}(\vec{q}, z) + \bar{P}(\vec{q}, z) \quad (38)$$

та вираз для вектора поляризації

$$\bar{P}(\vec{q}, z) = \varepsilon_0 (\varepsilon_\infty - 1) \bar{E}_{loc}(\vec{q}, z) + (1-x) e_1^* \bar{u}_1(\vec{q}, z) + x e_2^* \bar{u}_2(\vec{q}, z) \quad (39)$$

отримаємо рівність

$$\varepsilon_0 (\varepsilon(\omega) - \varepsilon_\infty) \bar{E}_{loc}(\vec{q}, z) = (1-x) e_1^* \bar{u}_1(\vec{q}, z) + x e_2^* \bar{u}_2(\vec{q}, z) \quad (40)$$

Підставляючи тепер співвідношення (37), (13) в (40) отримуємо:

де  $b_q, b_{-q}^+$  - фононні оператори знищення та народження.

Здійснивши далі перехід до зображення електронних чисел заповнення у електронному гамільтоніані та в гамільтоніані  $H_{e-L}$  (44), отримується [11] Фур'є-образ електронної функції Гріна  $n^{ee}$  стану

при  $T = 0 K$  у вигляді

$$G_n(\omega) = (\omega - E_n - M_n(\omega))^{-1}, \quad (45)$$

У наближенні слабкого зв'язку масовий оператор  $M_n(\omega)$  має вигляд [11]:

$$M_n(\omega) = M_n^L(\omega) = \sum_{p=0}^8 \sum_m \sum_q \sum_{n=1}^N \left\{ \frac{|F_{p,m,n}^L(\vec{q})|^2}{\omega - E_n - \Omega_{L_{0,1}}} + \frac{|F_{p,m,n}^L(\vec{q})|^2}{\omega - E_n - \Omega_{L_{0,2}}} + \frac{|F_{p,m,n}^L(\vec{q})|^2}{\omega - E_n - \Omega_{L_{1,1}}} + \frac{|F_{p,m,n}^L(\vec{q})|^2}{\omega - E_n - \Omega_{L_{1,2}}} \right\} \quad (46)$$

та містить доданки, що описують вклад у перенормування  $n$ -го енергетичного рівня від взаємодії електрона з обмеженими та напівобмеженими фононами через усі стани дискретного спектру.  $N$  - максимальне значення номера енергетичного рівня, який ще знаходиться у дискретній частині спектру.  $\Omega = \Omega_{L_s}$ , ( $s = 0, 1, 2, 3$ ) - енергії обмежених оптичних фононів, що визначаються згідно з (21).

Функції зв'язку обмежених фононів у (46) визначаються виразами:

$$F_{p,m,n}^L(\vec{q}) = \left( \frac{\hbar e^2}{\varepsilon_0 L^2} \right)^{1/2} \left\{ \frac{d_p}{2} \frac{d\varepsilon^{(p)}(\omega)}{d\omega} \left[ \bar{q}^2 + \left( \frac{m\pi}{d_p} \right)^2 \right] \right\}^{-1/2} \int_{z_p}^{z_{p+1}} \Psi^{(p)*}(E_n, z) \sin[m\pi(z-z_p)/d_p] \Psi^{(p)}(E_n, z) dz, \quad (47)$$

де  $\Psi_n(E_n, z)$  - хвильові функції (5) електрона у закритій РТС.

Функції зв'язку напівобмежених фононів наступні:

$$F_{0,m,n}^L(\vec{q}) = \left( \frac{4\hbar e^2}{\varepsilon_0 L^2} \right)^{1/2} \left\{ \frac{d_p}{2} \frac{d\varepsilon^{(0)}(\omega)}{d\omega} \left[ \bar{q}^2 + \left( \frac{m\pi}{d_p} \right)^2 \right] \right\}^{-1/2} \int_{-\infty}^0 \Psi^{(0)*}(E_n, z) \sin[m\pi z/L] \Psi^{(0)}(E_n, z) dz, \quad (48)$$

$$F_{8,m,n}^L(\vec{q}) = \left( \frac{4\hbar e^2}{\varepsilon_0 L^2} \right)^{1/2} \left\{ \frac{d_p}{2} \frac{d\varepsilon^{(0)}(\omega)}{d\omega} \left[ \bar{q}^2 + \left( \frac{m\pi}{d_p} \right)^2 \right] \right\}^{-1/2} \int_b^\infty \Psi^{(8)*}(E_n, z) \sin[m\pi(z-b)/L] \Psi^{(8)}(E_n, z) dz \quad (49)$$

Тепер повний парціальний зсув  $n$ -го енергетичного рівня подається у вигляді суми

$$\Delta_n^L = \Delta_n^L \text{ Confined} + \Delta_n^L \text{ Half-space}, \quad (50)$$

де  $\Delta_n^L \text{ Confined}, \Delta_n^L \text{ Half-space}$  - зсуви зумовлені взаємодією електрона з обмеженими і напівобмеженими фононами РТС відповідно.

### III. Результати числових розрахунків

Числові розрахунки електронного та фононних спектрів виконувались на прикладі РТС з Ga0.47In0.53As - ямами та Al0.48In0.52As - бар'єрами з відомими фізичними параметрами

( $U = 516$  меВ,  $F = 68$  кВ/см,  $m_0 = 0.047 m_e$ ;  $m_1 = 0.089 m_e$ ). Ширини бар'єрів ( $\Delta p$ ) (5.0; 1.5; 2.2; 3.0) і ям (bp) (0.9; 4.7; 4.0), вказані у нанометрах, розташовані зліва направо по РТС (рис. 1), взяті такими ж, як і в експериментальній роботі [3], де досліджувана РТС слугувала активною зоною окремого каскаду ККЛ.

Таблиця 1

	$\Omega_{L_{p,1}}$ (меВ)	$\Omega_{L_{p,2}}$ (меВ)	$\Omega_{T_{p,1}}$ (меВ)	$\Omega_{T_{p,2}}$ (меВ)	$\varepsilon_\infty$
GaInAs ( $p = 0$ )	33,69	29,43	31,57	28,03	11,64
AlInAs ( $p = 1$ )	29,79	48,09	27,18	44,63	10,31

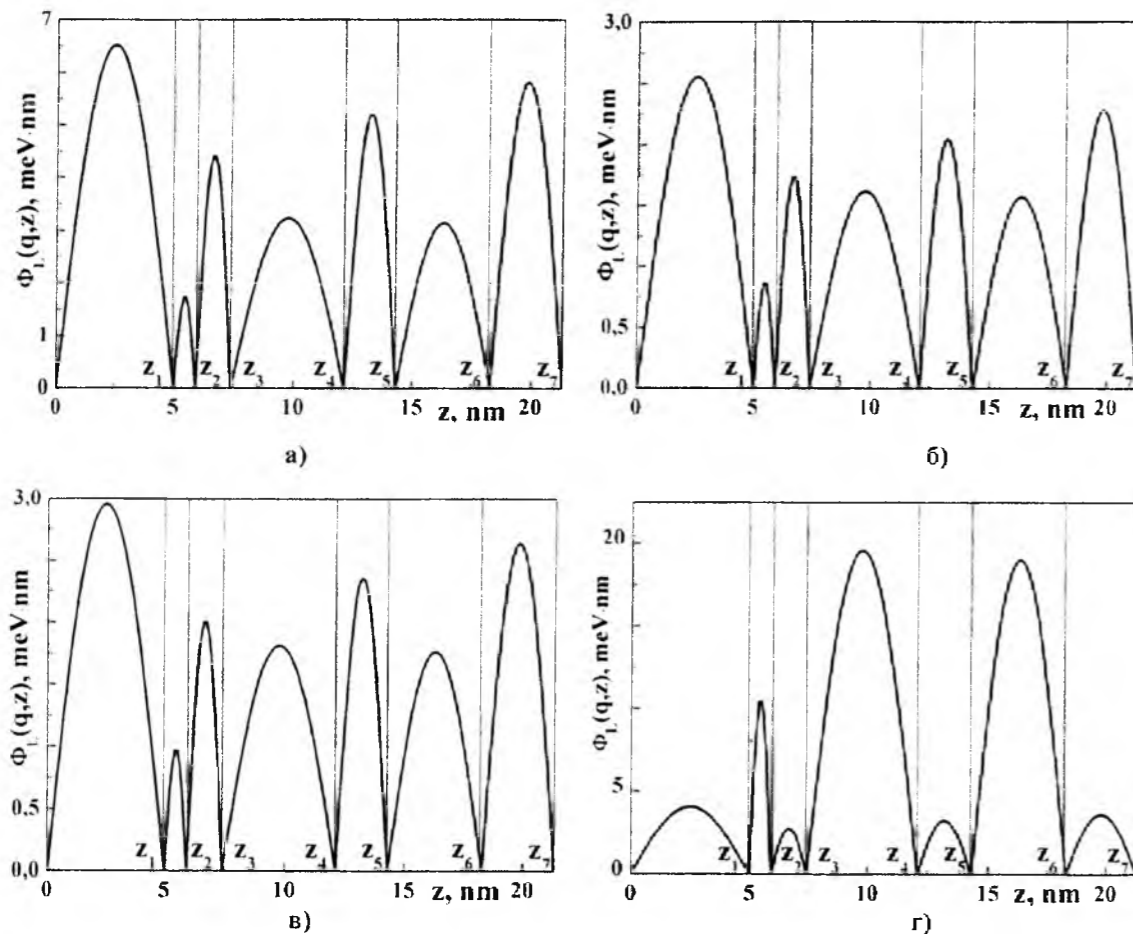


Рис. 2. Нормовані потенціали поляризації обмежених фононів, як функції  $z$  при  $m=1$ ;  $q=0,1\pi/a$  ( $a=0,581$  nm);  $\Omega=\Omega_{L_{0,1}}$  (а);  $\Omega=\Omega_{L_{0,2}}$  (б);  $\Omega=\Omega_{L_{1,1}}$  (в);  $\Omega=\Omega_{L_{1,2}}$  (г).

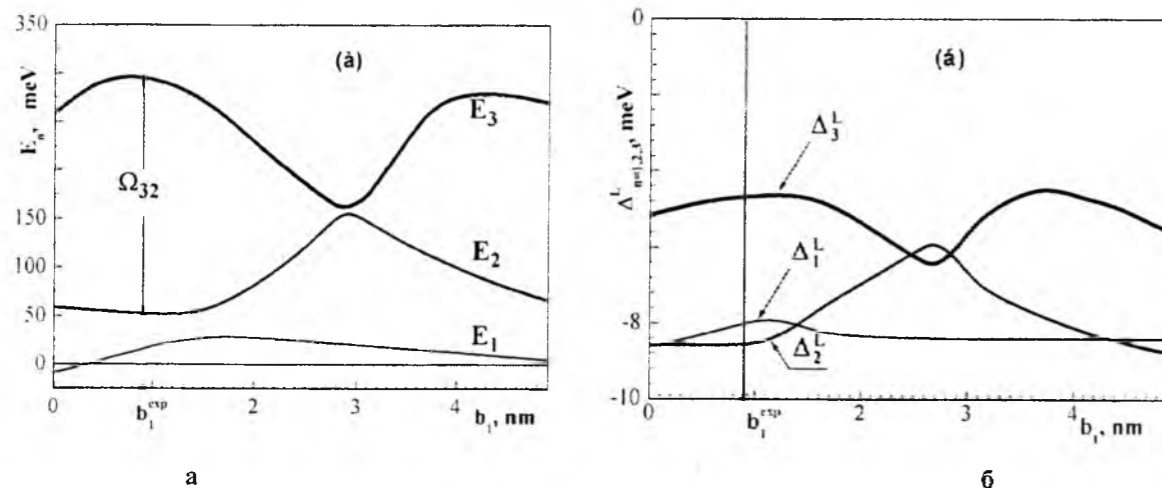


Рис. 3. Еволюція енергетичного спектру електрона (а) та парціальних зміщень, викликаних взаємодією з обмеженими фононами (б), у залежності від ширини ( $b_1$ ) вхідної ями багат шарової РТС.

Розрахунки спектру та потенціалів поляризації обмежених оптичних фононів виконувались з використанням фізичних параметрів напівпровідників, приведених у табл. 1.

На рис. 2.а, б, в, г наведено розраховані нормовані потенціали поляризації обмежених фононів, як функції координати  $z$  при  $m=1$ ,

$q=0,1\pi/a$  та при різних фіксованих значеннях енергії  $\Omega=\Omega_{L_{0,1}}$  (а);  $\Omega=\Omega_{L_{0,2}}$  (б);  $\Omega=\Omega_{L_{1,1}}$  (в);  $\Omega=\Omega_{L_{1,2}}$  (г). З рис. 2 видно, що всі залежності  $\Phi_p(q,z)$  мають якісно схожий характер

зі зміною  $z$ . Вони досягають максимальних значень в точках  $z_{p-1}+(z_p-z_{p-1})/2=z_{p-1}+d_p/2$ , тобто посередині кожного шару РТС, та неперервно прямують до нуля при наближенні  $z$  до гетеро меж системи  $z_p$ .

На рис. 3.а приведені результати розрахунків перших трьох енергетичних рівнів  $E_n$  електрона у залежності від положення ( $b_1$ ) внутрішнього двобар'єрного елемента між двома зовнішніми бар'єрами чотирибар'єрної РТС при фіксованих розмірах усіх інших елементів наносистеми. На цьому ж рисунку вказано положення  $b_1^{exp}$ , яке відповідає геометричному дизайну активної зони окремого каскаду експериментально реалізованого каскаду ККЛ [3].

Оскільки знайдені потенціали поляризації обмежених та напівобмежених фононів визначають перенормований енергетичний спектр електрона, то на їх основі виконувався розрахунок сумарного парціального зсуву  $\Delta_n^L$   $n$ -го енергетичного рівня електрона викликаного взаємодією електрона з фононами. Результати відповідних розрахунків (при  $n=1, 2, 3$ ) у залежності від ширини ( $b_1$ ) вхідної ями багат шарової РТС приведено на рис. 3.б. З отриманих залежностей видно, що поведінка  $\Delta_1^L$ ,  $\Delta_2^L$ ,  $\Delta_3^L$  від  $b_1$  різна, однак залежності  $\Delta_n^L$  якісно подібні до відповідних залежностей  $E_n$  від  $b_1$  (рис. 3.а). Це зумовлює лінійне зміщення всіх трьох енергетичних рівнів  $E_n$  у низько енергетичну область.

Теоретично розраховане значення енергії

- [1] C. Sirtori, P. Kruck, S. Barbieri, Appl. Phys. Lett. 75(25), 3911 (2004).
- [2] F. R. Giorgetta, E. Baumann, R. Theron, Appl. Phys. Lett. 92(12), 121101 (2008).
- [3] G. Gmachl, F. Capasso, D. L. Sivco, A. Y. Cho, Rep. Prog. Phys. 64(11), 1533 (2001).  
M. V. Tkach, Ju. O. Seti, I. V. Boyko, O. M. Voitsekhivska, Condensed Matter Physics 16(3), 33701 (2013).
- [4] S. Yu, M. A Strosio, G. J. Iafrate, J. P. Sun, G. I. Haddad, J. Appl. Phys. 82(7), 3363 (1997).
- [5] B. H. Wu, J. C Kao, C. Q. Xia, H. C. Liu, Eur. Phys. J. B. 33(2), 00135 (2003).
- [6] J. G. Zhu, S. L Ban, Liu, Eur. Phys. J. B. 85(9), 20981 (2012).
- [7] B. S. Williams, Q. Hu, J. Appl. Phys. 90(11), 3363 (2001).
- [8] X. Gao, D. Botez, I. Knezevic, J. Appl. Phys. 103(7), 073101 (2008).
- [9] N. Mori, T. Ando, Phys. Rev. B. 40(9), 6175 (1989).
- [10] М.В. Ткач. Квазічастинки у наногетеросистемах. Квантові точки та дроти (Рута, Чернівці, 2003).

лазерного випромінювання  $\Omega_{32} = E_3 - E_2 = 236$  меВ при експериментально реалізованих геометричних параметрах РТС відрізняється від експериментально отриманого  $\Omega_{32}^{exp} = 238,8$  меВ на 2%, а різниця енергій  $E_2 - E_1 = 33,6$  меВ добре корелює з величиною енергії обмежених фононів.

## Висновки

У роботі розвинена теорія хвильових функцій та дискретного енергетичного спектру електрона в багат шаровій закритій РТС, як моделі активної зони ККЛ. У моделі діелектричного континууму розвинена теорія спектру обмежених та напівобмежених оптичних фононів досліджуваної РТС.

На основі аналітично розрахованих потенціалів поляризації обмежених та напівобмежених фононів досліджено зсув енергетичного електронного спектра, викликаний взаємодією електрона з цими фононами. Показано, що врахування взаємодії електрона з обмеженими та напівобмеженими оптичними фононами дає таке значення енергії лазерного випромінювання, яке відрізняється від експериментального менше ніж на 2%.

**Ткач М.В.** — доктор фізико-математичних наук, професор, завідувач кафедри теоретичної фізики;  
**Сеті Ю.О.** — доктор фізико-математичних наук, доцент, доцент кафедри теоретичної фізики;  
**Бойко І.В.** — кандидат фізико-математичних наук;  
**Гринишин Ю.Б.** — аспірант кафедри теоретичної фізики;

M.V. Tkach, Ju.O. Seti, I. Boyko, Ju.B. Grynshyn

**Interaction of Electrons with Confined Phonons in Multilayer Resonant Tunneling Structure***Chernivsi National University, Chernivsi, Kotsubynsky str., 2, 58012, e-mail: ktf@chnu.edu.ua*

The theory of electron stationary spectrum and wave functions in plane multilayer resonant tunneling structure placed into the electric field is developed using the model of the active band of the quantum cascade laser. For the same nanostructure the theory of confined optical phonons spectra is established within the dielectric continuum model.

Using the obtained electron wave functions and phonon polarizational potentials the theory of electron – confined phonons interaction in multilayer nanostructure is developed. The Hamiltonian of this interaction is obtained in the representation of second quantization. The calculations of the electron and the phonon spectra and potential of polarization of confined phonons are performed for the experimental resonant tunneling structure. The partial shifts are calculated for the electron spectrum renormalized by the interaction with confined phonons. The obtained results are in good correlation with the experimental data.

**Keywords:** quantum cascade laser, resonant tunneling structure, confined phonons, electron-phonon interaction.

PACS numbers: 68.65.Hb, 68.65.La, 79.60.Jv.

ISSN 1729-4428

В.І. Гуцул, О.М. Маханець, А.І. Кучак

**Енергетичний спектр оптичних фононів у плоскій багат шаровій резонансно-тунельній наноструктурі***Чернівецький національний університет імені Ю. Федьковича, 58012 вул. Коцюбинського, 2, Чернівці, Україна, e-mail: ktf@chnu.edu.ua*

У роботі у рамках моделі діелектричного континууму виконано розрахунок енергетичного спектра обмежених та інтерфейсних оптичних фононів у плоскій багат шаровій резонансно-тунельній наноструктурі на основі гетеропереходів GaAs/AlAs. Показано, що енергії обмежених оптичних фононів у даній напівпровідниковій наногетеросистемі співпадають з енергіями повздовжніх поляризаційних коливань в окремих масивних кристалах, з яких утворена відповідна наносистема. Досліджені залежності енергій інтерфейсних оптичних фононів від їх квазіімпульсу та геометричних розмірів шарів GaAs та AlAs.

**Ключові слова:** оптичні фонони, резонансно-тунельна наноструктура, потенціал поляризації, напівплівка, модель діелектричного континууму.

*Стаття поступила до редакції 05.11.2013; прийнята до друку 15.12.2013.***Вступ**

Визначні перспективи використання багатоманітних наноструктур у різних галузях науки і техніки спонукають багатьох дослідників до всебічного вивчення їх властивостей. Плоскі наноструктури (наоплівки), квантові точки та квантові дроти, а також їх комбінації можуть бути використані в якості елементної бази для різноманітних напівпровідникових приладів. Так, наприклад, на основі багат шарових наоплівок GaAs/AlAs створені квантові каскадні лазери [1-3], які мають слабку температурну залежність своїх характеристик, чого не вдається досягнути для лазерів на базі масивних напівпровідникових кристалів. Подальший прогрес у цій області [4-7] показав можливість розширення спектрального діапазону таких квантових каскадних лазерів. Тому теоретичні та експериментальні дослідження енергетичних спектрів різноманітних квазічастинок у багат шарових наоплівках є важливими з точки зору розуміння фізичних процесів у подібних системах.

У даній роботі виконано дослідження енергетичного спектра та потенціалів полів поляризації обмежених та інтерфейсних оптичних фононів у багат шаровій наоплівці на основі гетеропереходів між напівпровідниками GaAs та AlAs. Така резонансно-тунельна наноструктура реалізується в якості інжектора у квантових каскадних лазерах [4]. Доцільність такого

дослідження пояснюється тим, що взаємодія електронів із відповідними фононами приводить до перенормування енергетичного спектра квазічастинок, що, в свою чергу, впливає на спектральні характеристики наноструктури.

**1. Теорія енергетичного спектра оптичних фононів**

Розглянемо багат шарову наоплівку на основі гетеропереходів між напівпровідниками GaAs (середовище 0) та AlAs (середовище 1) (рис. 1). Вісь  $z$  вибираємо у напрямку перпендикулярному до площин гетеропереходів наносистеми, при цьому розміри вздовж осі  $z$  однакові для всіх п'яти шарів GaAs –  $a$  та для всіх чотирьох шарів AlAs –  $b$ .

Діелектрична проникність  $i$ -того середовища вважається відомою і такою, що задовольняє співвідношенню

$$\varepsilon_i(\omega) = \varepsilon_{i\infty} \frac{\omega^2 - \omega_{iL}^2}{\omega^2 - \omega_{iT}^2} \quad (i=0,1), \quad (1)$$

де  $\varepsilon_{i\infty}$  – високочастотна діелектрична проникність,

$\omega_{iL}$  та  $\omega_{iT}$  – частоти повздовжніх та поперечних фононів у відповідних масивних напівпровідникових кристалах.



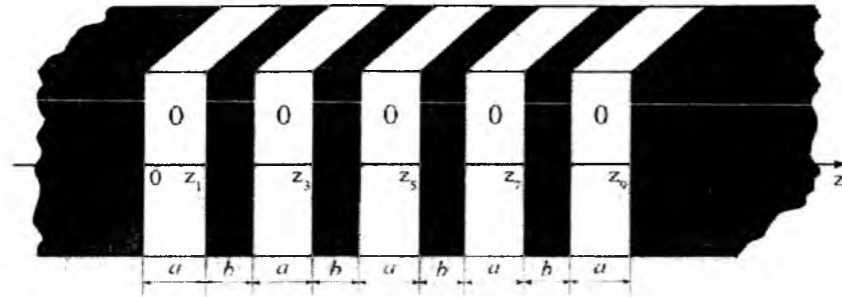


Рис. 1. Геометрична схема наногетеросистеми.

Згідно моделі діелектричного континууму [8] потенціал поля поляризації та енергетичний спектр оптичних фононів наносистеми визначається з рівнянь Максвелла для середовищ

$$\begin{cases} \vec{D} = \epsilon(\vec{r}, \omega) \vec{E}, \\ \vec{E} = -\nabla\Phi, \\ \nabla \cdot \vec{D} = 0, \end{cases} \quad (2)$$

де  $\vec{D}$  – вектор індукції електричного поля,  $\vec{E}$  –

вектор напруженості електричного поля,  $\Phi$  – потенціал поля поляризації,  $\epsilon(\vec{r}, \omega)$  – діелектрична проникність, що має наступну залежність від координат:

$$\epsilon(\vec{r}, \omega) = \begin{cases} \epsilon_0(\omega), & z \in [z_0, z_1] \cup [z_2, z_3] \cup [z_4, z_5] \cup [z_6, z_7] \cup [z_8, z_9], \\ \epsilon_1(\omega), & z \in (-\infty, z_0] \cup [z_1, z_2] \cup [z_3, z_4] \cup [z_5, z_6] \cup [z_7, z_8] \cup [z_9, +\infty). \end{cases} \quad (3)$$

де  $z_0 = 0$ . З (2) одержується рівняння:

$$\epsilon_i(\omega) \Delta\Phi(\vec{r}) = 0, \quad (i=0,1), \quad (4)$$

розв'язки якого визначають спектр частот фононів наногетеросистеми. Як видно із (4) існують два типи розв'язків:

а) якщо

$$\epsilon_i(\omega) = 0, \quad \Delta\Phi(\vec{r}) \neq 0, (i=0,1), \quad (5)$$

то отримується спектр частот обмежених оптичних фононів:

б) якщо

$$\epsilon_i(\omega) \neq 0, \quad \Delta\Phi(\vec{r}) = 0, (i=0,1), \quad (6)$$

то отримується спектр частот інтерфейсних оптичних фононів наногетероструктури.

**А. Обмежені оптичні фонони.**

Умова (5) еквівалентна системі рівнянь

$$\begin{cases} \epsilon_0(\omega) = \epsilon_{0\infty} \frac{\omega^2 - \omega_{0L}^2}{\omega^2 - \omega_{0T}^2} = 0, \\ \epsilon_1(\omega) = \epsilon_{1\infty} \frac{\omega^2 - \omega_{1L}^2}{\omega^2 - \omega_{1T}^2} = 0. \end{cases} \quad (7)$$

$$\Phi_{Ln}(\vec{r}) = \Phi_{Ln}(x, y, z) = \sum_{k_x, k_y, k_n} A_n e^{i(k_x x + k_y y)} \sin k_n z \quad (11)$$

З формул (7) видно, що частоти  $\omega_i$  обмежених оптичних фононів наносистеми збігаються з відповідними частотами  $\omega_{iL}$  поздовжніх оптичних фононів у масивних кристалах, а отже, енергії обмежених фононів є наступними

$$\Omega_{iL} = \hbar\omega_{iL} \quad (i=0,1). \quad (8)$$

Зважаючи на симетрію наногетеросистеми, потенціал поляризації обмежених оптичних фононів можна подати у вигляді:

$$\Phi_L(\vec{r}) = \sum_{n=0}^{10} \Phi_{Ln}(\vec{r}) \sigma(z - z_n), \quad (9)$$

де

$$\sigma(z - z_n) = \begin{cases} 1, & z_{n-1} \leq z \leq z_n, \\ 0, & \text{інша область.} \end{cases} \quad (10)$$

тут  $z_{-1} = -\infty, z_{10} = +\infty$ . При цьому величини

$\Phi_{Ln}(\vec{r})$  визначаються так:

Вираз (11) – це розклад потенціалу  $\Phi_{Ln}(\vec{r})$  за повною ортонормованою системою функцій. При цьому коефіцієнти розкладу  $A_n$  і повздовжній  $k_n$  квазіімпульси обмежених оптичних фононів визначаються з умов рівності нулю потенціалу поляризації на гетерограницях наносистеми:

$$\Phi_L(\vec{r})|_{z=z_n} = 0, \quad n = 0, 1, \dots, 9. \quad (12)$$

та з умов ортонормованості повної системи функцій за якими відбувається розклад в (11).

**Б. Інтерфейсні оптичні фонони.**

З умови (6) отримуємо рівняння для потенціалу поляризації інтерфейсних оптичних фононів, яке запишемо у вигляді

$$\Delta\Phi_I(\vec{r}) = \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \Phi_I(x, y, z) = 0 \quad (13)$$

Оскільки наночастини системи чергуються вздовж осі  $z$ , то відповідний потенціал  $\Phi_I(x, y, z)$  доцільно подати у вигляді:

$$\Phi_I(x, y, z) = \sum_{n=0}^{10} \Phi_{In}(x, y, z) \sigma(z - z_n), \quad (14)$$

де

$$\Phi_{In}(x, y, z) = R_n(x, y) f_n(z), \quad (15)$$

$$\begin{cases} \Phi_{In}(x, y, z_n) = \Phi_{In+1}(x, y, z_n); & \epsilon_1(\omega) \Phi'_{In}(x, y, z_n) = \epsilon_0(\omega) \Phi'_{In+1}(x, y, z_n); & (n = 0, 2, 4, 6, 8); \\ \Phi_{In}(x, y, z_n) = \Phi_{In+1}(x, y, z_n); & \epsilon_0(\omega) \Phi'_{In}(x, y, z_n) = \epsilon_1(\omega) \Phi'_{In+1}(x, y, z_n); & (n = 1, 3, 5, 7, 9). \end{cases} \quad (18)$$

**II. Аналіз отриманих числових результатів**

На основі отриманих формул виконувався розрахунок енергетичних спектрів інтерфейсних оптичних фононів для вище описаної наногетеросистеми (енергії поздовжніх  $\Omega_L$  та поперечних  $\Omega_T$  фононів, низькочастотна  $\epsilon_0$  та

Таблиця

	GaAs	AlAs
$\Omega_L$ (meV)	36.2	50.1
$\Omega_T$ (meV)	33.3	44.9
$\epsilon_0$	13.18	10.06
$\epsilon_\infty$	11.15	8.08
$a_{GaAs}, a_{AlAs}$ (Å)	5.65	5.66

Оскільки у площині XOY рух квазічастинок є вільним, то розв'язок  $R_n(x, y)$  отримується у вигляді:

$$R_n(x, y) = B_n e^{i(q_x x + q_y y)} \quad (16)$$

де  $q_x, q_y$  – поперечні квазіімпульси інтерфейсних оптичних фононів. Підставляючи (14) - (16) у рівняння (13), отримаємо розв'язки для  $f_n(z)$  у вигляді:

$$\begin{cases} f_0(z) = C_0 e^{qz}, & z_{-1} \leq z \leq z_0 \\ f_n(z) = C_{n1} e^{qz} + C_{n2} e^{-qz}, & z_{n-1} \leq z \leq z_n \\ f_{10}(z) = C_{10} e^{-qz}, & z_9 \leq z \leq z_{10} \end{cases} \quad (n=1, 2, \dots, 9). \quad (16)$$

де  $q = \sqrt{q_x^2 + q_y^2}$  – повздовжній квазіімпульс інтерфейсних оптичних фононів.

Енергетичний спектр інтерфейсних оптичних фононів та коефіцієнти  $B_n, C_0, C_{n1}, C_{n2}, C_{10}$  в (16) і (17) визначаються з умов неперервності потенціалу поляризації та вектора електричного зміщення на гетеропереходах наносистеми вздовж осі  $z$ :

високочастотна  $\epsilon_\infty$  діелектричні проникності, а також постійні ґратки  $a_{GaAs}$  та  $a_{AlAs}$  матеріалів наведені у таблиці).

На рис.2 показана еволюція спектра енергій інтерфейсних фононів як функції від повздовжнього квазіімпульсу  $q$  при фіксованих геометричних параметрах наносистеми  $a = 10a_{GaAs}$  та  $b = 5a_{AlAs}$ .

З рис.2 видно, що внаслідок наявності у наносистеми десяти плоских поверхонь гетеропереходів, існують двадцять гілок фононних коливань: десять з позитивною дисперсією, та десять з від'ємною дисперсією по  $q$ . При малих значеннях  $q$  шістьнадцять гілок фононних коливань вироджуються у чотири, тоді загалом буде вісім гілок фононних коливань. При збільшенні  $q$  виродження для описаних вище шістьнадцяти гілок фононних коливань знімається, а інші чотири гілки вироджуються у дві, тому в цьому випадку буде вісімнадцять гілок фононних коливань.

На рис.3 приведені залежності енергій інтерфейсних фононів від розміру  $a$  наночастин GaAs при постійних  $q = 0$  та розміру  $b = 5a_{AlAs}$  наночастин AlAs.

Рисунок 3 ілюструє, що при малих значеннях  $a$

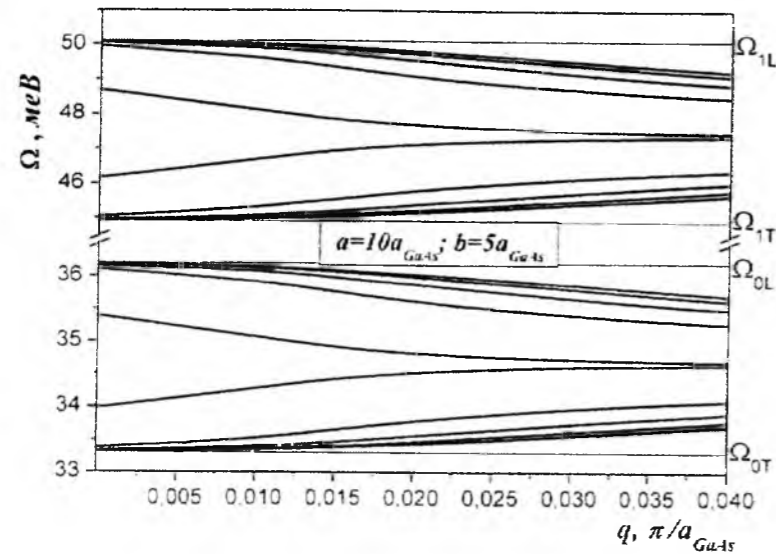


Рис. 2. Еволюція спектра інтерфейсних фононів в залежності від  $q$  при постійних геометричних параметрах наносистеми.

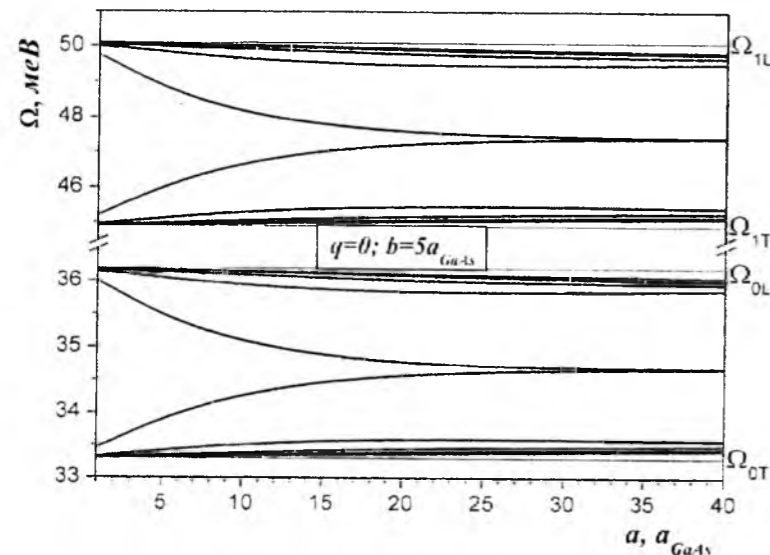


Рис. 3. Залежності енергій інтерфейсних фононів від  $a$  при  $q = 0$  та  $b = 5a_{GaAs}$ .

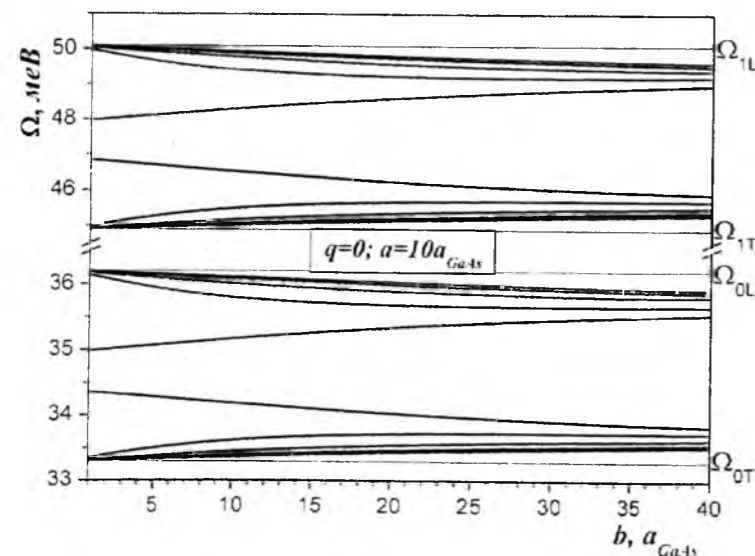


Рис. 4. Залежності енергій інтерфейсних фононів від  $b$  при  $q = 0$  та  $a = 5a_{GaAs}$ .

двадцять гілок фононних коливань вироджуються у вісім гілок. При великих значеннях  $a$  шістнадцять фононних гілок вироджуються у чотири квазінеперервні енергетичні мінізони по чотири гілки у кожній, а інші чотири гілки вироджуються у дві гілки фононних коливань.

На рис. 4 наведені залежності енергій інтерфейсних фононів від розміру  $b$  наночарів AlAs при постійних  $q = 0$  та розмірі  $a = 10a_{GaAs}$  наночарів GaAs.

Рисунок 4 показує, що при малих значеннях  $b$  із двадцяти гілок фононних коливань внаслідок виродження фактично присутні лише вісім гілок. При великих значеннях  $b$  виродження знімається і фононні гілки утворюють чотири квазінеперервні енергетичні мінізони по п'ять фононних гілок у кожній.

резонансно-тунельній наноструктурі на основі гетеропереходів GaAs/AlAs вказує на те, що у такій наносистемі існують два типи поляризаційних коливань: обмежені та інтерфейсні.

Енергетичний спектр обмежених оптичних фононів співпадає з енергіями повздовжніх поляризаційних коливань в окремих макроскопічних кристалах GaAs та AlAs.

Внаслідок наявності у наносистемі десяти плоских поверхонь гетеропереходів, спектр енергій інтерфейсних оптичних фононів складається з двадцяти гілок, які в залежності від величини квазіімпульсу та геометричних параметрів складових даної наноструктури, можуть вироджуватись, а також утворювати квазінеперервні енергетичні мінізони.

**Маханець О.М.** – доктор фізико-математичних наук, доцент, професор кафедри теоретичної фізики;  
**Гуцул В.І.** – кандидат фізико-математичних наук, асистент кафедри теоретичної фізики;  
**Кучак А.І.** – аспірантка кафедри теоретичної фізики.

## Висновки

Розвинута теорія енергетичного спектра оптичних фононів у плоскій багатошаровій

- [1] M. Beck, D. Hofstetter, T. Aellen, J. Faist, et al. Science 264: 553 (1994).
- [2] J. Faist, F. Capasso, C. Sirtori, A. L. Hutchinson, A. Y. Cho. Appl. Phys. Lett. 66, 538 (1995).
- [3] C. Sirtori, J. Faist, F. Capasso and A. Y. Cho, Pure App. Opt. 7, 373 (1998).
- [4] C. Gmachl, F. Capasso, D. L. Sivco, A. Y. Cho. Rep. Prog. Phys. 64, 1533 (2001).
- [5] F.R. Giorgetta, E. Baumann, D. Hofstetter, et al. Appl.Phys.Lett. 91, 111115 (2007).
- [6] D. Hofstetter, C. Manz, K. Köhler, et al. Appl.Phys.Lett. 94, 221106 (2008).
- [7] Qi Jie Wang, C. Pflung, L. Diehl, F. Capasso, et al. Appl.Phys.Lett. 94, 011103 (2009).
- [8] M. A. Stroschio and M. Dutta, Phonons in Nanostructures (Cambridge University Press, Cambridge, 2001).

V.I. Gutsul, O.M. Makhnats, A.I. Kuchak

## Energy Spectrum of Optical Phonons in the Plane Multi-Layer Resonance Tunnel Nanostructure

Chernivtsi National University, 58012 Kotsiubynsky Str., 2, Chernivtsi, Ukraine. e-mail: ktf@chnu.edu.ua

In the paper, using the dielectric continuum model, we present the investigation of energy spectra of confined and interface optical phonons in the plane multi-layer resonance tunnel nanostructure produced at the base of heterotransitions GaAs/AlAs. We show that the energies of confined optical phonons in this semiconductor nanoheterostructure are determined by the energies of longitudinal polarization vibrations in the respective massive crystals, creating the nanostructure. We observe the dependences of the energies of interface optical phonons on their quasi-momentum and geometrical sizes of GaAs and AlAs nanoshells.

**Keywords:** optical phonons, resonance tunnel nanostructure, polarization potential, nanolayer, dielectric continuum model.

УДК 539.374.1

ISSN 1729-4428

Е.П. Штапенко, В.О. Заблудовський, Є.О. Воронков, В.В. Дудкіна  
**Квантово-механічний підхід до визначення модуля Юнга  
для металів з кубічною решіткою**

Дніпропетровський національний університет залізничного транспорту ім. ак. В. Лазаряна,  
Україна, 49010 Дніпропетровськ, вул. Лазаряна, 2

У статті запропонований квантово-механічний підхід для розрахунку модуля Юнга металів. Модуль Юнга визначається відношенням зміни повної енергії кристалічної решітки в певному кристалографічному напрямку до зміни об'єму в даному кристалографічному напрямку. Енергію кристалічної решітки знаходили в наближенні теорії функціонала густини (ТФГ). Знайдено модулі Юнга в різних кристалографічних напрямках для заліза з об'ємноцентрованою решіткою, нікелю та міді з гранецентрованою кубічною решіткою. Проведено порівняння теоретичних значень модуля Юнга з експериментальними для електроосадження плівок цих металів.

**Ключові слова:** модуль Юнга, квантово-механічний підхід, енергія кристалічної решітки, теорія функціонала густини

Стаття поступила до редакції 25.05.2013; прийнята до друку 15.12.2013.

**Вступ**

Розвиток фізики міцності і пластичності пов'язано з теоретичним прогнозуванням міцнісних властивостей матеріалу. Теоретичні значення міцнісних властивостей, зокрема модуля пружності, необхідні для вирішення багатьох завдань. Крім того, існуючі методи розрахунку модуля Юнга обмежуються деякими середніми значеннями і не дозволяють визначити модулі Юнга для різних кристалографічних напрямків [hkl].

Міцнісні властивості будь-якого кристалічного матеріалу залежать, в першу чергу, від сил міжмолекулярної або міжатомної взаємодії. У першу чергу, це стосується монокристалічних зразків, в яких руйнування кристала відбувається тільки уздовж певних площин і пов'язані з розривом зв'язків в кристалічній комірці. У той же час, для полікристалічних матеріалів, руйнування може проходити по міжфазним границям.

У даній роботі наводяться теоретичні та експериментальні значення модуля пружності у різних кристалографічних напрямках [hkl] для монокристалів та полікристалів заліза, нікелю та міді, отримані з використанням квантово-механічного підходу.

**1. Методика розрахунку модуля юнга**

У всіх відомих методах розрахунку модуля Юнга

основним є визначення сил або енергії зв'язку між найближчими атомами, іонами або молекулами, залежно від типу кристалічної структури. Для металевих матеріалів таким є взаємодія іонів. Так, наприклад, у ряді методик для розрахунку модуля Юнга використовується тільки кулонівська взаємодія [1, 2], яка, на наш погляд, недостатньо повно описує енергію взаємодії в кристалічній решітці. В [3] для визначення модуля пружності матеріалу з кристалічною структурою використовується сума теплоти плавлення і теплоти пароутворення, тобто енергія сублімації. У ряді робіт для знаходження енергії використовується квантово-механічний підхід. Так, наприклад, в роботі [4] використовувалось наближення Хартрі-Фока, яке в деяких випадках дає хороший результат, однак не враховує ефекти електронної кореляції, а в [5] електронна кореляція враховується функціоналом, що не містить градієнта електронної густини, і, крім того, в розрахунках повних енергій і енергій зв'язку не робиться поправка на кінцевий розмір використовуваного базисного набору, який, у свою чергу, не оптимізований у всьому конфігураційному просторі, а містить різні значення параметрів для різних його областей і пружні константи розраховувалися за емпіричною формулою [6].

У даній роботі модуль Юнга визначали відношенням зміни повної енергії кристалічної решітки ( $\Delta W$ ) до зміни об'єму в даному кристалографічному напрямку ( $\Delta V_{hkl}$ ) [7]:

$$E_{hkl} = \frac{\Delta W}{\Delta V_{hkl}}, \quad \Delta V_{hkl} = V_{hkl} - V_0 = \epsilon V_0 \quad (1)$$

де  $V_{hkl}$  – об'єм деформованої кристалічної решітки,  $V_0$  - початковий об'єм недеформованої решітки,  $\epsilon$  - відносна деформація.

Під зміною повної енергії кристалічної решітки ми розуміємо різницю між повною енергією кристала в недеформованому стані ( $W_0$ ) і повною енергією кристала деформованого в напрямку [hkl] ( $W$ ):

$$\Delta W = W - W_0 \quad (2)$$

Для розрахунку повних енергій кристала в недеформованому стані і деформованому в напрямку [hkl] нами використаний квантово-механічний підхід, заснований на використанні теорії функціонала густини (ТФГ), яка за останні два десятиліття міцно зайняла місце одного з найпопулярніших методів розрахунку електронної структури атомів, молекул, кластерів і твердих тіл. Зростаюча популярність ТФГ обумовлена, насамперед, поєднанням високої

$$W = U - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_{\text{затовн}}} [\phi_i^*(r) \nabla^2 \phi_i(r) dr - \sum_K Z_K \int \frac{\rho(r)}{|r-R_K|} dr + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' + E_{XC}[\rho]] \quad (3)$$

У згорнутому вигляді вираз (3) має вигляд:

$$W = U + T_S \left\{ \phi_i(r) \right\}_{i=1}^{N_{\text{затовн}}} + I_{\text{не}}[\rho] + J[\rho] + E_{XC}[\rho], \quad (4)$$

де  $Z_K$  і  $R_K$  – заряд і просторові координати нерухомого ядра з номером  $K$  відповідно, і електронна густина

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^{N_{\text{затовн}}} |\phi_i(r)|^2, \quad (5)$$

де  $\phi_i(r)$  - одноелектронна Кон-Шемівська (молекулярна) орбіталь.

У правій частині рівняння (4) перший член  $U$  - потенційна енергія взаємодії ядер, другий -  $T_S$  описує електронну кінетичну енергію, третій  $V_{\text{не}}$  - тяжіння електронів до ядер, четвертий  $J$  - класичний внесок в енергію міжелектронного відштовхування, і останній внесок  $E_{XC}$  - обмінно-кореляційний функціонал, що включає статичну електронну кореляцію. Подальший розвиток ТФГ обумовлено появою узагальненого градієнтного наближення (УГН) [9], в якому обмінно-кореляційний функціонал, крім електронної густини як такої, використовує інформацію про її неоднорідності шляхом включення абсолютного значення градієнта густини:

$$E_{XC}^{UHN} = \int E_{XC}^{UHN} [\rho_\alpha(r), |\nabla \rho_\alpha(r)|, \rho_\beta(r), |\nabla \rho_\beta(r)|] dr, \quad (6)$$

де  $\rho_\alpha$  і  $\rho_\beta$  - густини альфа і бета електронів відповідно.

Гібридні функціонали, що представляють рівняння (6) у вигляді лінійної комбінації обмінного та кореляційного функціоналів з різними ваговими множниками, які визначаються емпірично, забезпечують баланс між усуненням самовзаємодії та врахуванням нединамічної кореляції.

Одним з таких функціоналів є гібридний

точності, яка часто конкурує з точністю строгих багаточасткових методів врахування електронної кореляції, з досить помірними вимогами до обчислювальних ресурсів, які на сьогоднішній день дозволяють проводити розрахунки великих систем.

При розрахунках  $W$  будувалася кристалічна решітка, яка потім добувалася в трьох напрямках, тим самим, створюючи об'ємний кристал з об'ємом  $V_0$ . Моделювання деформації розтягування кристала проводили за різними кристалографічними напрямками, для кожного з яких визначали геометричну конфігурацію з об'ємом  $V_{hkl}$ . За літературними даними [8], пружна деформація в металах не повинна перевищувати десятки частки відсотка. У своїх розрахунках, ми розтягували кристал на 0.1% в одному з кристалографічних напрямків, при цьому інші параметри кристалічної решітки залишалися незмінними.

У теорії функціонала густини повна енергія системи ( $W$ ,  $W_0$ ) визначається наступним чином:

функціонал Бейкера-Пердью - ВР86, який складається з обмінного слейтерівського функціоналу Бейкера - В [9], що включає градієнт густини, і кореляційного функціоналу Пердью-Р86 [10]. Вибір даного функціоналу обумовлений наявністю обмеженого числа емпіричних параметрів і використовується для врахування різних видів електронної кореляції в розрахунках металевих комплексів.

Всі розрахунки проводилися за допомогою пакету програм GAUSSIAN 03 [11] в валентно-розщепленому базисі гаусових контрагованих атомних орбіталей 6-31g(d) з додаванням поляризаційних d-орбіталей для правильного опису симетрії електронних рівнів металів. Крім того, в процесі обчислень повних електронних енергій кристала і його фрагментів проводилося врахування поправки до енергії, обумовленої неповнотою кінцевого базисного набору атомних орбіталей. Температура при розрахунках вибиралася 295 К.

**II. Експеримент**

Для визначення модуля Юнга використовували плівки заліза, нікелю та міді, отримані електроосадженням. Осадження проводили уніполярним та програмним імпульсним струмом, а також, для порівняння, на постійному струмі. Електроліз здійснювали з розчинів електролітів наступних складів, в г / л: мідь -  $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$  - 250;  $\text{H}_2\text{SO}_4$  - 75; нікель -  $\text{Ni}_2\text{SO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$  - 300 г / л,  $\text{H}_3\text{BO}_3$  - 30 г / л,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  - 50 г / л; залізо -  $\text{FeCl}_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$  - 410 ÷ 450,  $\text{NaBr}$ -0,5 ÷ 1,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  -

Таблиця 1

Тонка структура і енергія кристалічних решіток для напрямків [100], [110] для нікелю, міді, і заліза

Метал	Тип решітки	a, нм	ρ, см <sup>-2</sup>	W <sub>повн</sub> , 10 <sup>-19</sup> Дж	[100]		[110]	
					W <sub>нкл</sub> , 10 <sup>-19</sup> Дж	ΔW <sub>нкл</sub> , 10 <sup>-19</sup> Дж	W <sub>нкл</sub> , 10 <sup>-19</sup> Дж	ΔW <sub>нкл</sub> , 10 <sup>-19</sup> Дж
Ni	монокристал	0,3524	---	-21116,57541	0,080962	-21116,494448	-21116,48278	0,09263
	Постійний струм	0,3520	2 × 10 <sup>11</sup>	-21115,16952	0,072399	-21115,097121	-21115,08636	0,08316
	Імпульсний струм: f=10Гц, Q=64	0,3516	10 <sup>12</sup>	-21115,78923	0,076065	-21115,713165	-21115,70083	0,0884
Cu	монокристал	0,3615	---	-22967,14687	0,044879	-22967,10199048	-22967,08952	0,05735
	Постійний струм	0,3613	3 × 10 <sup>9</sup>	-22966,85634	0,037731	-22966,818609	-22966,80731	0,04903
	Імпульсний струм: f=50Гц, Q=32	0,3611	7 × 10 <sup>10</sup>	-22966,25438	0,039551	-22966,214829	-22966,19845	0,05593
Fe	монокристал	0,2866	---	-11373,02347	0,0423742	-11372,98109584	-11372,9742	0,04927
	Постійний струм	0,2864	8 × 10 <sup>10</sup>	-11372,53624	0,037822	-11372,498418	-11372,49175	0,04449
	Імпульсний струм: f=30Гц, Q=16	0,2861	7 × 10 <sup>11</sup>	-11372,43627	0,0393426	-11372,3969274	-11372,39058	0,04569

Таблиця 2

Теоретичні та експериментальні значення модуля Юнга для монокристалів та полікристалів нікелю, міді, і заліза для напрямків [100], [110]

Метал	α, нм	ρ, см <sup>-2</sup>	V <sub>0</sub> , 10 <sup>-30</sup> м <sup>3</sup>	[100]		[110]		E <sub>експ</sub> , ГПа
				V <sub>нкл</sub> , 10 <sup>-30</sup> м <sup>3</sup>	E <sub>нкл</sub> , ГПа	V <sub>нкл</sub> , 10 <sup>-30</sup> м <sup>3</sup>	E <sub>нкл</sub> , ГПа	
Ni	монокристал	0,3524	43,7631	43,8069	185	43,807	211	---
	Постійний струм	0,3520	43,614	43,6576	166	43,658	189	172
	Імпульсний струм: f=10Гц, Q=64	0,3516	10 <sup>12</sup>	43,5092	175	43,5099	200	189
Cu	монокристал	0,3615	47,2416	47,2888	95	47,289	121	---
	Постійний струм	0,3613	47,1633	47,2105	80	47,21	105	82
	Імпульсний струм: f=50Гц, Q=32	0,3611	7 × 10 <sup>10</sup>	47,1321	84	47,132	119	92
Fe	монокристал	0,2866	23,5412	23,5647	180	23,565	207	---
	Постійний струм	0,2864	23,4919	23,5154	161	23,516	185	175
	Імпульсний струм: f=30Гц, Q=16	0,2861	23,4182	23,4416	168	23,442	192	182

1.2 ± 1.9 і HCl до pH 0.8 ± 1.4. Температура розчинів електролітів підтримувалася постійною і рівною 295 К. Частота проходження імпульсів струму (f) змінювалася від 30 до 1000 Гц. Шпаруватості імпульсів струму (Q - відношення періоду до тривалості імпульсу) змінювалася від 2 до 32. Середня густина імпульсного струму (j<sub>сеп</sub>) залишалася незмінною рівної 100 А/м<sup>2</sup>. В якості анодів при електроосадженні використовували пластини з чистих металів. Це дозволяло підтримувати постійної концентрацію іонів металу, що позитивно впливало на повторюваність дослідів.

Для дослідження тонкої структури металевих плівок використовували рентгенівське обладнання - дифрактометр ДРОН-2.0 із застосуванням синтिलाційної реєстрації. Період кристалічної решітки визначали по видимому максимуму дифракційної лінії з урахуванням її ширини і поправки на геометрію зйомки [12]. Точність періоду решітки становила 0,0001 нм. Припускаючи, що дислокації в електролітичних металевих плівках, розташовані в основному по межах блоків, густину дислокацій (ρ) металевих плівок після осадження оцінювалася по істинному фізичному уширенню дифракційної лінії [13].

В якості підкладки був обраний тантал, з яким вищевказані метали мають дуже низьку адгезійну міцність. Металеві плівки отримували товщиною 20 - 50 мкм, механічно відділялися від танталової підкладки й готувалися для вимірювання пружних властивостей. Експериментальні значення модуля Юнга (E<sub>експ</sub>) визначали на розривній машині ІП 5158-1.0, межа точності вимірювання ± 2 %.

### III. Результати та обговорення

Експериментальні значення модуля Юнга полікристалічних матеріалів, які отримані у випробуваннях на розрив, менше теоретичних. Тому для розрахунку за формулою (1) теоретичного значення модуля Юнга реальних кристалічних матеріалів, необхідно було на початку змодельовати кристалічну структуру, наближену до реальної. Для цього отримані плівки досліджувалися на тонку

структуру і моделювалася кристалічна решітка з урахуванням даних періоду кристалічної решітки. При використанні формули (1), значення модуля Юнга виходили в певних кристалографічних напрямках [hkl].

У таблиці 1 наведені значення повних енергій кристалічних решіток в недеформованому (W<sub>нкл</sub>) і деформованому стані (W), розрахованих за формулою (3), для монокристалів та полікристалів нікелю та міді з ГЦК решітками, і заліза з ОЦК решітками в напрямку [100], [110].

У таблиці 2 наведені значення модуля Юнга, розраховані за формулою (1) для монокристалів та полікристалів (E<sub>нкл</sub>) у напрямку [100], [110], та проведено порівняння з експериментальними даними (E<sub>експ</sub>) для полікристалічних плівок.

З таблиці 2 видно, що результати розрахунків модуля Юнга з використанням квантово-механічного підходу, задовільно узгоджуються з експериментальними значеннями. Експеримент і розрахунки показали, що збільшення густини дислокацій призводить до збільшення модуля Юнга, що добре узгоджується з гіпотетичною діаграмою Одінга [14].

### Висновок

Застосування квантово-механічного підходу дозволяє розраховувати механічні властивості для монокристалічних матеріалів, зокрема значення модуля Юнга, у різних кристалографічних напрямках. Крім того, моделюючи реальну структуру кристалів можна розраховувати модулі Юнга для полікристалів.

**Заблудовський В.О** – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри фізики;  
**Штапенко Е.П.** – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри фізики;  
**Воронков Є.О.** – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри фізики;  
**Дудкіна В.В.** – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри фізики.

[1] И.Х. Бадамшин, Патент 2226266 РФ, МПК7 G 01 N 3/00. Бюл. № 9 от 27.03.2004.  
 [2] И.Х. Бадамшин, Патент 2277703 РФ, МКИ6 G 01 N 3/00. Бюл. № 16 от 10.01.2006.  
 [3] А.М. Полянскій, В.А. Полянскій, Патент №2366921 РФ, МПК51 G 01 N3/00. Бюл. №7 от 10.09.2009.  
 [4] М.А. Штремель, Прочность сплавов. Ч.1 (МИСиС, Москва, 1999).  
 [5] M.J. Mehl, In Intermetallic compounds: principles and practice, 1, 195 (1994).  
 [6] E. Schreiber, O.L. Anderson, N. Soga. Elastic Constants and Their Measurement (McGraw-Hill, New York, 1974).  
 [7] Э.Ф. Штапенко, Е.О. Воронков. Физика и химия обработки материалов 1. 61 (2013).  
 [8] Г. Шульце, Металлофизика (Москва: Мир: 1971) (пер. с нем.).  
 [9] A.D. Becke, Phys. Rev. A. 38. 3098 (1988).  
 [10] J. P. Perdew. Phys. Rev. B. 33. 8822 (1986).  
 [11] M. J. Frisch, G. W. Trucks and others Gaussian 03 (Wallingford CT, 2004).  
 [12] И.А. Бразгин, В.Д. Данилов, Л.Ф. Зезюлина. Заводская лаборатория 9, (1971).

- [13] С.С. Горелик, Ю.А. Скаков, Л.Н. Расторгуев, Рентгенографический и электронно-оптический анализ (МИСИС, Москва, 1994).
- [14] И.А. Одинг, Известия АН СССР. ОТН, 12, (1948).

E.Ph. Shtapenko, V.A. Zabudovsky, E.O. Voronkov, V.V. Dudkina

## Quantum Mechanical Approach to Identify Young's Modulus for Metals With a Cubic Lattice

*Dnepropetrovsk National University of Railway Transport them. ak. B. Lazarian. Dnepropetrovsk, Ukraine*

This paper proposes a quantum-mechanical approach to calculate the Young's modulus of metals. Young's modulus is determined by the ratio of change in the total energy of the crystal lattice in a particular crystallographic direction of change in the crystallographic direction. The energy of the crystal lattice are in approximation of density functional theory (DFT). Young's moduli are found in different crystallographic directions for iron grille with a body, nickel and copper with a face-centered cubic lattice. A comparison of the theoretical values of Young's modulus with experimental films electrodeposited for these metals.

**Keywords:** Young's modulus, the quantum-mechanical approach, the energy of the crystal lattice, of density functional theory.

УДК 538.915

ISSN 1729-4428

О.В. Бовгира, М.В. Коваленко

## Електронно-адсорбційні властивості неполярної поверхні ZnO

*Львівський національний університет імені Івана Франка, фізичний факультет, кафедра фізики твердого тіла, вул. Кирила і Мефодія, 8, Львів, 79005, e-mail: kovalenkomarry@gmail.com*

Проведено першоприципні теоретичні дослідження адсорбції молекул H<sub>2</sub>O, CO, NH<sub>3</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, метанолу, етанолу та ацетону на неполярній поверхні ZnO (10 $\bar{1}$ 0). Визначено оптимальні параметри розташування і орієнтації досліджуваних молекул при їх адсорбції на поверхні кристала ZnO та обчислено їх енергії адсорбції. Розглянуто два механізми процесу адсорбції: реконструкція поверхні кристалу ZnO під впливом адсорбованих молекул; перенесення заряду між молекулами і поверхнею, яке приводить до зміни електронної структури поверхні ZnO.

**Ключові слова:** узагальнена градієнтна апроксимація, молекулярні орбіталі, адсорбція, енергія зв'язку, енергетична щільність.

*Стаття поступила до редакції 25.10.2013; прийнята до друку 15.12.2013.*

### Вступ

Незгасаюча увага до вивчення адсорбційних явищ обумовлена не тільки практичною цінністю отримуваних результатів, а й можливістю отримання інформації про фундаментальні фізико-хімічні процеси взаємодії твердого тіла з чужорідними атомами. Безсумнівний інтерес викликають дослідження впливу молекул газів на поверхневі властивості напівпровідникових плівок. Роз'яснення механізмів такого впливу потрібне, наприклад, для розуміння легування напівпровідникових кристалів в процесі їхнього росту, поверхневого очищення та травлення, а також для створення газових сенсорів.

ZnO був першим оксидом металу використаним у напівпровідникових газових сенсорах. Останнім часом з'являється багато публікацій щодо створення газових сенсорів на основі тонких плівок або наноструктур ZnO, використовуючи різні методи синтезу, імпульсного лазерного напылення, хімічного осадження з газової фази, молекулярно-променевої епітаксії тощо [1]. Це сприяє розробці достовірних та селективних сенсорів для детектування токсичних газів, легкозаймистих газів та органічних випарів, таких як чадний газ, метанол та ацетон [2-7].

Експериментальні вивчення нанорозмірних об'єктів на основі ZnO активували розвиток теоретичних досліджень для кращого розуміння фізичних властивостей цих структур. Так у [8] представлено теоретичні дослідження механізмів газової чутливості при взаємодії поверхні (10 $\bar{1}$ 0) ZnO та молекулами H<sub>2</sub>, CO, NH<sub>3</sub>, O<sub>2</sub> та етанолу у світлі поверхневої реконструкції та перенесенню

зарядів між адсорбатом та адсорбентом. У роботі [9] апробовано кластерний підхід для аналізу взаємодії молекул CO, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub> та CO<sub>2</sub> з поверхнею (10 $\bar{1}$ 0) ZnO, використовуючи модель кластера (ZnO)<sub>248</sub>. Останнім часом велика кількість теоретичних досліджень поверхонь ZnO була проведена Мейером та співавторами [10-12], які стали основою для розуміння хімічних властивостей поверхні (10 $\bar{1}$ 0) ZnO.

Поверхня (10 $\bar{1}$ 0) ZnO – це грань призми об'ємного кристалу ZnO, яка завдяки своїй високій стабільності та чітко визначеній структурі поверхні дає змогу вирощувати високоякісні плівки та є хорошою модельною системою для теоретичних розрахунків. Крім того, у наноструктурах на основі оксиду цинку основними сенсорними поверхнями виступають неполярні поверхні (10 $\bar{1}$ 0) та (11 $\bar{2}$ 0) [13-15].

В даній роботі розглянуто взаємодію H<sub>2</sub>O, CO, NH<sub>3</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, а також парів етанолу (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH), метанолу (CH<sub>3</sub>OH) та, чи не вперше, ацетону (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O) з найбільш стабільною неполярною поверхнею ZnO (10 $\bar{1}$ 0) для кращого розуміння фізики та хімії газових сенсорів на основі ZnO. Вибір даних молекул не випадковий, так як наприклад водень, який містить лише один електрон в 1s-стані, є модельним об'єктом в теорії адсорбції, тоді як у випадку O<sub>2</sub>, в адсорбції приймає участь ряд молекулярних станів тощо.

### I. Моделі та методика розрахунків

Для виявлення фундаментальних фізико-хімічних механізмів газових сенсорів встановлені різні моделі побудовані на експериментальних даних, в яких в першу чергу увага акцентується на перенесенні заряду. У свою чергу першопринципні методології, які базуються на теорії функціоналу густини, можуть дати точні розрахунки енергетичних властивостей процесу адсорбції.

Для моделювання поверхні кристала ZnO використано модель триперіодичної пластини [16-18]. У даній роботі ми розглядаємо найбільш стабільну неполярну (10 $\bar{1}0$ ) поверхню ZnO. В об'ємному кристалі ZnO атоми Zn і O перебувають у тетракоординатному оточенні. На поверхні кристала ZnO один із цих зв'язків розривається. Атом цинку опускається всередину поверхні, формуючи планарні sp<sup>3</sup> зв'язки, тоді як атом кисню піднімається вгору, формуючи тетраедричні sp<sup>3</sup> зв'язки. Модель тонкої плівки, у наших розрахунках, являла собою 4 шари Zn-O, у якій два верхні шари відображали поверхню, а два нижні – шари об'ємного кристала. Ширина вакуумної щілини над поверхнею становила 15 Å.

У роботі розрахунки повної енергії досліджуваної системи виконані в межах теорії функціоналу електронної густини із використанням ультратяжких псевдопотенціалів Вандербільта [19]. Для представлення цих псевдопотенціалів вимагається менший базис плоских хвиль, ніж у випадку нормозберігаючих псевдопотенціалів, що скорочує час машинних розрахунків. Критерієм збіжності ітераційної процедури самоузгодження, тобто різниці електронних енергій на послідовних кроках встановлено величину 2 · 10<sup>-6</sup> eV.

Квазіістовні 3d-орбіталі атомів Zn, розглядалися як стани валентної зони. Для обмінно-кореляційного функціоналу використано узагальнену градієнтну апроксимацію (GGA), параметризовану у вигляді Пердю-Вонга (PW91) [20]. Відомо, що використання цієї апроксимації приводить до того, що значення відстані між адсорбатом і поверхнею буде дещо завищене, і відповідно, значення енергії зв'язку – занижене. Її перевага над іншими наближеннями полягає в тому, що при отриманні стабільної

модельної конфігурації системи молекула-поверхня можна однозначно стверджувати, що така конфігурація є стабільною і у реальній системі.

Для моделі поверхні (10 $\bar{1}0$ ) ZnO спочатку була проведена оптимізація геометричних параметрів (знаходження рівноважних координат іонів, за яких повна електронна енергія системи є мінімальною), а потім на поверхню додавались молекули CO, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, етанолу, метанолу та ацетону. Геометричні параметри такої системи знову оптимізувались. Збіжність релаксаційної процедури оптимізації вважалась досягнутою, коли величини сил, які діють на атоми ставали меншими 0.05 eV Å.

Енергія адсорбції молекул газів на поверхні ZnO обчислювалася згідно виразу:

$$E_{ad} = E_{sm} - (E_s + E_m)$$

де E<sub>s</sub> і E<sub>m</sub> – відповідають енергіям чистої поверхні ZnO і вільної молекули газу, а E<sub>sm</sub> – повна енергія системи після адсорбції молекул газу. Вище від'ємне значення енергії адсорбції вказує на більш енергетично вигідну конфігурацію системи.

Аналіз електронних заселеностей орбіталей та, відповідно, перенесення заряду проводилися за методикою Маллікена [21] та Хіршвельда [22].

### II. Результати та обговорення

На рис. 1 а зображено структуру неполярної поверхні (10 $\bar{1}0$ ) до оптимізації геометричних параметрів та на рис. 1 б – після оптимізації. В результаті релаксації атоми цинку опускаються всередину поверхні на 0.4 Å, що узгоджується із попередніми дослідженнями [23].

На рис. 2 наведено зонну діаграму чистої неполярної поверхні ZnO (10 $\bar{1}0$ ), розраховану вздовж високосиметричних ліній поверхневої зони Бріллюена (рис. 3). Вершину валентного комплексу формують s-орбіталі цинку та p-орбіталі кисню. Дно зони провідності утворюється за рахунок змішування s- та p-орбіталей цинку. Пряма заборонена енергетична щілина знаходиться у т.Г зони Бріллюена. Після перебудови поверхні повна енергія системи зменшується, частка електронної густини

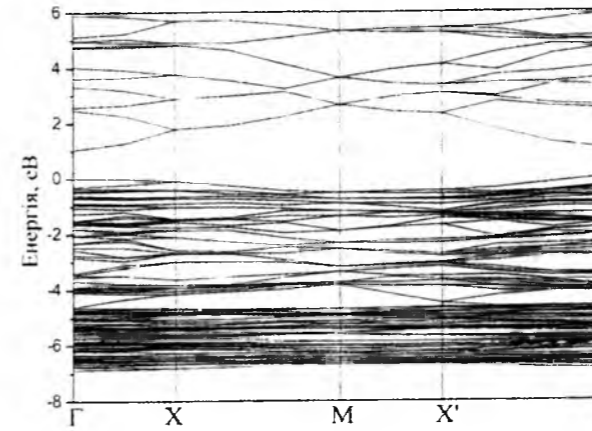


Рис. 2. Зонна діаграма неполярної поверхні ZnO (10 $\bar{1}0$ ).

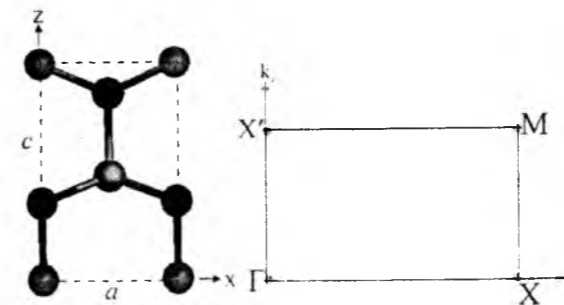


Рис. 3. Елементарна комірка та зона Бріллюена для поверхні (10 $\bar{1}0$ ) кристала ZnO.

( $\Delta q = 0.037e_0$  за Маллікеном) переходить із поверхні в об'єм кристала.

Отримане значення ширини забороненої зони E<sub>g</sub> для поверхні ZnO становить 1.02 eV, що є менше за експериментальне значення ширини забороненої зони. Загальна властивість розрахунків у межах теорії функціоналу густини полягає у заниженні значення ширини забороненої зони напівпровідників. Проте таке заниження E<sub>g</sub> не має впливу на аналіз електронної структури у нашій роботі, оскільки ми порівнюємо різниці енергій чистої поверхні ZnO і поверхні з адсорбованими молекулами газів, використовуючи при цьому той самий метод

розрахунків.

Для кожного типу адсорбату (H<sub>2</sub>O, CO, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, CH<sub>3</sub>OH та C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O) на поверхні ZnO (10 $\bar{1}0$ ) розглянуто різні можливі геометричні положення молекул над поверхнею (над атомами Zn і O, над зв'язком Zn-O) та різні типи адсорбції, такі як фізична адсорбція, хемісорбція і молекулярна хемісорбція. Остання є проміжним випадком між фізичною адсорбцією і хемісорбцією та характеризується слабким переносом заряду між адсорбованою молекулою і поверхнею адсорбента.

Принцип дії напівпровідникових газових сенсорів базується на зміні електропровідності напівпровідникового газочутливого шару при хімічній адсорбції газів на його поверхні. Цей принцип дозволяє ефективно використовувати їх у сенсорних приладах різного призначення, як альтернативу до оптичних, електрохімічних і термодаталітичних сигналізаторів. У газочутливому шарі резистивного напівпровідникового сенсора при взаємодії із адсорбованими молекулами газу протікає сукупність взаємопов'язаних процесів: електронні процеси обміну між адсорбатом і адсорбентом, поверхнева та об'ємна дифузія адсорбованих атомів і молекул, перенос носіїв між гранулами полікристалічних зразків. Відповідно опис відклику газового сенсора проводять на основі теорій, що встановлюють взаємозв'язок між молекулярними та електронними процесами на поверхні кристала, переважно за електронною теорією хемісорбції. Процес переносу заряду між гранулами кристалітів розраховується у межах теорії перколяції, моделі поверхневих пасток і бар'єрної провідності.

У нашій роботі характер міжмолекулярної взаємодії обговорюємо у світлі розгляду розподілів густини електронних станів і вигляду найвищої заповненої молекулярної орбіталі (НОМО) і найнижчої незаповненої молекулярної орбіталі (LUMO) молекул адсорбату. Розглядаються два механізми переносу заряду: а) перенос заряду виникає в залежності від відносного розташування на графіку густини станів системи НОМО- і LUMO-орбіталей адсорбату. Якщо НОМО лежить вище рівня Фермі чистої поверхні, то відбувається перенос

Таблиця 1

Енергія адсорбції E<sub>ad</sub>, величина перенесення заряду Δq від молекули газу до поверхні ZnO, зміна ширини забороненої зони ΔE<sub>g</sub>, довжина зв'язку між атомом молекули і атомом поверхні d (Å) та довжина водневого зв'язку d<sub>1</sub> (Å) під час адсорбції молекули газу на неполярній поверхні (10 $\bar{1}0$ ) оксиду цинку

	E <sub>ad</sub> , eV	Δq (e) (за Маллікеном)	Δq (e) (за Хіршвельдом)	ΔE <sub>g</sub> , meV	d (Å)	d <sub>1</sub> (Å)
H <sub>2</sub> O	-1.14	0.07	0.0094	-35	2.13	1.53
CO	-0.50	0.143	0.138	50	2.21	
етанол	-1.29	0.102	0.034	-22	2.10	1.57
метанол	-1.25	0.096	-0.0031	-20	2.11	1.57
NH <sub>3</sub>	-1.41	0.184	0.137	10	2.10	1.76
H <sub>2</sub>	-0.23	0.084	0.0216	52	2.23	2.43
O <sub>2</sub>	-0.61	-0.252	-0.122	100	2.21	
ацетон	-2.71	0.113	0.104	0	2.16	2.06

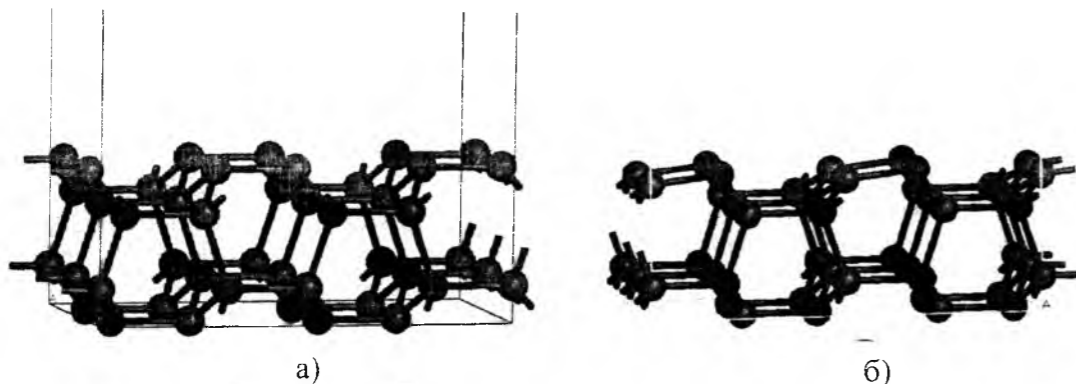


Рис. 1. Модель неполярної поверхні (10 $\bar{1}0$ ) кристалу ZnO (темні і світлі кульки відображають атоми O та Zn, відповідно): а) неоптимізована поверхня; б) поверхня після оптимізації.

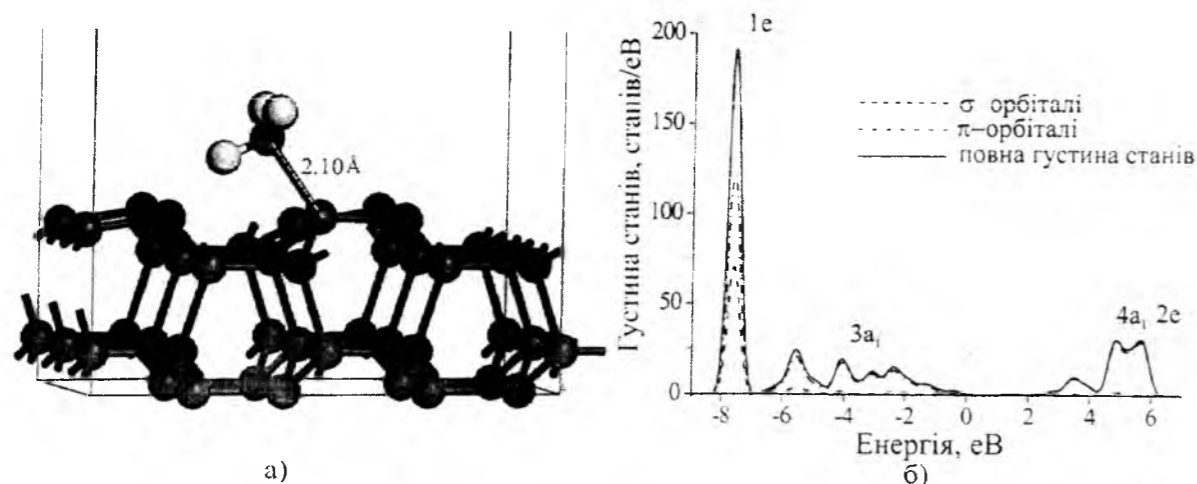


Рис. 6. Оптимізована конфігурація (а) та розподіл густини станів (б) молекули NH<sub>3</sub> на поверхні (10 $\bar{1}0$ ).

заряду до ZnO. Якщо LUMO знаходиться нижче рівня Фермі, то відбувається перенос заряду до адсорбованої молекули: б) перенос заряду між молекулою адсорбату і поверхнею ZnO визначається гібридизацією НОМО- і LUMO-орбіталей молекули із електронними орбіталями поверхні оксиду цинку.

У таблиці 1 наведено отримані значення енергії адсорбції  $E_{ad}$  (eV), зміни ширини забороненої зони системи молекула-поверхня ZnO  $\Delta E_g$  (meV), перенесення заряду  $\Delta q(e)$  та довжини зв'язку між атомом молекули і атомом поверхні  $d$  (Å) у найбільш стабільних конфігураціях системи молекула-

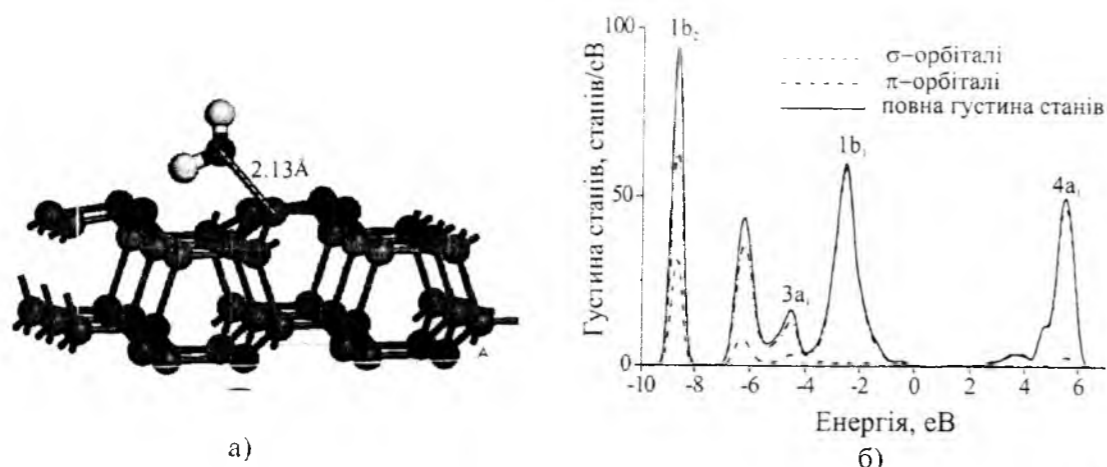


Рис. 4. Оптимізована конфігурація (а) та розподіл густини станів (б) молекули H<sub>2</sub>O на поверхні (10 $\bar{1}0$ ).

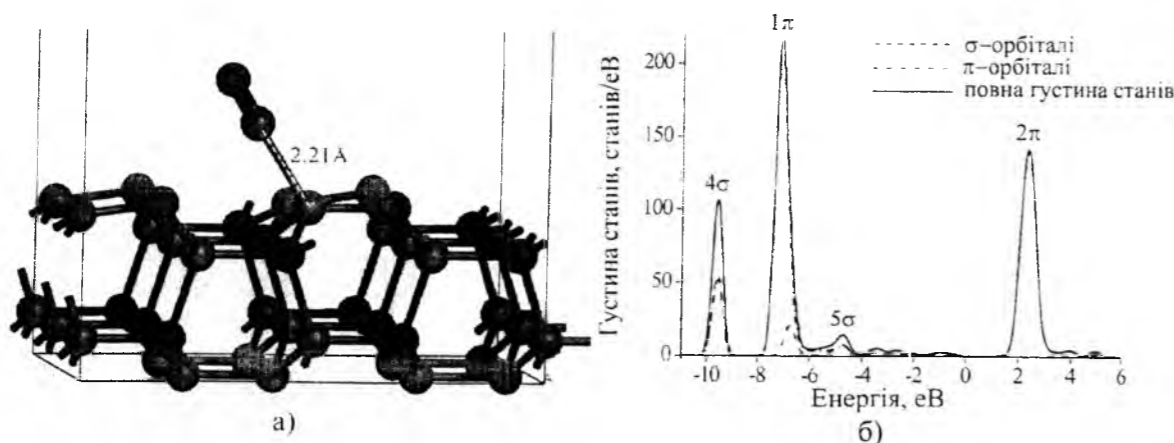


Рис. 5. Оптимізована конфігурація (а) та розподіл густини станів (б) молекули CO на поверхні (10 $\bar{1}0$ ).

поверхня ZnO,  $d_1$  (Å) – найменша відстань між атомом гідрогену молекули та атомом оксигену поверхні (10 $\bar{1}0$ ) (довжина водневого зв'язку).

### 2.1. H<sub>2</sub>O на поверхні (10 $\bar{1}0$ ) ZnO.

Важливу інформацію про адсорбцію води можна отримати, знаючи енергію зв'язку молекул на поверхні кристала. Точне визначення цієї величини експериментальним шляхом є важким завданням внаслідок впливу дефектів поверхні, тобто відповідь на питання, чи вода на ідеальній поверхні адсорбується у молекулярній чи у дисоційованій формі експериментально визначити важко, оскільки вода дисоціює на кисневих вакансіях. Перші експериментальні дослідження адсорбції і конденсації води на неполярній поверхні ZnO показали, що дисоціація води не відбувається, тобто H<sub>2</sub>O на поверхні перебуває у молекулярній формі, у роботі [24] було визначено енергію зв'язку H<sub>2</sub>O, адсорбовану на бездефектних частинах поверхні (10 $\bar{1}0$ ) кристала ZnO, яка становить 1.02 eV. Це дозволяє зробити пряме порівняння і перевірку адекватності теоретичних розрахунків, які у свою чергу можуть стати основою для цілеспрямованої постановки експериментів. За даними наших розрахунків молекула H<sub>2</sub>O на поверхні (10 $\bar{1}0$ ) ZnO

знає молекулярної хемісорбції з енергією зв'язку 1.14 eV (див.табл. 1).

НОМО-орбіталь (1b<sub>1</sub>) у молекулі води повністю локалізована на атомі оксигену, тоді як LUMO-орбіталь (4a<sub>1</sub>) переважно на атомах гідрогену. Перенесення заряду між адсорбентом та поверхнею (10 $\bar{1}0$ ) частково визначається гібридизацією НОМО- та LUMO-орбіталей молекули H<sub>2</sub>O із електронними орбіталями поверхні. Це є наслідком форми НОМО- і LUMO-орбіталей молекули H<sub>2</sub>O та їх розташування відносно рівня Фермі (див. рис. 4). Молекула в результаті адсорбції отримує додатний заряд, тобто стає донорною. Достатньо велике значення енергії зв'язку також пов'язується із формуванням водневого зв'язку (на що вказує мале значення параметра  $d_1$  у табл. 1) між атомом гідрогену молекули H<sub>2</sub>O та атомом оксигену поверхні ZnO.

### 2.2. CO на поверхні (10 $\bar{1}0$ ) ZnO.

Стабільною конфігурацією адсорбції молекули чадного газу є випадок зв'язування атома вуглецю із поверхневим атомом цинку (рис. 5 а), яке приводить до перенесення заряду від молекули CO на поверхню ZnO. У випадку адсорбції молекул CO відзначимо залежність величини перенесення заряду від орієнтації молекули відносно поверхні кристала. Ця

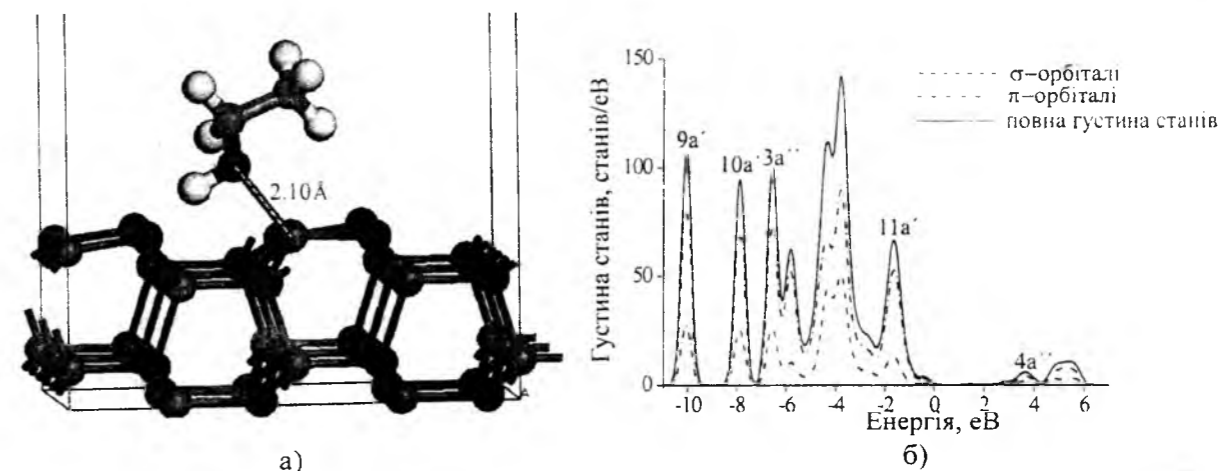


Рис. 7. Оптимізована конфігурація (а) та розподіл густини станів (б) молекули C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH на поверхні (10 $\bar{1}0$ ).

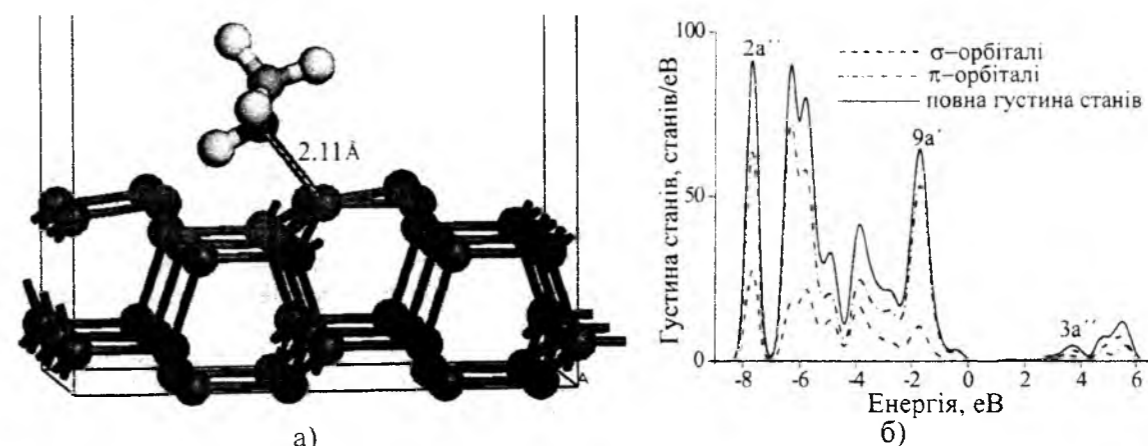


Рис. 8. Оптимізована конфігурація (а) та розподіл густини станів (б) молекули CH<sub>3</sub>OH на поверхні (10 $\bar{1}0$ ).

залежність виникає внаслідок різного ступеня перекриття  $5\sigma$  НОМО-орбіталі CO із станами ZnO, яка відіграє визначальну роль у донорному характері зв'язування даних молекул із сенсорною поверхнею, на відміну від LUMO  $2\pi$ -орбіталі, яка, проте, знаходиться ближче до рівня Фермі поверхні, ніж НОМО (рис. 5,б). Для розуміння цього потрібно розглянути симетрію  $2\pi$ -орбіталі CO і станів верхньої валентної зони поверхні оксиду цинку. Вершину валентного комплексу ZnO формують зв'язуючі атомні  $s$ -орбіталі цинку та  $p$ -орбіталі кисню. Дно зони провідності утворюється за рахунок змішування розриваючих  $s$ -та  $p$ -орбіталей цинку. Повністю асиметрична  $2\pi$ -орбіталь CO взаємодіє із станами дна зони провідності ZnO, що не приводить до виникнення жодного перенесення заряду.

Значення довжини зв'язку для молекули CO становить 1.115 Å, тоді як для CO – 1.141 Å [25]. Тому, іншим підтвердженням донорного характеру зв'язування молекули CO із поверхнею ZnO є зменшення довжини зв'язку C-O 1.141 Å для вільної молекули CO до 1.134 Å – для адсорбованої молекули. Отримане зменшення довжини зв'язку C-O узгоджується із експериментальними даними [26].

### 2.3. NH<sub>3</sub> на поверхні (10 $\bar{1}$ 0) ZnO

У випадку адсорбції NH<sub>3</sub> ситуація є подібною до адсорбції CO. Молекули аміаку зазнають молекулярної хемісорбції на поверхні кристала і стають донорами носіїв заряду (рис. 6). НОМО ( $3a_1$ ) є єдиною орбітальною, яка зазнає суттєвого перекриття із станами поверхні поблизу рівня Фермі. Аналіз заселеності окремих орбіталей вказує, що заряд втрачають іони гідрогену, тоді як нітроген у молекулі практично не змінює заряду.

Донорний характер перенесення заряду узгоджується із даними експериментальних досліджень, згідно з якими електронна провідність у тонких плівках оксиду цинку  $n$ -типу зростає під впливом парів H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub> і CO [27-28].

### 2.4. CH<sub>3</sub>OH та C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH на поверхні (10 $\bar{1}$ 0) ZnO

На рис. 7-8 зображено результат взаємодії молекул метанолу та етанолу із поверхнями ZnO. При наближенні молекул до поверхонь їх взаємодія порушує початкову конфігурацію, індукуючи процес хемісорбції молекул газу на поверхні. Атоми O (CH<sub>3</sub>OH, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) формують зв'язок із атомом цинку поверхні, атоми метилової (етилової) групи не взаємодіють із поверхнею. Вісь C-O метанолу (етанолу) нахилена від нормалі до поверхні на кут 50.84° (50.79°). Відстані між атомами OH-груп, які взаємодіють із поверхнею, зростають на 0,06 Å для обох молекул у порівнянні із відповідними значеннями для вільних молекул. Відстань між атомами H (CH<sub>3</sub>OH, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) та O (ZnO) становить 1.57 Å, що вказує на присутність водневого зв'язку, так як вона є суттєво меншою суми відповідних Ван-дер-Ваальсових радіусів атомів (2,72 Å).

Крім згаданого зростання довжини молекулярного зв'язку у OH-групах, геометрія молекул метанолу та етанолу після адсорбції на

поверхні ZnO практично не змінюється. Значення кута COH зростає лише на 1°, довжини зв'язків C-O зростають не більше ніж на 0,015 Å. Зміни у довжинах зв'язків C-H є незначними, тоді як кут HCH змінюється в межах 1,5°. Тоді як геометричні зміни у молекулах CH<sub>3</sub>OH і C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH є незначними, адсорбція цих молекул приводить до значних змін у структурі поверхні ZnO. Найбільш значною зміною є зміщення атомів Zn вздовж нормалі до поверхні на 0,2 – 0,25 Å.

Енергетичний вигравш в адсорбції молекул метанолу та етанолу по відношенню до чистої поверхні кристала та вільних молекул у газовій фазі становить 1,25 eV та 1,29 eV, відповідно. Як згадано вище, адсорбція молекул приводить до значних деформацій поверхні (10 $\bar{1}$ 0) кристала ZnO, отже, енергія адсорбції складається із енергетичних затрат на деформацію поверхні та енергетичного вигравшу від утворення зв'язку молекула-поверхня, яке приводить до змін електронної густини. Обчислені затрати на деформацію поверхні становлять 0,13 eV та 0,14 eV, відповідно. Це становить 10% від енергії адсорбції, що вказує на суттєвий внесок зміни геометрії поверхні у енергетику адсорбційного процесу.

Аналіз розподілів електронної густини та заселеностей орбіталей за Маллікеном вказує на те, що НОМО-орбіталі молекул метанолу та етанолу відіграють визначальну роль у перенесенні заряду завдяки суттєвому змішуванню із електронними станами оксиду цинку поблизу рівня Фермі. Відбувається перенесення заряду від молекул газів до атомів поверхні кристалу, яке супроводжується зростанням електронної густини між атомами O (CH<sub>3</sub>OH, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) та Zn і формуванням донорно-акцепторного зв'язку, в якому «одиноким» електронна пара кисню є донором для акцептора – іона цинку. У поверхневій області найбільш значні зміни полягають в перерозподілі електронної густини поряд із іонами O поверхні, внаслідок відштовхувальної взаємодії із іонами оксигену молекул. Зменшення електронної густини на атомі гідрогену узгоджується із зростанням O-H зв'язку у молекулах, і є додатковим підтвердженням внеску водневого зв'язку H-O(ZnO) у механізм зв'язування молекул з поверхнею кристалу.

### 2.5. H<sub>2</sub> на поверхні (10 $\bar{1}$ 0) ZnO

Взаємодія молекули H<sub>2</sub> із поверхнею (10 $\bar{1}$ 0) ZnO описується процесом фізичної адсорбції, який супроводжується незначним зростанням довжини внутрішнього зв'язку H-H до 0,762 Å від значення 0,748 Å для вільної молекули водню (рис. 9). Відстань між поверхневим атомом цинку і адсорбованою молекулою H<sub>2</sub> є більшою, ніж довжина зв'язку Zn-O для кристалу ZnO, яка становить 1,890 Å.

Мала величина енергії адсорбції (-0,23 eV) узгоджується із даними розрахунків (13,1 кДж/мол.) напівемпіричним ЛКАО методом [29] та експериментальними підтвердженнями стабільної фізичної адсорбції молекулярного гідрогену при

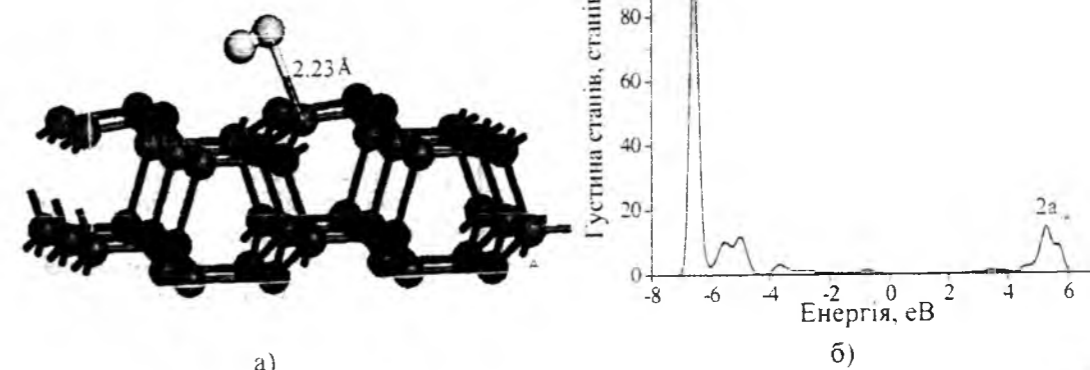


Рис. 9. Оптимізована конфігурація (а) та розподіл густини станів (б) молекули H<sub>2</sub> на поверхні (10 $\bar{1}$ 0).

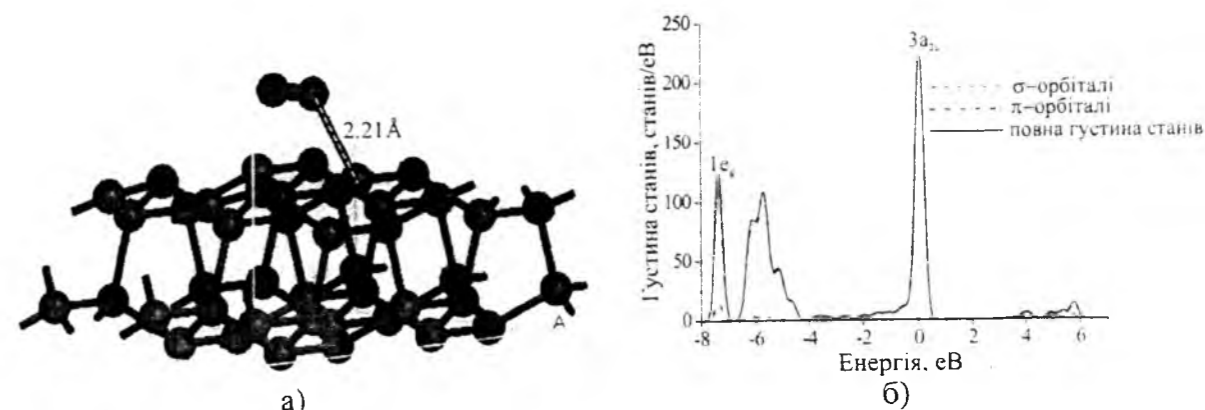


Рис. 10. Оптимізована конфігурація (а) та розподіл густини станів (б) молекули O<sub>2</sub> на поверхні (10 $\bar{1}$ 0).

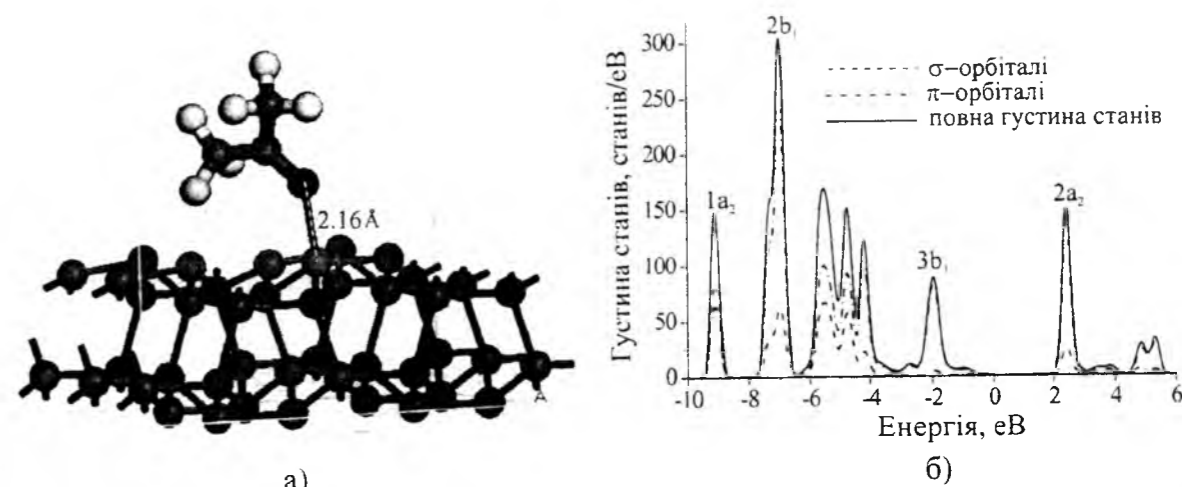


Рис. 11. Оптимізована конфігурація (а) та розподіл густини станів (б) молекули ацетону на поверхні (10 $\bar{1}$ 0).

низьких температурах [30-31].

### 2.6. O<sub>2</sub> на поверхні (10 $\bar{1}$ 0) ZnO

Взаємодія молекулярного кисню із неполярною поверхнею оксиду цинку описується процесом фізичної адсорбції. Довжина зв'язку вільної молекули дорівнює 1,226 Å, а адсорбованої на поверхні – 1,286 Å. У випадку взаємодії молекули кисню на поверхні (10 $\bar{1}$ 0) в зоні провідності з'являється

акцепторний рівень O<sub>2</sub> (рис. 10 б).

В результаті процесу адсорбції молекула кисню отримує заряд, тобто відбувається перенесення заряду від поверхні ZnO на молекулу O<sub>2</sub>. В результаті утворюється негативно заряджена поверхня та позитивно заряджені донори у межах поверхневої області просторового заряду. Отримані результати співпадають з даними експерименту [32].



### 2.7. CH<sub>3</sub>(CO)CH<sub>3</sub> на поверхні (10 $\bar{1}$ 0) ZnO

У випадку адсорбції молекули ацетону атомом оксигену CH<sub>3</sub>(CO)CH<sub>3</sub> формує зв'язок з атомом цинку (ZnO), при цьому кут нахилу зв'язку C-O ацетону до нормалі поверхні становить 43,1° (рис. 11,а). Внаслідок релаксаційної процедури довжина зв'язку C-O молекули ацетону змінюється на 0.02 Å, а довжини зв'язків C-C всередині молекули зменшуються приблизно на 0.01-0.02 Å. Значення кутів OCC змінюються в межах 2.5°, а значення кутів HCH – в межах 1°, при цьому зміни в довжинах зв'язків C-H є незначними.

Варто відзначити найбільше значення енергії адсорбції серед досліджуваних молекул, отримане при хемісорбції молекул ацетону на поверхні ZnO. Аналіз заселеностей за Малікеном та Хіршвельдом показують внутрішній перерозподіл заряду у молекулі та частковий перехід зарядової густини від молекули до поверхні кристала ( $\Delta q_m = 0,113e$ ,  $\Delta q_k = 0,104e$ ).

Важливість структурної релаксації досліджуваних моделей молекула-поверхня кристалу підтверджується розрахунком енергії адсорбції молекул газів на ідеальній чистій поверхні (10 $\bar{1}$ 0) ZnO, в якій всі атоми є «замороженими» у своїх просторових позиціях. Наприклад, для молекули ацетону обчислена енергія адсорбції без релаксації геометричних параметрів поверхні є меншою на 0.83 eV у порівнянні із розрахунками, що передбачають релаксаційну процедуру.

### Висновки

Результати роботи можна узагальнити наступним чином: рівноважні параметри оптимізованих моделей, значення енергій зв'язку для системи ZnO-молекула узгоджуються з іншими теоретичними дослідженнями і даними експерименту, модель триперіодичної пластини адекватно відображає поверхні кристала ZnO: релаксація поверхні вносить важливі внутрішні зміни іонних позицій вздовж напрямку *z*. Показано важливість врахування релаксації поверхні для аналізу процесів адсорбції молекул газів на поверхні оксиду цинку.

Обґрунтовуються два механізми сенсорної сприйнятливості поверхонь ZnO: адсорбційно-індукована реконструкція поверхні: перенесення заряду, яке приводить до зміни електронної структури поверхні ZnO і в результаті до зміни електропровідності.

Зонна структура поверхні ZnO змінюється відповідно зі зміною типу адсорбату і  $E_{ad}$ . Адсорбція молекул газу приводить до реконструкції поверхні і сприяє обміну електронами між адсорбованими молекулами і поверхнею півки. В результаті змінюється робота виходу системи і поверхнева концентрація носіїв. Зміна електронної провідності може спостерігатись на експерименті.

- [25] W.J. Hehre, L. Radom, P.R. Schleyer, J.A. Pople, *Ab initio Molecular Orbital Theory* (Wiley, New York, 1986).
- [26] E.I. Solomon, P.M. Jones, J.A. May. *Chem. Rev.* 93, 2623 (1993).
- [27] J.X. Wang, X.W. Sun, Y. Yang, H. Huang, Y.C. Lee, O.K. Tan, L. Vayssieres. *Nanotechnology* 17, 4995 (2006).
- [28] Z. Fan, J. G. Lu. *Appl. Phys. Lett.* 86, 123510 (2005).
- [29] J.B.L. Martins, C.A. Taft, E. Longo, J. Andres, *J. Mol. Struct -Theochem* 398, 457 (1997).
- [30] B. Fubini, E. Giamello, G. Dellagatta, G. Venturello, *J. Chem. Soc.* 78, 153 (1982).
- [31] V. Bolis, B. Fubini, E. Giamello, A. Reller. *J. Chem. Soc.* 85, 855 (1989).
- [32] Q. H. Li, T. Gao, Y. G. Wang, T. H. Wang, *Appl. Phys. Lett.* 86, 123117 (2005).

O.V. Bovgyra, M.V. Kovalenko

### Electronic-Adsorption Properties of Nonpolar (10 $\bar{1}$ 0) ZnO Surface

*Ivan Franko National University of Lviv, Lviv, Ukraine*

The adsorption of H<sub>2</sub>O, CO, NH<sub>3</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, methanol, ethanol, and acetone on nonpolar (10 $\bar{1}$ 0) ZnO surface were investigated using first principles calculations. The optimal adsorption positions and orientations of considered molecules on ZnO surface are determined and the adsorption energies are calculated. Two mechanisms of adsorption process are considered: adsorption-induced reconstruction of the ZnO surface: charge transfer between the molecules and the surface, that lead to the changes of electronic structure of the ZnO surface.

- [1] G. Eranna, B.C. Joshi, D.P. Runthala, R.P. Gupta, *Crit. Rev. Sol. State Mater. Sci* 29, 111 (2004).
- [2] C.S. Rout, A.R. Raju, A. Govindaraj, C.N.R. Ra, *Solid State Commun.* 138, 136 (2006).
- [3] J. Xu, Q. Pan, Y. Shun, Z. Tian. *Sens. Actuators B Chem.* 66, 277 (2000).
- [4] S.M. Chou, L.G. Teoh, W.H. Lai, H.P. Su, M.H. Hon, *Sensors* 6, 14201427 (2006).
- [5] G.S.T. Rao and D. T. Rao, *Sens. Actuators B: Chem.* 55, 166 (1999).
- [6] P.P. Sahay, *J. Mat. Sci.* 40, 4383 (2005).
- [7] L. Wu, F.F. Song, X. Fang, Z.-X. Guo and S Liang, *Nanotechnology* 21, 475502 (2010).
- [8] Q. Yuan, Y.-P. Zhao, L. Li, T. Wang, *J. Phys. Chem. C* 113, 6107 (2009).
- [9] J.B.L. Martins, E. Longo, O.D.R. Salmon, V.A.A. Espinoza, C.A. Taft, *Chem. Phys. Lett.* 400, 481 (2004).
- [10] B. Meyer, *Phys. Rev. B* 69, 045416 (2004).
- [11] B. Meyer, D. Marx, O. Dulub, U. Diebold, M. Kunat, D. Langenberg, C. Wöll, *Angewandte Chemie-International Edition* 43, 6642 (2004).
- [12] B. Meyer, D. Marx, *Phys. Rev. B* 67, 035403 (2003).
- [13] D. Scarano, G. Spoto, S. Bordiga, A. Zecchina and C. Lamberti, *Surf. Sci.* 276, 281 (1992).
- [14] F. Patolsky, B.P. Timko, G. Zheng, C.M. Lieber, *MRS Bulletin* 32, 142 (2007).
- [15] Z.W. Pan, Z.R. Dai, Z.L. Wang, *Science* 291, 1947 (2001).
- [16] R.A. Evarestov, *Quantum Chemistry of Solids. The LCAO First-Principles Treatment of Crystals* (Springer, Berlin-Heidelberg, 2007).
- [17] А.В. Бандура, Р.А. Эварестов, Неэмпирические расчеты кристаллов в атомном базисе (СПбГУ, СПб, 2004).
- [18] M.J. Gillan, P.J.D. Lindan, L.N. Kantorovich, S.P. Bates, *Mineralog. Magazine* 62(5), 669 (1998).
- [19] David Vanderbilt, *Phys. Rev. B.* 41(11), 7892 (1990).
- [20] J.P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* 45, 13244 (1992).
- [21] R.S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* 23, 1833 (1955).
- [22] F.L. Hirshfeld, *Theor. Chim. Acta B* 44, 129 (1977).
- [23] A. Beltran, J. Andrés, M. Calatayud, J.B.L. Martins, *Chem. Phys. Lett.* 338, 224 (2001).
- [24] O. Dulub, B. Meyer, and U. Diebold, *Phys. Rev. Lett.* 95, 136101 (2005).

УДК 621.315.592.

ISSN 1729-4428

Д.М. Фреїк<sup>1</sup>, Т.О. Парашук<sup>1</sup>, Б.П. Волочанська<sup>1</sup>, М.А. Рехтета<sup>2</sup>, Р.В. Дінжос<sup>2</sup>

## Термодинамічні параметри сфалеритних кристалів CdS у представленні квантової хімії

<sup>1</sup>Фізико-хімічний інститут,  
ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»,  
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76018, Україна.  
<sup>2</sup>Лабораторія фізики полімерів,  
Миколаївський національний університет імені В.О. Сухомлинського,  
24, Никольська вул., 54030 Миколаїв, Україна  
E-mail: taras-parashchuk@i.ua

На основі аналізу кристалічної та електронної будови кристалів CdS кубічної фази типу сфалериту побудовано кластерні моделі для розрахунку геометричних та термодинамічних параметрів. Згідно теорії функціоналу густини (DFT), з використанням гібридного валентного базисного набору B3LYP визначено температурні залежності енергії  $\Delta E$  та ентальпії  $\Delta H$  утворення, енергії Гіббса  $\Delta G$ , ентропії  $\Delta S$  теплоємності при сталому об'ємі  $C_V$  та тиску  $C_P$  кристалів. Одержані аналітичні вирази температурних залежностей представлених термодинамічних параметрів, які апроксимовані із даних квантово-хімічних розрахунків за допомогою математичного пакету Maple 14. Результати ab initio розрахунків порівняно із експериментом.

**Ключові слова:** DFT, моделі кластерів, калориметричні вимірювання, термодинамічні параметри.

Стаття надійшла до редакції 11.11.2013; прийнята до друку 15.12.2013.

### Вступ

Кадмій сульфід, завдяки унікальним фотопровідним і люмінесцентним властивостям, використовується при виготовленні на його основі інжекційних лазерів, елементів сонячних батарей, фотоприймачів, фоторезисторів, скінтіляторів для реєстрації елементарних частинок і гамма-випромінювання [1],[2].

Кадмій сульфід кристалізується у двох фазах: кубічній (сфалерит) і гексагональній (вюрцит) (рис. 1, а,б). Сфалеритна структура CdS є стабільною при низьких температурах і має параметр ґратки  $a=5.8250 \text{ \AA}$ , із відстанню між атомами Cd і S  $x=2.52 \text{ \AA}$ . Температура плавлення сфалериту 1873 K, а ширина забороненої зони при кімнатній температурі  $E_g = 2.42 \text{ eV}$  [2], [3]. Гексагональна високо-температурна структура CdS має параметри  $a=4.1368 \text{ \AA}$ ,  $c=6.7163 \text{ \AA}$ . Температура поліморфного фазового переходу «сфалерит-вюрцит» знаходиться в температурному діапазоні (973-1073) K [4]. Так як ці мінерали не широко розповсюджені у природі, то для промислового використання та науково-технічних робіт сульфід кадмію отримують шляхом синтезу елементів Cd і S [3].

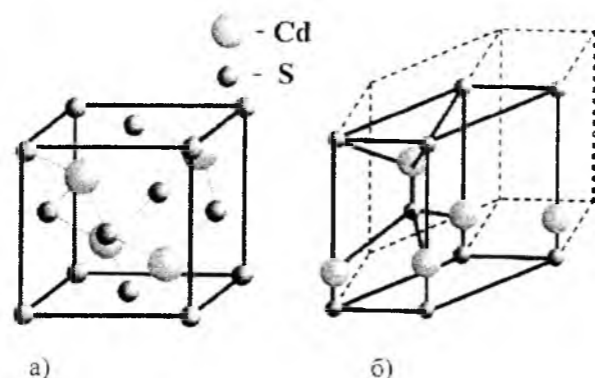


Рис. 1. Кристалічна структура сфалериту а) і вюрциту б).

Ефективне застосування кристалічного CdS потребує знання термодинамічних параметрів. Поведінка їх із температурою є теж не менш важливою характеристикою.

У даній роботі методами квантової хімії та калориметричними дослідженнями зроблена оцінка термодинамічних параметрів та їх температурних залежностей.

### I. Методика дослідження

Синтез кадмій сульфід у кварцових ампулах шляхом сплавлення елементів кадмію (КД-0000) та сульфур (ТВ-4) (згідно сертифікату, вміст основної речовини не менше, ніж 99.9999% та 99.9997%, відповідно) взятих в стехіометричних співвідношеннях, з точністю до  $10^{-4}$  г. Попередньо елементи додатково очищали методом зонної плавки. Концентрація фонових домішок у вихідних компонентах не перевищувала  $10^{-5}$  ваг.%. Отримані зразки CdS періодично перевірялися на вміст неконтрольованих домішок методами атомного абсорбційного аналізу, вторинно-йонної, Оже- та лазерної мас-спектрометрії.

Вимірювання ізобарної теплоємності в температурному інтервалі 13-300 K проводились на установці типу КУ-300. А у діапазоні від 300 K до 600 K за допомогою диференційного охолоджуючого калориметра Parkin-Elmer. Принцип роботи якого ґрунтується на порівнянні теплових потоків зразка і еталону. Калориметричні вимірювання проводилися на кристалічних зразках масою до 12 мг і розмірами  $2 \times 2 \times 4 \text{ мм}$ .

Температура і енергія калібрування калориметра здійснювалися при розплаві чистих металів In, Sn, Bi, Al, Cu з відомими і точними значеннями температури і ентальпії плавлення.

Обчислення термодинамічних параметрів проводили за допомогою пакету програм Firefly (PCGameSS) в рамках теорії методу функціоналу густини (DFT), з використанням гібридного базисного набору валентних електронів B3LYP [5]. Візуалізація просторових структур здійснювалася з використанням Chemcraft.

### II. Елементи теорії

2.1. Термодинамічні величини і квантова хімія. У наближенні жорсткої молекули (бар'єри внутрішнього обертання і інверсія значно перевищують  $kT$ ) можна визначити, нехтуючи ангармонічністю коливань і деякими іншими ефектами, ряд термодинамічних параметрів: енергію  $\Delta E$  та ентальпію  $\Delta H$  утворення, вільну енергію Гіббса  $\Delta G$ , теплоємність при сталому об'ємі  $C_V$ , ентропію  $\Delta S$ .

Ентальпія утворення  $\Delta H$  кристалів визначається наступним чином [3]:

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

де  $H_{elec}$  – електронна складова ентальпії,  $H_{vib}$  – коливна складова ентальпії,  $H_{vib}^0$  – ентальпія нульових коливань,  $H_{rot}$  – оберտальна складова ентальпії,  $H_{trans}$  – поступальна складова ентальпії,  $R$  – універсальна

газова стала,  $T$  – температура. Аналогічним чином розраховувалася енергія утворення  $\Delta E$ .

Обертальна і поступальна складові ентальпії представляються наступним чином:

$$H_{rot} = \frac{3}{2} NkT \quad (2)$$

де  $N$  – загальна кількість атомів,  $k$  – стала Больцмана.

$$H_{trans} = \frac{5}{2} NkT \quad (3)$$

Ентальпія коливань є функцією  $(3N-6)$  коливальних частот молекул.

Ентальпія нульових коливань:

$$H_{vib}^0 = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N-6} h\nu_i \quad (4)$$

де  $h$  – стала Планка,  $\nu_i$  – частота  $i$ -го коливання.

Колівний вклад у ентальпію (залежить від  $T$ ):

$$H_{vib}(T) = \sum_{i=1}^{3N-6} \left( \frac{h\nu_i}{e^{h\nu_i/kT} - 1} \right) \quad (5)$$

Ентропія визначалася за наступною формулою:

$$\Delta S = S_{trans} + S_{rot} + S_{vib} + S_{elec} - nR \left[ \ln \left( \frac{nN_0}{M} \right) + 1 \right] \quad (6)$$

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

Поступальна складова ентропії  $S_{trans}$  є наступною:

$$S_{trans} = nR \left\{ \frac{2}{3} + \ln \left[ \left( \frac{2MkT\pi}{h^2} \right)^{\frac{2}{3}} \left( \frac{nRT}{P} \right) \right] \right\} \quad (7)$$

Обертальна  $S_{rot}$  і коливна  $S_{vib}$  складові ентропії обчислювалися аналогічно до складових ентальпії.

Теплоємність при сталому об'ємі, згідно вказаних наближень, визначається наступною формулою:

$$C_V = C_{V(trans)} + C_{V(rot)} + C_{V(vib)} \quad (8)$$

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

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

$$C_{V(vib)} = R \left( \frac{hc}{kT} \right)^2 \sum_{i=1}^{3N-6} \frac{g_i \nu_i^2 e^{-\frac{hc\nu_i}{kT}}}{\left[ 1 - e^{-\frac{hc\nu_i}{kT}} \right]^2} \quad (9)$$

де  $g_i$  – ступінь виродження  $i$ -го коливання.

Розрахувавши вклади енергії нульових коливань і окремих ентропійних членів молекул реагентів  $A$  і продуктів  $B$ , можна обчислити енергію Гіббса кристалу при будь-якій температурі  $T$ .

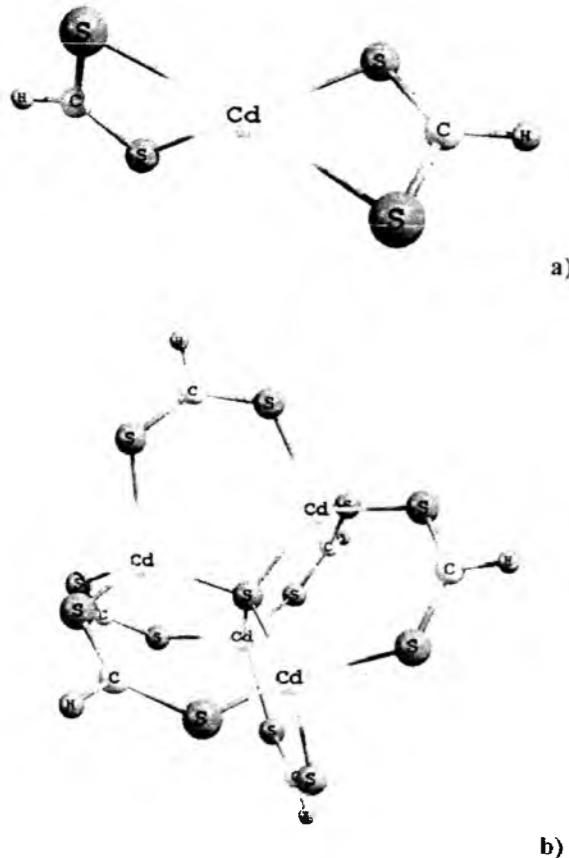


Рис. 2. Модель кластерів А ( $CdC_2H_2S_4$ ) (а) і В ( $Cd_4C_6H_6S_{13}$ ) (б) відповідно для кубічної фази CdS.

$$\Delta G = H_A - H_B + \frac{1}{2} \sum_{i \in A} h\nu_i - \frac{1}{2} \sum_{j \in B} h\nu_j - T(S_{vibr}^A - S_{vibr}^B + S_{rot}^A - S_{rot}^B + S_{trans}^A - S_{trans}^B) \quad (10)$$

Представлена ідеологія розрахунку з успіхом використовується у квантово-хімічних програмах розрахунку [5].

**2.2. Моделі кластерів.** Розглянемо характер зв'язку Cd-S, взявши до уваги конфігурацію їх валентних електронів складових атомів: Cd -  $4d^{10}5s^2$  і S -  $3s^2 3p^4$ . Електронна структура сполук АІІ ВІІІ детально висвітлена у роботі [3]. Тобто, у системі Cd-S присутні два валентні електрони металу та чотири валентні електрони халькогену. Кожен атом металу (халькогену) у кубічній фазі CdS має чотири сусідні атоми халькогену (металу), звідки слідує, що у двох зв'язках Cd-S бере участь три електрони атома халькогену та один електрон атома металу (два електрони на один зв'язок).

Граничні умови кластерів утворювалися на основі наступних міркувань. Двом крайовим атомам сульфуру відповідають три електрони на два зв'язки. Тобто, залишається п'ять електронів на два зв'язки, які не скомпенсовані. Для компенсації цих електронів у кластер додавали атоми карбону (С), які забирають

чотири електрони від халькогену і ще один некомпенсований електрон компенсується атомом гідрогену (Н). Тобто на двох атомах сульфуру є п'ять некомпенсованих електронів, які скомпенсовуються п'ятьма електронами атомів карбону і гідрогену.

Збереження геометричних параметрів після оптимізації у межах 2% похибки визначає раціональність такого вибору. Застосування представленої кластерної моделі дозволяє проводити розрахунки термодинамічних характеристик з достатньою точністю навіть при використанні невеликих кластерів.

**2.3. Особливості розрахунку.** При обчисленні  $\Delta E$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta G$  використовувалися наступна методика врахування початкових умов, яка показана на прикладі енергії утворення  $\Delta E$ . Спочатку розраховували енергію утворення кластера А  $\Delta E_A$  (рис. 2,а) згідно [3]:

$$\Delta E_A = E - \sum E_{el} + \sum E_{at} \quad (11)$$

де  $\Delta E$  – енергія утворення;  $E$  – загальна енергія системи;  $E_{el}$  – електронна енергія атомів, що складають систему (у атомарному стані);  $E_{at}$  – енергія атомізації атомів. Загальна та електронна енергії системи бралися з результатів розрахунку, а всі інші величини – із довідникових матеріалів [6].

Аналогічним чином була розрахована енергія утворення кластера В  $\Delta E_B$  (рис. 2 б). Після цього від енергії утворення кластера В віднімалася потрібна величина енергії утворення кластера А, тобто, від величини енергії утворення кластера, що складається із фрагменту кристала сфалериту та трьох лігандів, віднімалася енергія утворення трьох лігандів. Отримане значення цієї величини можна віднести до реального кристала [3]:

$$\Delta E = \Delta E_B - 3 \cdot \Delta E_A \quad (12)$$

На основі обчислених коливальних спектрів, було проведено розрахунок термодинамічних характеристик кристалів CdS при різних температурах (рис. 3-5).

У випадку із теплоємностями, від величини теплоємності утворення більшого кластера віднімалася потрібна величина теплоємності меншого кластера. Тобто від  $C_V$  ( $C_P$ ) кластера, що складається з фрагменту кристала CdS та трьох лігандів, віднімалася  $C_V$  ( $C_P$ ) трьох лігандів. Отримане значення молярних теплоємностей при сталому об'ємі та тиску відповідно можна віднести до кристалів кадмій сульфід.

### III. Результати дослідження та їх обговорення

**3.1. Термодинамічні параметри.** На рис. 3.4 представлено зміну енергії утворення  $\Delta E$ , ентальпії утворення  $\Delta H$ , енергії Гіббса  $\Delta G$  та ентропії  $\Delta S$  для сфалеритних кристалів CdS при температурі від 20 К

до 800 К. Їх аналітичні вирази можна представити залежностями:

$$\Delta E(T) = 0,1549 \cdot T + 123,8; \quad (13)$$

$$\Delta H(T) = 0,14 \cdot T + 114,28; \quad (14)$$

$$\Delta S(T) = 22,0536 \ln(T) - 58,5034; \quad (15)$$

$$\Delta G(T) = 0,3165 \cdot T + 135,03. \quad (16)$$

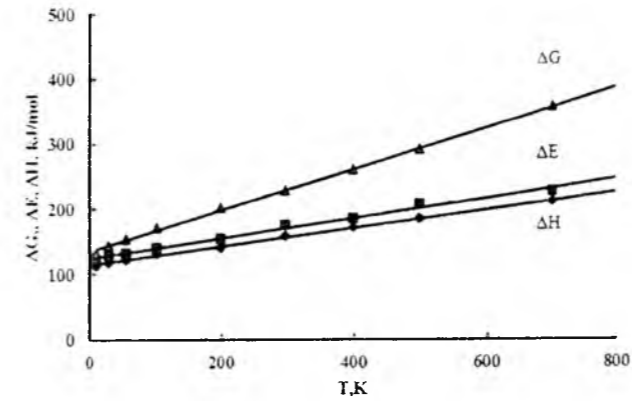


Рис. 3. Температурна залежність енергії  $\Delta E$  та ентальпії утворення  $\Delta H$ , енергії Гіббса  $\Delta G$  для сфалеритних кристалів CdS.

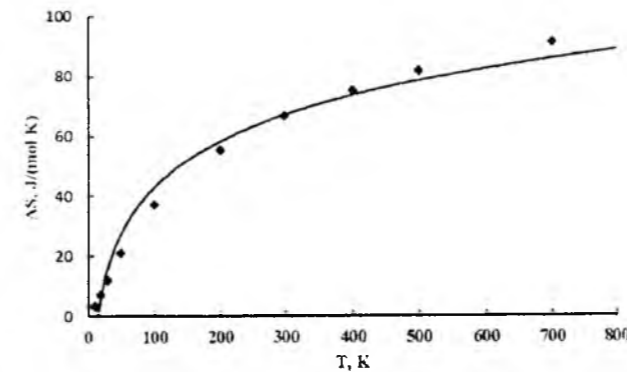


Рис. 4. Температурна залежність ентропії  $\Delta S$  для сфалеритних кристалів CdS.

У таблиці представлені літературні і розраховані нами значення геометричних і термодинамічних параметрів при нормальних умовах. Видно, що розрахований параметр ґратки а кластерних моделей добре узгоджується із відомими даними [7],[8].

**3.2. Теплоємності при сталому об'ємі  $C_V$  та тиску  $C_P$ .** Теплоємність при сталому об'ємі  $C_V$

(аналогічно для  $C_P$ ), згідно вказаних наближень, визначається наступною формулою:

$$C_V = C_{V(trans)} + C_{V(rot)} + C_{V(vib)} \quad (17)$$

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

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

$$C_{V(vib)} = R \left( \frac{hc}{kT} \right)^2 \sum \frac{g_i \nu_i^2 e^{-\frac{g_i \nu_i}{kT}}}{\left[ 1 - e^{-\frac{g_i \nu_i}{kT}} \right]^2} \quad (18)$$

де  $g_i$  – ступінь виродження і-го коливання.

Щодо розрахунку теплоємності у представленому кластерному методі, від величини  $C_V$  ( $C_P$ ) утворення більшого кластера віднімалася потрібна величина теплоємності меншого кластера. Тобто від  $C_V$  ( $C_P$ ) кластера, що складається з фрагменту кристала CdS та трьох лігандів, віднімалася  $C_V$  ( $C_P$ ) трьох лігандів. Отримане значення молярних теплоємностей при сталому об'ємі та тиску відповідно можна віднести до кристалів кадмій сульфід.

Згідно [4] температурна залежність теплоємності кристалічних структур визначається наступною функцією:

$$C = a + b \cdot 10^{-3} T - c \cdot 10^{-5} T^2 \quad (19)$$

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

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

$$C_V = 24,0004 + 33,3837 \cdot 10^{-3} T - 0,0259 \cdot 10^{-5} T^2, \quad (20)$$

$$C_P = 29,8814 + 36,450 \cdot 10^{-3} T - 0,0321 \cdot 10^{-5} T^2. \quad (21)$$

Отримані значення теплоємностей при сталому

Таблиця  
Основні структурні і термодинамічні характеристики кристалів сфалериту CdS

Параметр	Літературні дані	Розрахунок
Стала ґратки a, Å	5,8250 [7]	5,79
Відстань між різнойменними атомами, Å	2,52 [8]	2,568
Ентальпія утворення, $-\Delta H_{298,15}$ , kJ/mol	161,9 [9]	171,12
Енергія Гіббса, $-\Delta G_{298,15}$ , J/mole·K	156,5 [9]	260,00
Ентропія $S_{298,15}$ , J/mol·K	64,9 [9]	66,54
Теплоємність, $C_{298,15}$ , J/mol·K	48,676 [10]	47,06

об'ємі  $C_v$  та сталому тиску  $C_p$  при різних температурах відображено на рис. 5. Також було здійснене порівняння результатів розрахунку із вимірними експериментальними значеннями.

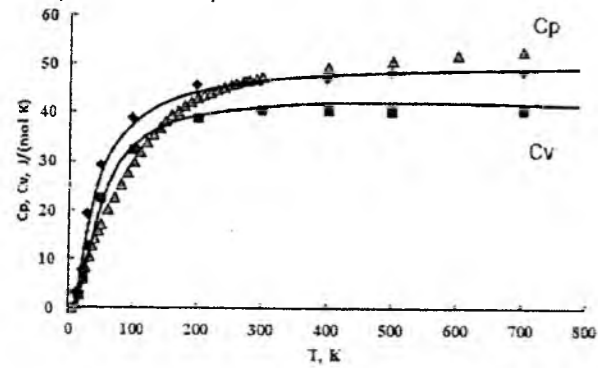


Рис. 5. Температурні залежності ізохорної  $C_v$  -  $\square$  та ізобарної  $C_p$  -  $\triangle$  теплоємностей та експериментальні значення  $C_p$  -  $\Delta$  сфалеритних кристалів CdS.

Зауважимо, що в області низьких температур, експериментальні значення ізобарної теплоємності добре співпадають із апроксимаційною розрахунковою кривою. Значення квантово-хімічного розрахунку при температурах вищих 300 К є занижені відносно експериментальних. Останнє пов'язано із ангармонічністю коливань реального кристалу, що важко врахувати у теоретичній моделі [9]. Також, проглядається розходження експериментальних і теоретичних результатів у області температур 40-200 К, що є прогнозованим, оскільки дана область важко піддається теоретичному аналізу.

Необхідно звернути увагу на те, що для розрахунку теплоємностей при 298.15 К їх температурні залежності були згладжені до 0 К. При цьому використано моделі, які включають фононний внесок у теплоємність у вигляді комбінації функцій Дебая і Ейнштейна, а також електронну складову [11].

Потрібно відмітити, що представлені функції теплоємностей від температури (рис. 5) є важливими для розрахунку характеристичних температур Дебая, що, в свою чергу дає розуміння аналізу процесів

фононного теплопереносу, а також взаємодії фононів один з одним та із дефектами кристалічної структури [9].

Відзначимо, що результати розрахунку енергії утворення  $\Delta E$ , ентальпії утворення  $\Delta H$ , ентропії  $\Delta S$  та енергії Гіббса  $\Delta G$  надають цінну інформацію про зміни властивостей кристалів у широкому інтервалі температур. Останнє, є важливим при отриманні кристалів із прогнозованими наперед властивостями.

## Висновки

1. На основі кристалічної та електронної будови кубічного CdS, а також його фізико-хімічних властивостей запропоновано кластерні моделі і граничні умови для розрахунку термодинамічних параметрів.
2. Визначено температурні залежності термодинамічних параметрів кристалів CdS: енергії утворення  $\Delta E$ , ентальпії утворення  $\Delta H$ , ентропії  $\Delta S$  та енергії Гіббса  $\Delta G$ .
3. Із перших принципів отримано аналітичні вирази для температурних залежностей теплоємності сфалеритних кристалів CdS при сталому об'ємі  $C_v$  і тиску  $C_p$ .

Робота виконана в рамках держбюджетної теми №01074006768 Міністерства освіти і науки України.

**Фреїк Д.М.** – заслужений діяч науки і техніки України, доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри фізики і хімії твердого тіла;  
**Парашук Т.О.** – аспірант кафедри фізики і хімії твердого тіла;  
**Волочанська Б.П.** – аспірант кафедри фізики і хімії твердого тіла;  
**Рехтета М.А.** – кандидат фізико-математичних наук, професор кафедри фізики;  
**Дінжос Р.В.** – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри фізики.

[11] H. Cui-E, Z. Zhao-Yi, Ch. Yan, Ch. Xiang-Rong, C. Ling-Cang, Chinese Physics B. 17 (10), 3867 (2008).

D.M. Freik<sup>1</sup>, T.O. Parashchuk<sup>1</sup>, B.P. Volochanska<sup>1</sup>, M.A. Rehteta<sup>2</sup>, R.V. Dinjos<sup>2</sup>

## Thermodynamic Parameters of CdS Sphalerite Crystals in Quantum Chemistry Representation

<sup>1</sup>Physical-Chemical Institute,  
 SHEE "Vasyl Stefaniuk Precarpathian National University"  
 57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine.

<sup>2</sup>Laboratory of Polymer Physics  
 Mykolajiv National University named after V.A. Sukhomlynskiy,  
 24, Nikolska Str., 54030, Nikolaev, Ukraine  
 E-mail: taras-parashchuk@i.ua

Based on the analysis of the crystal and electronic structure of cubic phase CdS crystals of sphalerite the cluster models have been built for calculation of the geometric and thermodynamic parameters. According to density functional theory (DFT) and using the hybrid valence base set B3LYP the temperature dependence of the energy  $\Delta E$  and the enthalpy  $\Delta H$  of formation, Gibbs free energy  $\Delta G$ , entropy  $\Delta S$ , specific heat at constant volume  $C_v$  and pressure  $C_p$  of the crystals have been found. The analytical expressions of the temperature dependences of presented thermodynamic parameters which was approximated from the quantum-chemical calculations data and with using mathematical package Maple 14 have been received. There is compared the results of ab initio calculations and experiment.

**Keywords:** DFT, cluster models, calorimeter measuring, the thermodynamic parameters.

- [1] F. Gao, Q. Lu, Nanoscale Research Letters. 4, 371 (2009).
- [2] A.S.Z. Lahewil, Y. Al-Douri, U. Hashim, N.M. Ahmed, Procedia engineering. 53, 217 (2013).
- [3] С.А. Медведев, Физика и химия соединений АП ВVI, (Мир, М., 1970).
- [4] Н.Х. Абрикосов, Л.Е. Шелимова, Полупроводниковые материалы на основе соединений АIVBVI, (Наука, М., 1987).
- [5] R. Ahiska, D. Freik, T. Parashchuk, I. Gorichok, Turkish Journ. of Physics, 38, 125 (2014).
- [6] W.M. Haynes, CRC handbook of chemistry and physics : a ready-reference book of chemical and physical data, (CRC Press, Boca Raton, Fla, 2010).
- [7] S.Zh. Karazhanov, L.C. Lew Yan Voon, Физика и техника полупроводников. 39 (2) (2005).
- [8] V. Diacomanolis, J.C. Ng, R. Sadler, H. H. Harris, M. Nomura, B.N. Noller, AIP Conference Proceedings. 1234, 613 (2010).
- [9] M. W. Chase, C. A. Daives, J. R. Downey, D. J. Frurip, R. A. McDonald, A. N. Syverud, JPCRD 14 (1), 1856 (1985).
- [10] N.P. Gorbachuk, A.S. Bolgar, V.R. Sidorko, L.V. Goncharuk, Powder Metallurgy and Metal Ceramics. 43, (5-6), 284 (2004).

УДК 621.315.592.

ISSN 1729-4428

Р.О. Дзумедзей, Л.І. Никируй, В.В. Борик, Ю.В. Бандура, Т.П. Гевак

## Термоелектрична ефективність твердих розчинів $PbTe_{1-x}Se_x$ в широкому температурному інтервалі 300-800 К

Фізико-хімічний інститут Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника,  
буль. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76018, Україна, E-mail: fcss@nu.if.ua

Представлено результати дослідження кінетичних параметрів (рухливості, коефіцієнтів термо-ЕРС, електропровідності та теплопровідності) зразків  $PbTe_{1-x}Se_x$  із різним складом  $x = 0; 0.5; 0.15$  та  $0.25$  виготовлених металокерамічним методом. Встановлено оптимальний склад та діапазон температур максимуму термоелектричної добротності.

**Ключові слова:** твердий розчин, кінетичні параметри, синтез.

Стаття поступила до редакції 11.09.2013; прийнята до друку 15.12.2013.

### Вступ

Сьогодні на перше місце у світі виходять питання, що стосуються енергетичної безпеки. Тому дослідження, спрямовані на розвиток методів збереження енергії, перетворення їх із одного виду в інший, накопичення енергії носять пріоритетний характер як на національних, так і на міжнародних рівнях. До кінця цього століття, прогнозована чисельність населення та економічне зростання підвищаться більше ніж у три рази, що призведе до відповідного збільшення світового споживання енергії [1]. Все це, а також загроза глобальної зміни клімату, ставлять нові виклики, які визнають енергетику як пріоритетну основу сьогодення: пошук нових, екологічно чистих та поновлюваних перспективних джерел енергії.

Одним із найперспективніших напрямом альтернативної енергетики є термоелектрика. Стрімкий розвиток новітніх високоточних технологій змушує розробляти термоелектричні пристрої генерації та перетворення енергії для все більш частіших випадків, коли ніякі інші пристрої не можуть бути використаними. Для створення ефективного термоелектричного перетворювача у матеріалі необхідно створювати умови, які б забезпечували, при „незмінній“ електронній підсистемі, значне погіршення фононної складової кристала. Перспективними шляхами для цього є легування матеріалу та утворення твердих розчинів [2-3].

Плюмбум телурид є базовим термоелектричним матеріалом для середнього діапазону температур [4-6], тому часто проводять пошук нових надійних

матеріалів на його основі. Дослідження [7-8] показали, що  $PbTe_{1-x}Se_x$  проявляє гарні термоелектричні властивості, зокрема підвищення термоелектричної добротності на (35-40) % відносно  $PbTe$ . Даний ефект полягає у зменшенні теплопровідності без погіршення електричних властивостей у сплавах [8].

Авторами цієї статті уже розглядалися тверді розчини  $PbTe_{1-x}Se_x$  [9] в межах існування сполуки, тобто від чистого  $PbTe$  до чистого  $PbSe$ . Отримані результати свідчать про термоелектричну ефективність сполуки при низькому вмісті селену.

Дана робота присвячена дослідженням термоелектричних параметрів твердого розчину  $PbTe_{1-x}Se_x$  із різним складом  $x = 0; 0.5; 0.15$  та  $0.25$ .

### I. Методика експерименту

Зразки твердого розчину  $PbTe_{1-x}Se_x$  отримувались шляхом сплавлення бінарних сполук  $PbTe$  і  $PbSe$  стехіометричного складу у вакуумованих кварцових ампулах, які попередньо промивали сумішшю азотної та соляної кислот ( $HNO_3:HCl$  (1:3)) протягом 2 год та кілька разів по чергово деіонізованою водою й спиртом. Заповнені відповідними компонентами ампули вакуумували до тиску  $2 \cdot 10^{-4}$  мм.рт.ст., витримували 0,5 год та запаювали. Далі ампулу у муфельній печі нагрівали до температури 970 К і витримували три години, після чого нагрівали до 1290 К і витримували ще одну годину. Охолодження синтезованого матеріалу в ампулах проводили на повітрі.

Отриманий матеріал подрібнювали в агатовій ступці та виділивши фракції розміру (0,05 - 0,5) мм.

Експериментальні значення рухливості ( $\mu$ ,  $cm^2/Vs$ ) твердого розчину  $PbTe_{1-x}Se_x$

Т, К	Склад $PbTe_{1-x}Se_x$			
	$x=0$	$x=0,05$	$x=0,15$	$x=0,25$
300	776	906	679	526
450	279	304	268	248
600	114	131	118	119
800	51	57	55	56

пресували під тиском (0,5-1) ГПа, в результаті чого отримували циліндричної форми зразки діаметром  $d = 5$  мм та  $l \approx 5-10$  мм. Отримані зразки відпалювались при температурі 800 К.

Мікроструктура синтезованих зразків, а також спресованих брикетів досліджувалась на оптичному мікроскопі МІИ-4.

Фазовий склад отриманого матеріалу (подрібненого і спресованого) визначали методами рентгенографії на установці ДРОН-3 у хромовому випромінюванні за методом порошків у геометрії Бреґга-Брентано в діапазоні кутів сканування  $20^\circ \leq 2\theta \leq 110^\circ$ .

На одержаних таким чином зразках проводили холлівські вимірювання у постійних електричних і магнітних полях.

### II. Елементи теорії розрахунку теплопровідності

Розрахунки електропровідності проводилися із використанням формули [10]:

$$\sigma = \mu en, \quad (1)$$

де  $\mu$  – рухливість,  $e$  – заряд і  $n$  – концентрація носіїв струму відповідно.

Розрахунок термо-ЕРС проводився із використанням виразу, який дозволяє визначити її складові для кожного механізму розсіювання [10]:

$$\alpha = \frac{\pi^2 k^2 T \left( r + \frac{3}{2} \frac{2F}{E_g} + \frac{3}{2} \frac{F}{E_g} \right)}{3eF}, \quad (2)$$

де  $k$  – стала Больцмана,  $r$  – параметр розсіювання,  $F$  – енергія Фермі,  $E_g$  – ширина забороненої зони.

Сумарне значення термо-ЕРС розраховували шляхом сумування кожної її складової  $\alpha = \sum_i \alpha_i$ .

Розрахунок електронної складової теплопровідності проводився згідно закону Відемана-Франца [10-12]:

$$\chi_{en} = L \sigma T, \quad (3)$$

де  $L$  – число Лоренца, яке для невироджених напівпровідників визначається із виразу  $L = (r+2)(k_0/e)^2$ ,  $r$  – параметр розсіювання, показник степеня у залежності довжини вільного

пробігу від енергії,  $k_0$  – стала Больцмана,  $e$  – заряд електрона,  $\sigma$  – коефіцієнт електропровідності,  $T$  – абсолютна температура.

Розрахунок граткової складової теплопровідності проводився з використанням емпіричного виразу [13]:

$$\chi_{gr} = \frac{2k_0 \chi_{en}}{\alpha e - 2k_0}, \quad (4)$$

Емпіричні вирази для розрахунку граткової складової теплопровідності згідно [13-14] дають добре узгодження із експериментом.

Термоелектрична добротність розраховувалась із використанням виразу [6, 9, 15]:

$$ZT = \frac{\alpha^2 \sigma}{\chi} T, \quad (5)$$

де  $\chi = \chi_{en} + \chi_{gr}$  – сумарна теплопровідність.

Дані, необхідні для розрахунку термоелектричних коефіцієнтів та термоелектричної добротності брались із розрахунків рухливості носіїв заряду з використанням варіаційного принципу, який детально висвітлений у роботі [16].

### III. Результати дослідження та їх аналіз

За описаною вище методикою приготовлені зразки  $PbTe_{1-x}Se_x$  із різним складом  $x = 0; 0.5; 0.15$  та  $0.25$ , які були використані для дослідження термоелектричних параметрів у температурному діапазоні (300-800) К. Концентрація носіїв при кімнатній температурі в досліджуваних зразках складала  $(2,3-5,1) \cdot 10^{19} cm^{-3}$ .

У таблиці 1 наведені значення рухливості носіїв заряду отриманих під час холлівських вимірювань для різного складу при різних температурах. Проаналізувавши табличні значення рухливості (табл. 1), помітно, що вона має відносно високі величини при кімнатній температурі. При збільшенні температури її значення різко зменшується внаслідок інтенсифікації процесів розсіювання на йонізованих дефектах та оптичних фонах. Також спостерігається зниження рухливості із збільшенням вмісту селену. Проведені розрахунки рухливості із застосуванням варіаційного принципу вказують на домінування розсіювання на оптичних фонах на всьому досліджуваному діапазоні температур.

Різне зменшення значень рухливості із ростом температури приводить до різкого зменшення

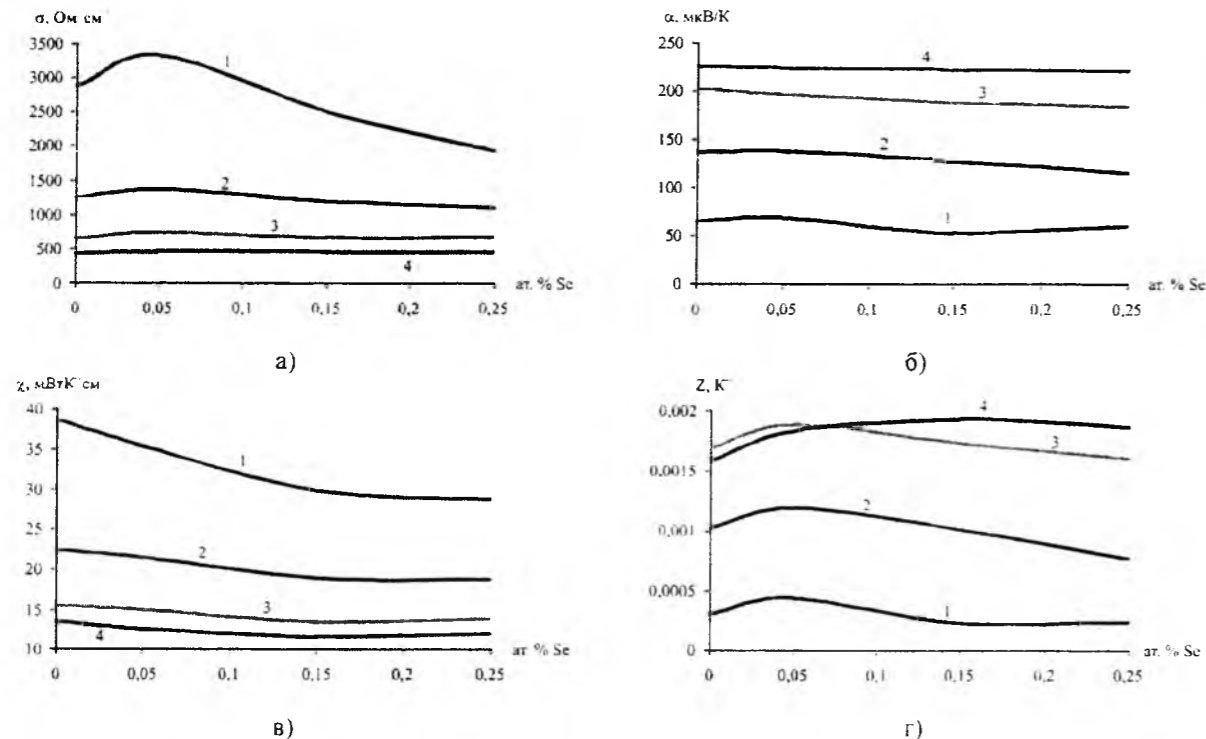


Рис. Залежності термоелектричних параметрів твердого розчину  $PbTe_{1-x}Se_x$  від вмісту селену: а) – коефіцієнт електропровідності, б) – коефіцієнт термо-ЕРС, в) – теплопровідність, г) – термоелектрична добротність; при різних температурах: 1 – 300 К, 2 – 450 К, 3 – 600 К, 4 – 800 К.

електропровідності (рис. а). Проте за рахунок великої концентрації носіїв заряду, навіть при 800 К значення електропровідності має відносно високі значення ( $500 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ ).

Коефіцієнт термо-ЕРС із ростом температури зростає (рис. б) і при 800 К досягає високих значень 230 мкВ/К. Збільшення термо-ЕРС в першу чергу пов'язане із природою класичних матеріалів в яких ріст  $\sigma$  супроводжується зниженням коефіцієнта термо-ЕРС  $\alpha$  і збільшенням електронної теплопровідності  $\chi_{el}$ , а ріст термо-ЕРС  $\alpha$  – зниженням електропровідності відповідно [17-18]. Даний факт також підтверджується поведінкою коефіцієнта теплопровідності (рис. в), який зменшується із ростом температури, власне за рахунок зменшення електронної складової.

Слід звернути увагу також на те, що із збільшенням температури залежності усіх термоелектричних коефіцієнтів (рис. а, б, в) стають лінійними та практично не залежать від вмісту селену. Дану поведінку можна пояснити тим, що вся домішка йонізується.

На основі розрахованих значень кінетичних параметрів нами були підраховані термоелектрична

потужність  $\alpha^2\sigma$  та термоелектрична добротність  $Z$ . Як видно для всіх складів окрім  $x=0,25$  спостерігається максимум для величин  $\alpha^2\sigma$  (табл. 2) при температурі  $\sim 600$  К. Таку поведінку можна пояснити різною швидкістю зростання та спадання коефіцієнту термо-ЕРС та електропровідності відповідно із ростом температури. Величина  $Z$  для всіх температур окрім  $T=800$  К зменшується із збільшенням вмісту селену (рис. г). Поведінка термоелектричної добротності  $Z$  при  $T=800$  К пов'язана в першу чергу із незалежністю від вмісту селену коефіцієнта термо-ЕРС (рис. б, крива 4) при цій температурі. Видно, що зразки складу  $x=0,25$  володіють найкращими термоелектричними параметрами при температурах близьких до 800 К.

### Висновки

1. Синтезовано термоелектричні зразки твердого розчину  $PbTe_{1-x}Se_x$  із різним складом  $x = 0; 0,5; 0,15$  та  $0,25$ .

2. Проведено дослідження кінетичних параметрів у широкому інтервалі температур (300-

Таблиця 2

Термоелектрична потужність ( $\alpha^2\sigma$ , мкВтсм<sup>-1</sup>К<sup>-2</sup>) твердого розчину  $PbTe_{1-x}Se_x$

T, К	Склад $PbTe_{1-x}Se_x$			
	x=0	x=0,05	x=0,15	x=0,25
300	11,9	15,6	6,9	7,1
450	23,0	25,5	19,1	14,6
600	26,2	28,1	23,3	22,3
800	21,2	23,1	22,3	22,4

800) К твердих розчинів  $PbTe_{1-x}Se_x$ .

3. Показано, що оптимальними термоелектричними параметрами володіють зразки складу  $PbTe_{0,75}Se_{0,25}$  за температури 800 К.

Автори висловлюють вдячність проф. Фрейку Д.М. за постановку задач досліджень та обговорення їх результатів.

This research is sponsored by NATO's Public Diplomacy Division in the framework of "Science for Peace" (NATO SPS 984536).

Дзумедзей Р.О. – провідний фахівець відділу з питань інтелектуальної власності;  
 Никируй Л.І. – кандидат фізико-математичних наук, доцент;  
 Борик В.В. – кандидат хімічних наук, доцент;  
 Бандура Ю.В. – студент;  
 Гевак Т.П. – студент.

[1] Report of the Basic Energy Sciences Workshop on Solar Energy Utilization. (DOE, USA, 2005).  
 [2] Н.Х. Абрикосов, Л.Е. Шелимова, Полупроводниковые материалы на основе соединений AIVBVI (Наука, Москва, 1987).  
 [3] В.М. Шперун, Д.М. Фрейк, Р.І. Запужляк. Термоелектрика телуриду свинцю та його аналогів (Плай, Івано-Франківськ, 2000).  
 [4] Dughaish Z.H, Physica B., 322, 205 (2002).  
 [5] Rowe D.M., CRC Handbook of Thermoelectrics (CRC Press, London, New York, Washington, 1995).  
 [6] Анатычук Л.И., Термоэлементы и термоэлектрические устройства: Справочник (Наукова думка, Київ, 1979).  
 [7] I. Kudman, Chapman and Hall, 10271029 (1972).  
 [8] Q. Zhang, F. Cao, W. Liu, K. Lukas, B. Yu, S. Chen, C. Opeil, D. Broido, G. Chen, Z. Ren, Journal of the American chemical society, 134, 10031, (2012).  
 [9] Р.О. Дзумедзей, Л.І. Никируй, О.М. Возняк, Т.П. Гевак, Фізика і хімія твердого тіла 13(3), 600 (2012).  
 [10] Равич Ю.И., Ефимова Р.А., Смирнов И.А., Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe, PbSe, PbS (Наука, Москва, 1968).  
 [11] Фистуль В.И., Введение в физику полупроводников (Высш. шк., Москва, 1984).  
 [12] Шалимова К.В., Физика полупроводников (Энергоатомиздат, Москва, 1985).  
 [13] P. Bhattacharya, R. Fornari, H. Kamimura, Comprehensive semiconductor science and technology (Elsevier, Oxford, 2011).  
 [14] О.И. Марков, Журнал технической физики, 75(6), 132, (2005).  
 [15] Водорез О.С., Месечко А.А., Щуркова Н.В., Рогачева Е.И., Нові технології, 28(2), 84, (2010).  
 [16] Д.М. Фрейк, Л.І. Никируй, Р.О. Дзумедзей, Фізика і хімія твердого тіла, 11(1), 582, (2010).  
 [17] Душак В., Термоелектрика, 1, 5, (2004).  
 [18] Атакулов Ш.Б., Отажонов С.М., Расулов Р.Т., Розіохунова Н., Илхомжуаева Х., ФНП, 7(1-2), 119, (2009).

R.O. Dzumedzey, L.I. Nukuruy, V.V. Boryk, Yu.V. Bandura, T.P. Gevak

## Thermoelectric Efficiency of Solid Solutions $PbTe_{1-x}Se_x$ Over a Wide Temperature 300-800 K

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

The results of research of kinetic parameters (mobility, coefficients thermo power, electrical conductivity and thermal conductivity) samples  $PbTe_{1-x}Se_x$  with different composition  $x = 0; 0,5; 0,15$  та  $0,25$  produced sintered method. The optimum composition and temperature range of maximum thermoelectric figure of merit.

Keywords: solid solution, kinetic parameters, synthesis.

УДК 621.315.592

ISSN 1729-4428

Г.П. Гайдар<sup>1</sup>, П.І. Баранський<sup>2</sup>, В.В. Коломоєць<sup>1</sup>

## Тензоопір багатодолинних напівпровідників n-Si та n-Ge в широкому інтервалі концентрацій

<sup>1</sup>Інститут ядерних досліджень НАН України, пр. Науки, 47, Київ, 03680, Україна, e-mail: gaydar@kinr.kiev.ua

<sup>2</sup>Інститут фізики напівпровідників імені В.Є. Лашкарьова НАН України, пр. Науки, 45, Київ, 03028, Україна

У роботі при  $T = 77.4$  К досліджено тензоопір монокристалів n-Si і n-Ge в широкому інтервалі концентрацій  $10^{14} \leq n_c \leq 2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$  і механічних напружень  $0 \leq X \leq 1.5$  ГПа та обговорено деякі його особливості, що проявляються на межі вирождення електронного газу в цих кристалах. Приведено фізичне обґрунтування одержаних результатів.

**Ключові слова:** кремній, германій, направлена пружна деформація, тензоопір, концентрація носіїв заряду.

Стаття поступила до редакції 10.12.2013; прийнята до друку 15.12.2013.

### Вступ

Дослідження електричних властивостей напівпровідників, які містять досить велику кількість легуючої домішки, стало останнім часом вельми актуальним, оскільки вивчення сильно легованих напівпровідників складає частину більш загальної проблеми: вивчення неупорядкованих структур.

При малих концентраціях домішки, коли взаємодія між окремими домішковими центрами дуже слабка, у забороненій зоні напівпровідника утворюються локальні енергетичні стани. Подальше збільшення ступеня легування приводить до скорочення відстані між домішковими атомами і, отже, до перекриття хвильових функцій електронів сусідніх домішкових центрів. У цьому випадку поняття дискретних локальних рівнів стає невизначеним, оскільки за таких умов рівні починають розпливатися, утворюючи домішкову зону. Розмиття рівнів відбувається симетрично вгору і вниз відносно початкового їх положення, що супроводжується зменшенням енергії іонізації домішкових атомів.

Ще більше підвищення концентрації легуючої домішки приводить до повного зникнення енергії іонізації, тобто, до злиття домішкової зони із зоною провідності (у випадку донорної домішки) [1]. Перетворення енергії іонізації в нуль відбувається в германії і кремнії при різних концентраціях, оскільки борівський радіус електронів на домішкових центрах в кремнії приблизно в три рази менший, ніж у германії.

Теорія домішкових станів викладена в [2], де показано, що в сильно легованому напівпровіднику

густина станів не перетворюється в нуль на дні зони провідності (с-зони), оскільки "дозволені" значення енергії з'являються в насиченому домішкою кристалі значно нижче дна с-зони. Тобто, в цьому випадку чіткі межі с-зони зникають і з'являється "хвіст" густини станів, який тягнеться в глибину забороненої зони. Поблизу рівня Фермі густина станів мало відрізняється від густини станів ідеального Фермі-газу, але біля дна зони провідності вона істотно змінюється.

Збільшення взаємодії між домішковими атомами, яке відбувається з ростом рівня легування, не вичерпується утворенням домішкової зони. У монокристалах Ge і Si, легованих до малих концентрацій елементами V групи періодичної системи, практично вся легуюча домішка входить у твердий розчин заміщення. Однак при високій концентрації домішки в кристалі не вся вона входить у твердий розчин заміщення, а частково може знаходитися у станах, які не проявляють донорних властивостей. Це явище було назване політропією домішок у напівпровідниках [1], причому виявилось, що значну роль у явищах політропії відіграє природа легуючої домішки. Природа легуючої домішки істотно впливає не тільки на особливості процесу росту сильно легованих монокристалів, але й на процеси, які відбуваються у твердій фазі. Зокрема важливу роль при утворенні домішкових атмосфер на структурних дефектах може відігравати співвідношення ковалентних радіусів легуючої домішки і основного елемента. В [1] показано, що конкретна форма знаходження домішки в об'ємі кристала може суттєво впливати на кінетичні ефекти.

Таким чином, напівпровідникові кристали з

підвищеною концентрацією домішки цікаво розглядати в двох аспектах. 1) При збільшенні концентрації домішки в об'ємі кристала локальні рівні розпливаються, утворюючи в забороненій зоні напівпровідника хвости густини станів. А якщо врахувати величину енергії іонізації мілких домішкових центрів в n-Si та n-Ge, то стає зрозумілим, що при розмитті домішкових рівнів у їх забороненій зоні з'являються стани, які можуть іонізуватися в досить широкому інтервалі температур (навіть в області  $77 \div 300$  К), що істотним чином буде впливати на електрофізичні властивості кристалів. 2) Важливо знати також розподіл домішки в об'ємі кристала, оскільки це в значній мірі визначає умови розсіяння носіїв заряду. З іншого боку, характер розподілу домішки, імовірно, повинен визначитися самою природою легуючої домішки і середнім значенням її концентрації.

Метою даної роботи було експериментальне дослідження ефекту тензоопору в монокристалах в n-Si та n-Ge при збільшенні концентрації легуючої домішки, а також з'ясування особливостей розсіяння носіїв заряду у вирожденних кристалах.

### 1. Результати і обговорення

Досліджено (при 77.4 К) тензоопір n-Si з домішкою фосфору в широкому інтервалі концентрацій носіїв заряду ( $1.7 \cdot 10^{14} \div 1.6 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ) і при значеннях механічних напружень  $\vec{X} \parallel \vec{J} \parallel [100]$ , які перевищували величину  $X$ , необхідну для повного переселення електронів із долин, що піднімаються, у долини, які опускаються. Вивчався також тензоопір монокристалів n-Ge з домішкою миш'яку в інтервалі концентрацій  $10^{16} \leq n_c \leq 2 \cdot 10^{19}$  за умови  $\vec{X} \parallel \vec{J} \parallel [111]$  при  $0 \leq X \leq 1.5$  ГПа.

Відомо [3], що при несиметричному розташуванні осі деформації (осі механічного навантаження  $X$ ) відносно ізоенергетичних еліпсоїдів n-Si і n-Ge питомий опір  $\rho$  названих монокристалів суттєво зростає. При цьому, як показав експеримент, загальна картина тензоопору в залежності від рівня легування може якісно змінюватися, що добре видно із зіставлення залежностей  $\rho_X / \rho_0 = f(X)$ , отриманих експериментально при різному рівні легування як кристалів n-Si (рис. 1), так і кристалів n-Ge (рис. 2).

Проаналізуємо більш детально деякі особливості цих змін. Перш за все, звертає на себе увагу немонотонність змін максимальних значень  $\rho_X / \rho_0$  при послідовному підвищенні концентрації легуючої домішки, про що свідчать дані, отримані в досліді як із кристалами n-Si, так і з n-Ge (рис. 1 і 2). Окрім цього, при вимірах концентраційних залежностей  $\rho_X / \rho_0 = f(X)$  на зразках n-Si (рис. 1) та n-Ge (рис. 2) виявлено наступні характерні особливості: 1) зі збільшенням концентрації домішки криві

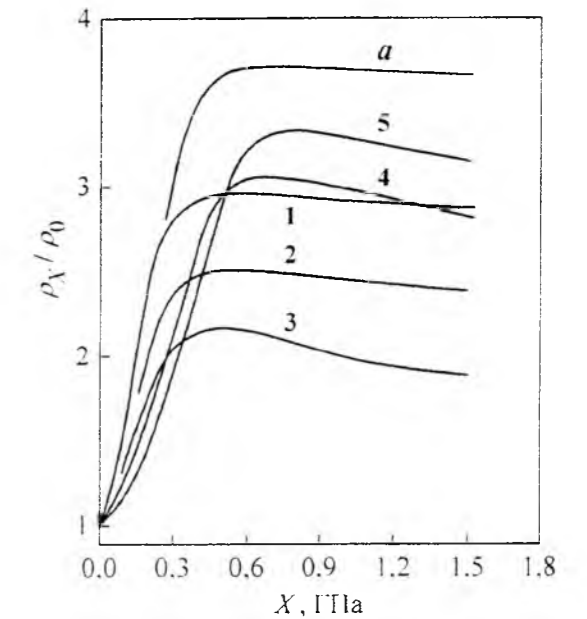


Рис. 1. Поздовжній тензоопір монокристалів n-Si <P> при різній концентрації носіїв заряду в зоні провідності  $n_c$ ,  $\text{см}^{-3}$ : a –  $1.7 \cdot 10^{14}$ ; 1 –  $1.5 \cdot 10^{15}$ ; 2 –  $7.0 \cdot 10^{15}$ ; 3 –  $3.5 \cdot 10^{17}$ ; 4 –  $8.8 \cdot 10^{18}$ ; 5 –  $1.6 \cdot 10^{19}$ .

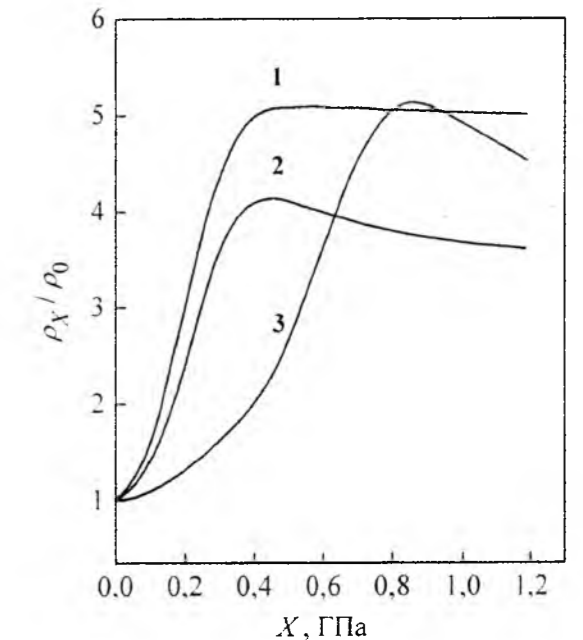


Рис. 2. Поздовжній тензоопір монокристалів n-Ge <As> при різному рівні легування кристалів,  $n_c$ ,  $\text{см}^{-3}$ : 1 –  $1 \cdot 10^{16}$ ; 2 –  $9.3 \cdot 10^{17}$ ; 3 –  $2 \cdot 10^{19}$ .

тензоопору  $\rho_X / \rho_0 = f(X)$  (на відміну від менш легованих кристалів, у яких спостерігається чіткий вихід  $\rho_X / \rho_0$  на насичення – крива a, рис. 1 та крива 1, рис. 2) проходять через максимум із послідовним зменшенням питомого опору при подальшому збільшенні механічного напруження  $X$  (криві 1–5, рис. 1 та криві 2 і 3, рис. 2); 2) при концентраціях електронів, близьких до області вирождення, спостерігається значне підвищення

значення  $\rho_{\max} / \rho_0$  (криві 4, 5, рис. 1 та крива 3, рис. 2) із ростом  $n_e$ .

Відомо [4], що "плато" тензоопору в монокристалах n-Si і n-Ge (за умов прояву лише міжмінімумного перерозподілу носіїв заряду) пов'язане з величиною параметра анізотропії рухливості в окремо взятому ізоенергетичному еліпсоїді

$$K = \frac{\mu_{\perp}}{\mu_{\parallel}} = \frac{K_m}{K_{\tau}} = \frac{m_{\parallel}}{m_{\perp}} \left\langle \frac{\tau_{\perp}}{\tau_{\parallel}} \right\rangle \quad (1)$$

простим співвідношенням

$$K = \frac{3}{2} \frac{\rho_{\infty}}{\rho_0} = \frac{1}{2} \quad (2)$$

в якому деформує зусилля  $X$  орієнтоване вздовж кристалографічного напрямку  $\langle ikl \rangle$  при  $\vec{X} \parallel \vec{J} \parallel \langle 100 \rangle$  – у випадку n-Si та при  $\vec{X} \parallel \vec{J} \parallel \langle 111 \rangle$  – у випадку n-Ge. Тут  $\vec{J}$  – струм,  $\rho_0$  – питомий опір недеформованого напівпровідника,

$\rho_{\infty}^{\langle ikl \rangle} = \lim_{X \rightarrow \infty} \rho(X)$  – значення питомого опору при деформації  $X$ , яка забезпечує повне переселення носіїв струму в мінімум енергії (чи два мінімуми), розташований(і) в напрямку осі деформації  $\vec{X} \parallel \vec{J} \parallel \langle ikl \rangle$ ;  $K_m = m_{\parallel} / m_{\perp}$  – параметр анізотропії ефективної маси;  $m_{\parallel}$  і  $m_{\perp}$  – циклотронні ефективні маси для окремо взятого ізоенергетичного еліпсоїда вздовж великої осі і перпендикулярно до неї відповідно;  $K_{\tau} = \langle \tau_{\parallel} \rangle / \langle \tau_{\perp} \rangle$  – параметр анізотропії розсіяння;  $\tau_{\parallel}$  і  $\tau_{\perp}$  – компоненти тензора часу релаксації за відсутності магнітного поля в лінійному наближенні;  $\mu_{\parallel}$  і  $\mu_{\perp}$  – рухливості носіїв заряду вздовж і поперек довгої осі ізоенергетичного еліпсоїда відповідно. Тобто, в розглядуваних випадках за умов прояву лише міжмінімумного перерозподілу носіїв заряду зниження тензоопору в насиченні ( $\rho_{\infty} / \rho_0$ ) пов'язане зі зниженням параметра анізотропії рухливості  $K$  за рахунок зростання параметра анізотропії розсіяння  $K_{\tau}$  при підвищенні рівня легування кристала.

Відповідно до [4], тензоопір n-Si, що виникає в умовах направленої стиску  $\vec{X} \parallel \vec{J} \parallel [100]$ , описується наступним співвідношенням

$$\rho_X = \rho_0 \frac{(1+2K)(1+2C)}{3(1+2CK)} \quad (3)$$

де  $C = \frac{n_2}{n_1} = e^{-\frac{\Delta E}{kT}}$  – для зразків, у яких носії заряду описуються статистикою Максвелла-Больцмана;  $n_1, n_2$  – концентрації електронів у мінімумі, який

опускається, та у мінімумі, що піднімається, відповідно.

У випадку виродження концентрація носіїв заряду в долинах, що опускаються і піднімаються при одноосній пружній деформації, пов'язана з енергією Фермі співвідношенням [5]:

$$E_{fi} = \frac{\hbar^2}{2m_d^*} \left( 3\pi^2 \cdot n_i \right)^{2/3} \quad (4)$$

де  $i=1, 2$ , причому  $i=1$  відноситься до мінімуму енергії, який опускається, а  $i=2$  – до мінімуму, що піднімається;  $m_d^* = (L^2 m_{\perp}^2 m_{\parallel})^{1/3}$  – ефективна маса густини станів,  $L$  – число долин. Енергетична щільність  $\Delta E$  між мінімумами енергії с-зони в одноосній деформованому n-Si для  $\vec{X} \parallel [100]$  визначається відповідно до [6]:

$$\Delta E = \frac{\Xi_u \cdot X}{C_{11} - C_{12}} \quad (5)$$

де  $\Xi_u = 9.3$  eV – константа деформаційного потенціалу,  $C_{11} = 16.740 \cdot 10^{11}$  дин/см<sup>2</sup>,

$C_{12} = 6.523 \cdot 10^{11}$  дин/см<sup>2</sup> – пружні сталі. Приймаючи до уваги, що енергія Фермі, яка відраховується від дна мінімуму, що опускається по енергії з ростом  $X$ , для всіх долин однакова, матимемо

$$E_{f1} = E_{f2} + \Delta E, \quad (6)$$

а величина  $n_2 / n_1 = C$  визначається на основі формули (4):

$$\frac{n_2}{n_1} = \left( \frac{E_{f2}}{E_{f1}} \right)^{3/2} \quad (7)$$

Якщо в невироджених кристалах n-Si (наприклад, крива  $a$ , рис. 1) зміна питомого опору зі збільшенням механічної напруги  $X$  (коли  $\vec{X} \parallel \vec{J} \parallel [100]$ ) зумовлена тим, що носії, переселяючись із долин, що піднімаються, в долини, що опускаються, зменшують свою рухливість від значення  $\mu_{\perp}$  до величини  $\mu_{\parallel}$ ,

то у вироджених зразках n-Si, внаслідок перерозподілу носіїв заряду між долинами і зміни при цьому їх енергії Фермі (у відповідності зі співвідношенням (4)) у випадку залежності часу релаксації носіїв від їх енергії, з деформацією будуть змінюватися самі величини  $\mu_{\perp}$  і  $\mu_{\parallel}$ , а отже, буде змінюватися при цьому і значення параметра анізотропії  $K$ . Цими факторами і пояснюються помітне збільшення значення  $\rho_{\max} / \rho_0$  при переході від невироджених зразків n-Si (крива 3, рис. 1) до вироджених (криві 4 і 5, рис. 1). Більше того, різке зростання величини  $\rho_{\max} / \rho_0$  при появі виродження свідчить про те, що час релаксації носіїв заряду у вироджених зразках n-Si при  $T = 77.4$  К

зменшується зі збільшенням їх енергії, а, як відомо, така залежність характерна для переважно акустичного розсіяння (криві 1 і 2, рис. 3).

Однак, як було показано в роботі [7], для сильно легованих зразків n-Si при 4.2 К, коли розсіяння на акустичних коливаннях вельми незначне, зменшення часу релаксації електронів з енергією може пояснюватися розсіянням носіїв на флуктуаціях у розподілі домішки, при цьому рухливість зі збільшенням  $T$  також зменшується (криві 4 і 5, рис. 3). Зазначимо, що електронно-мікроскопічні дослідження структури кристалів кремнію, легованого домішкою As, наочно свідчать про нерівномірний розподіл як самих домішкових атомів, так і їх скупчень при  $N_{As} > (5 + 7) \cdot 10^{18}$  см<sup>-3</sup> (див., наприклад, [8]).

Другою важливою особливістю тензоопору n-Si та n-Ge була поява максимуму на залежностях  $\rho_X / \rho_0 = f(X)$  у зразках із концентрацією електронів  $n_e \geq 1.5 \cdot 10^{15}$  см<sup>-3</sup> при значеннях  $X$ , достатніх для повного переселення носіїв із долин, що піднімаються, в долини, що опускаються, і подальше зменшення  $\rho_X / \rho_0$  зі збільшенням  $X$  (криві 1-5, рис. 1 та криві 2 і 3, рис. 2). Це явище пов'язане з формуванням у забороненій зоні кристалів хвостів густини станів при збільшенні концентрації легуючої домішки і звільненні при одноосній пружній деформації електронів, локалізованих (або тих, що мають малу рухливість) на цих станах при  $T = 77.4$  К. Про локалізацію електронів при таких концентраціях домішки свідчить також залежність концентрації носіїв заряду від температури в області 77 ÷ 300 К для невироджених зразків із концентрацією  $n_e \geq 1.5 \cdot 10^{15}$  см<sup>-3</sup> (криві 1-3, рис. 4). Крім того, з рис. 4 видно, що чим більшою є концентрація фосфору в кристалі, тим в область більш високих температур затягується іонізація носіїв заряду, а в зразку з концентрацією домішки порядку  $10^{18}$  см<sup>-3</sup> (залежність 3, рис. 4), стани, які виникли, не іонізовані повністю навіть при кімнатній температурі. На цьому ж кристалі спостерігається і найбільша зміна  $\rho_X / \rho_0 = f(X)$  після проходження залежності 3 (рис. 1) через максимум.

Оцінки, проведені з використанням співвідношення (11), свідчать про те, що, в залежності від ступеня легування, хвости густини станів простираються в глибину забороненої зони кремнію приблизно на 0,055 eV для  $N_p \approx 2 \cdot 10^{15}$  см<sup>-3</sup>; 0,075 eV для  $N_p \approx 10^{18}$  см<sup>-3</sup>; і > 0,1 eV для  $N_p \approx 10^{19}$  см<sup>-3</sup>.

Таким чином, можна стверджувати, що для зразків із концентрацією домішок, яка наближає статистику електронного газу до умов виродження (в n-Si – крив. 1, 2, 3, рис. 1, в n-Ge – крив. 2, рис. 2) ефект тензоопору зумовлений перерозподілом носіїв заряду між долинами, що опускаються і тими, що піднімаються, а також між домішковою зоною і зоною провідності. Спостережуване зменшення

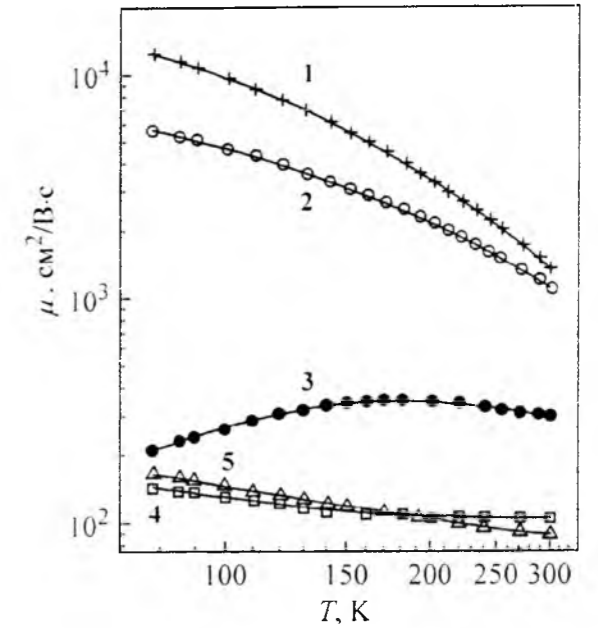


Рис. 3. Температурні залежності холлівської рухливості для зразків n-Si <P> з концентрацією електронів (при  $T = 77.4$  К)  $n_e$ , см<sup>-3</sup>: 1 –  $1.5 \cdot 10^{15}$ ; 2 –  $7.0 \cdot 10^{15}$ ; 3 –  $3.5 \cdot 10^{17}$ ; 4 –  $8.8 \cdot 10^{18}$ ; 5 –  $1.6 \cdot 10^{19}$ .

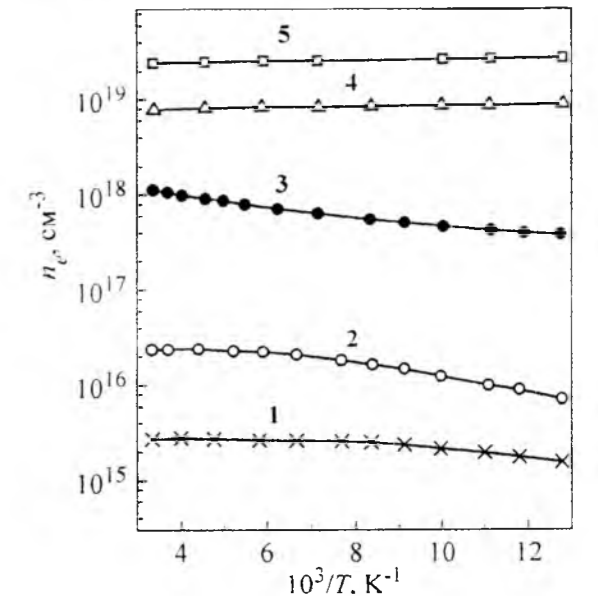


Рис. 4. Залежності  $n_e = f(T)$  для зразків n-Si <P>. У зразку з  $n_e = 1.7 \cdot 10^{14}$  см<sup>-3</sup> концентрація електронів в області 77 ÷ 300 К від  $T$  не залежить.

(після максимуму)  $\rho_X / \rho_0 = f(X)$  з деформацією для слабо вироджених кристалів можна пояснити збільшенням числа носіїв у долині, що опустилася, за рахунок електронів, які перейшли зі зв'язаних у вільні стани с-зони при деформаційному зменшенні щільності між дном зони провідності й енергетичним положенням домішкових рівнів у забороненій зоні.

Слід зауважити, що за деяких умов [зокрема



вибору напрямку (орієнтації) осі  $\vec{X} // \vec{J}$  по відношенню до ізоенергетичних еліпсоїдів в одновісно деформованому кристалі] енергетична щільність між домішковою зоною і дном с-зони може зростати, так і зменшуватися з усіма наступаючими при цьому наслідками. Цю обставину необхідно враховувати, аналізуючи конкретні результати при вивченні (чи практичному використанні) ефекту тензоопору, що виникає при одновісній пружній деформації в багатодолінних напівпровідниках типу n-Si чи n-Ge при механічних навантаженнях стиску (чи розтягу) в широкому діапазоні їх абсолютних значень  $|X|$ .

механізмів: 1) міжмінімумного перерозподілу носіїв заряду (при їх незмінній концентрації в с-зоні) та 2) зміною загальної концентрації носіїв струму в зоні провідності, що виникає за рахунок деформаційно-індукованої зміни енергетичної щільності між дном с-зони і домішковою зоною. В сильно легованих багатодолінних напівпровідниках можуть реалізуватися умови, за яких ефект тензоопору буде одночасно визначатися, окрім двох названих, ще й третім механізмом: 3) залежністю розсіювання носіїв заряду на флуктуаціях просторового розподілу атомів легуючих домішок від деформуючого напруження на кристалі.

**Баранський П.І.** – головний науковий співробітник, доктор фізико-математичних наук, професор;  
**Коломоєць В.В.** – провідний науковий співробітник, доктор фізико-математичних наук;  
**Гайдар Г.П.** – старший науковий співробітник, кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник відділу радіаційної фізики.

## Висновки

Встановлено, що зміна питомого опору  $\rho(X)$  монокристалів n-Si та n-Ge в залежності від одновісного тиску  $X$  в широкому інтервалі концентрацій відбувається за рахунок двох

- [1] В.И. Фистуль. Сильно легированные полупроводники (Наука, Москва, 1967).
- [2] В.Л. Бонч-Бруевич, В.Л. Звягин, Р.П. Кайпер, А.Г. Миронов, Р. Эндерлайн, Б. Эссер. Электронная теория неупорядоченных полупроводников (Наука, Москва, 1981).
- [3] П.І. Баранський, А.В. Федосов, Г.П. Гайдар. Фізичні властивості кристалів кремнію та германію в полях ефективного зовнішнього впливу (Надстир'я, Луцьк, 2000).
- [4] П.И. Баранский, И.С. Буда, И.В. Даховский, В.В. Коломоец. Электрические и гальваномагнитные явления в анизотропных полупроводниках (Наукова думка, Киев, 1977).
- [5] И.В. Даховский, Т.А. Полянская, А.Г. Самойлович, Ю.В. Шмарцев, ФТП 4 (11), 2165 (1970).
- [6] C. Herring, E. Vogt. Phys. Rev. 101(3), 944 (1956).
- [7] J. Kinoshita, J. Phys. Soc. Jpn. 33(3), 743 (1972).
- [8] С.П. Гришнина, Н.И. Климова, В.Б. Освенский, М.Г. Мильвидский, Изв. АН СССР. Сер. Неорг. матер. 6(2), 193 (1970).

G.P. Gaidar<sup>1</sup>, P.I. Baranski<sup>2</sup>, V.V. Kolomoets<sup>1</sup>

## Tensoresistance of n-Si and n-Ge Multi-Valley Semiconductors Over a Wide Range of Concentrations

<sup>1</sup>Institute for Nuclear Research of NAS of Ukraine, 47, prospect Nauky, 03680 Kyiv, Ukraine, e-mail: gaydar@kinr.kiev.ua  
<sup>2</sup>V. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics of NAS of Ukraine, 45, prospect Nauky, 03028 Kyiv, Ukraine

In this paper, at  $T = 77.4$  K the tensorresistance of n-Si and n-Ge single crystals over a wide concentration range  $10^{14} \leq n_c \leq 2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  and the mechanical stresses  $0 \leq X \leq 1.5$  GPa were studied and some of its features that appear at the breaking point of degeneration of the electron gas in these crystals were discussed. The physical basis of the results obtained was presented.

**Keywords:** silicon, germanium, uniaxial elastic deformation, tensorresistance, charge carrier concentration.

УДК 544.546:548.4–621.315.592

ISSN 1729-4428

В.М. Пилипів, В.О. Коцюбинський, І.М. Гасюк, О.З. Гарпуль, В.В. Куровець

## Математичне моделювання процесу радіаційного дефектоутворення в імплантованих іонами фтору монокристалах гадоліній-галієвого гранату

ДВНЗ "Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника",  
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76018, Україна, ogorishna@ukr.net

Представлено результати математичного моделювання процесу радіаційного розупорядкування структури поверхневого шару монокристалу гадоліній-галієвого гранату, імплантованого іонами фтору. Отримано розподіли з глибиною в поверхневому шарі енерговиділення при пружному та непружному розупорядкуванні імплантанта в структурі, імплантованих іонів та зміщених ними іонів матриці, структурного розупорядкування в кристалі, розраховано каскади атомних зіткнень імплантанта з атомами мішені та ймовірності утворення каскадів вторинних зміщень з різною кількістю іонів.

**Ключові слова:** математичне моделювання, іонна імплантація, гадоліній-галієвий гранат.

Стаття поступила до редакції 23.10.2013; прийнята до друку 15.12.2013.

## Вступ

Вивчення особливостей радіаційного дефектоутворення в монокристалах гадоліній-галієвого гранату (ГГ) є важливим кроком до пояснення перебігу цих процесів в складних багатодолінних системах. Особливий інтерес, зокрема, викликає вивчення впливу механічних напруг в епітаксійних ферит-гранатових плівках (ФГП), вирощених на монокристалічних підкладках ГГ, на перебіг генерації та релаксації імплантаційно-індукованих дефектів в поверхневих шарах цих плівок. Нагадаємо, що комплекс унікальних фізичних властивостей таких ФГП зумовлює широкі можливості їх практичного застосування в якості активного середовища при конструюванні пристроїв функціональної електроніки.

Експлуатаційні характеристики пристроїв на основі ФГП визначаються, в першу чергу, магнітними властивостями поверхневого шару, які тісно пов'язані з його дефектністю та присутністю поля деформацій, а, значить, досягнення заданих структурних та магнітних властивостей цього шару є актуальним завданням, розв'язання якого дозволить оптимізувати функціональні можливості мікро- та наноелектронних пристроїв.

Одним з найефективніших методів післяростової обробки поверхневого шару ФГП залишається іонна імплантація, яка дозволяє створити в кристалічній структурі локальні ділянки із бажаними фізичними властивостями, що представляє практичний інтерес

для магнітомікроелектроніки та інтегральної магнітооптики.

## 1. Експеримент

В роботі досліджувалися монокристали ГГ, вирощені методом Чохральського із кристалографічною площиною зрізу (111) та імплантовані легкими іонами  $F^+$ . Імплантацію проведено на прискорювачі МРВ-202 в умовах, що виключають каналювання іонів-імплантантів та термостимульовану релаксацію розупорядкованої структури, з вибором наступних режимів:  $E = 90$  кеВ, дози  $1 \cdot 10^{13}$ ,  $2 \cdot 10^{13}$ ,  $4 \cdot 10^{13}$ ,  $6 \cdot 10^{13}$  та  $1 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ .

Для отримання кількісних характеристик процесу радіаційного дефектоутворення здійснено математичне моделювання процесу іонної імплантації в ГГ за допомогою пакету SRIM-2000 [1], що дозволило здійснити безпосереднє визначення розподілу іонних пробігів та індукованих ними дефектів за методом Монте-Карло. Перевагами застосованого методу (в порівнянні з розрахунками на основі кінетичного рівняння Больцмана є точніше врахування пружних та непружних втрат енергії в каскадах атомних зіткнень (КАЗ). Вплив на результат основного недоліку програми – здійснення розрахунків в наближенні аморфної мішені – зведено до мінімуму умовами проведення іонного опромінення, які виключали виникнення ефектів каналювання (імплантація проводилась під кутом  $7^\circ$  відносно

нормалі до площини плівки).

## II. Результати та обговорення

Вважалося, що генерація дефектів носить незалежний характер для окремих підгруп оксидної сполуки. Елементарним актом дефектоутворення вважалася генерація френкелівської пари "вкоріненний атом – вакансія". В рамках використаної моделі, утворення дефекту вважалося можливим лише у випадку, коли енергія, передана імплантантом іонів мішені, перевищує порогове значення  $E_d$  ( $E_d = 76.56$  і  $40$  eV для  $Gd^{3+}$ ,  $Ga^{3+}$  та  $O^{2-}$  [2]). Застосовувався метод моделювання іонної імплантації, описаний в [3].

В загальному випадку, імплантант в процесі гальмування в твердому тілі втрачає енергію внаслідок як пружних розсіювань на ядрах атомів мішені, так і непружних зіткнень, які супроводжуються збудженням та емісією електронів атомних оболонок. Величина енергетичних втрат іона на одиниці пробігу визначається співвідношенням

$$\frac{-dE}{dx} = N_0 [S_n(E_i) + S_e(E_i)],$$

де  $N_0$  – середня кількість атомів в одиниці об'єму мішені (для ЗІГ

кількість атомів в одиниці об'єму мішені (для ЗІГ

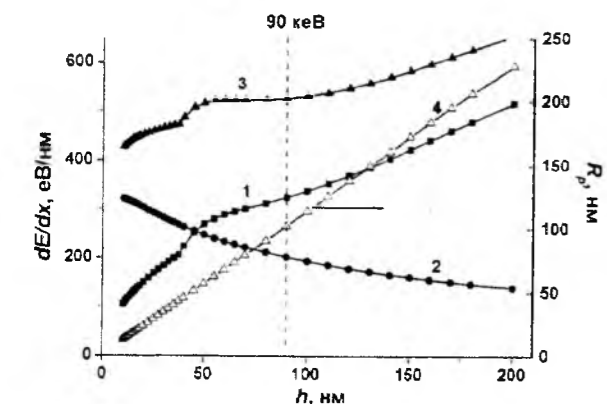


Рис. 1. Втрати енергії іоном  $F^+$  при гальмуванні в монокристалі ГГГ (електронні – 1, ядерні – 2, сумарні – 3) та середній проекційний пробіг (4).

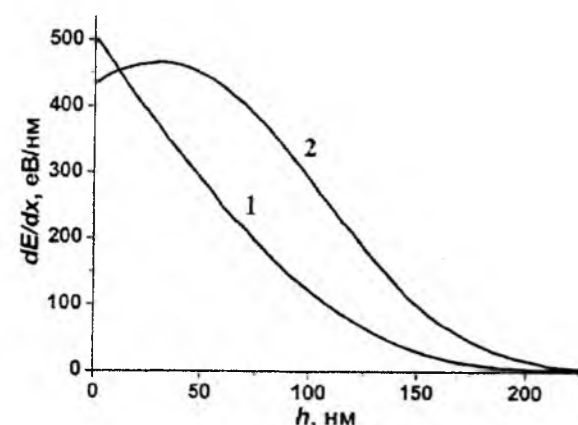


Рис. 2. Енерговиділення при гальмуванні іона  $F^+$  ( $E = 90$  keV) в монокристалі ГГГ: непружні (1) та пружні (2) енергетичні втрати.

$N_0 = 8,4 \cdot 10^{22}$  іонів/см<sup>3</sup>),  $E_i$  – енергія іона,  $S_n(E_i)$  та  $S_e(E_i)$  – перерізи ядерного та електронного гальмувань відповідно.

При імплантації іонів  $F^+$  в ГГГ енергетичні втрати при пружному гальмуванні немонотонно зростають зі збільшенням енергії імплантанта, в той час як втрати при непружному гальмуванні зменшуються (рис. 1). При енергії імплантанта 90 keV домінуючими є електронні втрати (62% від загальних), які для вибраних умов експерименту складають 320 eV/nm.

Розрахований за [4] розподіл непружних енергетичних втрат імплантанта з початковою енергією 90 keV на одиниці довжини пробігу є монотонно спадним із максимумом на поверхні, де величина  $dE/dx$  досягає значення 500 eV/nm (рис. 2, крива 1). В поверхневому шарі товщиною 20 nm значення пружних та непружних втрат близькі між собою і перебувають в межах 440 - 480 eV/nm.

За результатами проективного розподілу непружного енерговиділення, основний вклад в електронну підсистему мішені імплантант здійснює в поверхневому шарі товщиною 50 nm, в той час як непружні втрати зміщених іонів кристалу, які складають ~ 28% від втрат іона-імплантанта, максимальними є в діапазоні глибин 60 - 80 nm (рис. 3, а). В цьому ж діапазоні знаходяться максимуми

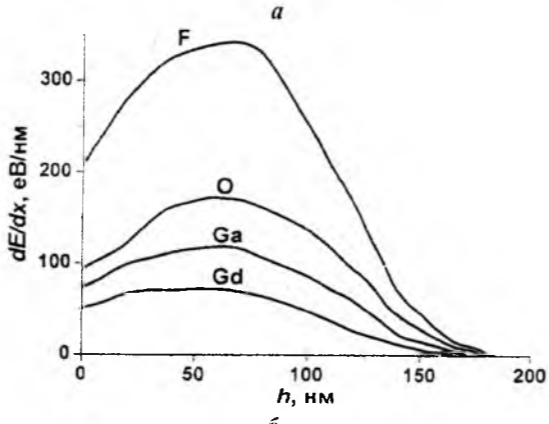
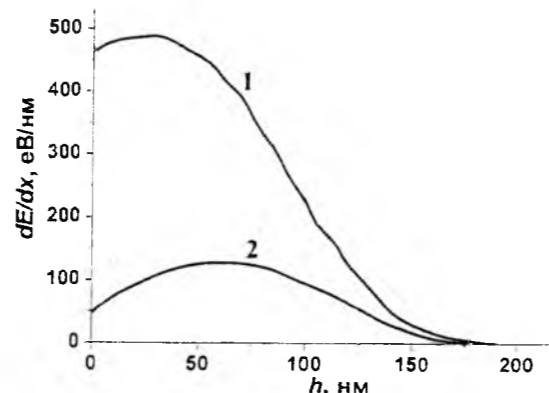


Рис. 3. Розподіл енерговиділення при непружному гальмуванні в монокристалі ГГГ іона  $F^+$  ( $E = 90$  keV (а, крива 1) та іонів віддачі (а, крива 2), а також при пружних зіткненнях імплантанта та зміщених іонів кристалу (б).

розподілів пружних втрат енергії як імплантанта, так і зміщених ним іонів кристалу (рис. 3, б).

Найбільш ефективно радіаційне розупорядкування відбувається в аніонній підгрупі, де кількість зміщених іонів досягає 1,5 на 1 nm пробігу імплантанта, що перевищує цей показник для підгруп Ga та Gd у 2,5 та 5 разів відповідно. Проективний пробіг іонів  $F^+$  з початковою енергією 90 keV в структурі ГГГ складає 97 nm з поперечним розкидом 38 nm, максимальна глибина проникнення імплантанта сягає 200 nm (рис. 4).

Середня кількість іонів мішені, зміщених внаслідок пружних взаємодій з іонами імплантанта, становить близько 340. Максимальне дефектоутворення відбувається на глибині  $70 \pm 5$  nm, де ймовірність перекидання іонних треків та формування протяжних комплексів дефектів є максимальною, що ґрунтується на розрахунках методом Монте-Карло розвитку КАЗ (рис. 5). Тут хрестиками відмічені атоми матриці, які отримали енергію, більшу від  $E_d$  – енергії зміщення атома з вузла кристалічної ґратки. Як видно з діаграми, для застосованих експериментальних умов каскад

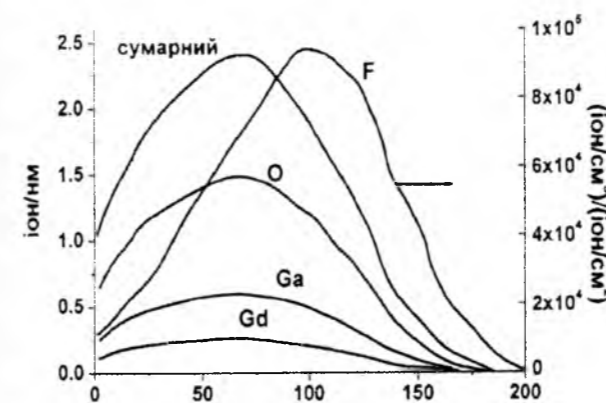


Рис. 4. Поелементні профілі розподілу кількості іонів мішені, зміщених на 1 nm пробігу імплантанта та нормований до дози опромінення профіль імплантованих в монокристал ГГГ іонів  $F^+$  ( $E = 90$  keV).

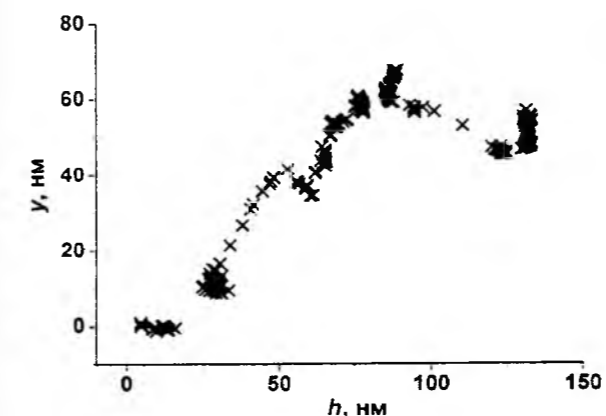


Рис. 5. Характерний вигляд треку імплантанта під час гальмування іона  $F^+$  ( $E = 90$  keV) в монокристал ГГГ.

складається як з точкових дефектів, так і з відокремлених кластерів. Максимальна концентрація протяжних дефектів фіксується саме на глибинах 60 - 90 nm.

При імплантації легкими іонами їх енергія, передана як в електронну, так і в ядерну підсистему мішені, по всій довжині іонного треку не перевищує критичних значень ( $\geq 1$  eV/іон), при яких можливий розвиток термічних піків [5] і, таким чином, ріст рівня дефектності структури відбувається з набором дози, що підтверджується близькою до лінійної залежністю відносної деформації ґратки від дози опромінення [6, 7]. При цьому утворення і ріст аморфної фази відбувається з набором дози в результаті накопичення радіаційних дефектів в тій глибині плівки, яка відповідає положенню максимуму переданої в ядерну підсистему енергії. Поверхневий шар плівки залишається при цьому хоч і в значно пошкоджену, але кристалічному стані. В ході набору дози накопичення і об'єднання дефектів з досягненням критичних доз призводить до утворення поверхневої аморфної зони. При цьому відбувається також процес дифузії точкових дефектів з глибини до поверхні, який стимулюється градієнтом напруг. Загалом, можна очікувати зародження кристалічно розупорядкованої об'ємної ділянки в поверхневій зоні з подальшим збільшенням її товщини в глибину плівки.

Механізм розупорядкування кристалічної ґратки при опроміненні важкими іонами передбачає супроводження гальмування імплантанта утворенням аморфної зони, що оточує його трек, тобто формуванням за короткий час ( $10^{-11}$  с) "теплового піку". З набором дози густина аморфних зон зростає, що призводить до їх перекриття і утворення суцільного аморфного шару. Таким чином, механізми аморфізації структури при імплантації легкими і важкими іонами є відмінними: накопичення ізолюваних дефектів у першому випадку і пряма ударна аморфізація у другому. Критична доза імплантації, при якій пошкоджений шар повністю аморфізується, для цих випадків суттєво відрізняється за величиною.

В цій роботі для застосованих експериментальних умов імплантації іонами  $F^+$  реалізується проміжний випадок. Статистична обробка результатів моделювання процесу іонної імплантації показала, що максимально ймовірним є процес генерації френкелівської пари – близько 48%, відносна ймовірність розвитку каскаду з двох атомів віддачі не перевищує 15%, трьох – 8%, чотирьох – 5% (рис. 6). Таким чином, в процесі гальмування формується трек, що складається як з віддалених один від одного на відстань до 1 nm взаємноізолюваних пар Френкеля, так і ділянок, енерговиділення в яких достатнє для формування кластеру дефектів. Руйнування кристалічної структури в цьому випадку відбувається в процесі набору дози, як результат накопичення дефектів обох типів з наступним зв'язуванням їх у комплекси.

Із характеру генерації радіаційних дефектів можна припустити, що термічно активована реком-

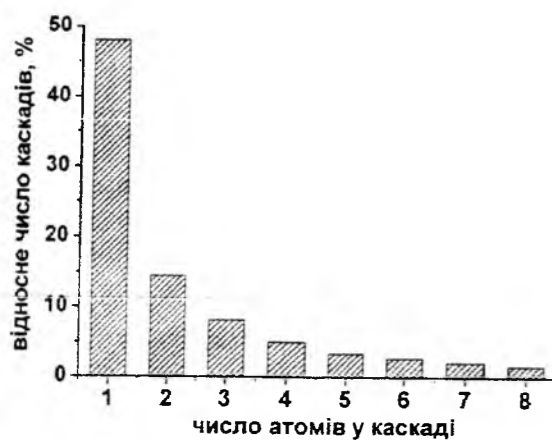


Рис. 6. Ймовірність утворення каскадів вторинних зміщень з різною кількістю іонів при імплантації монокристалу ГГГ іонами F<sup>-</sup> (E = 90 кеВ).

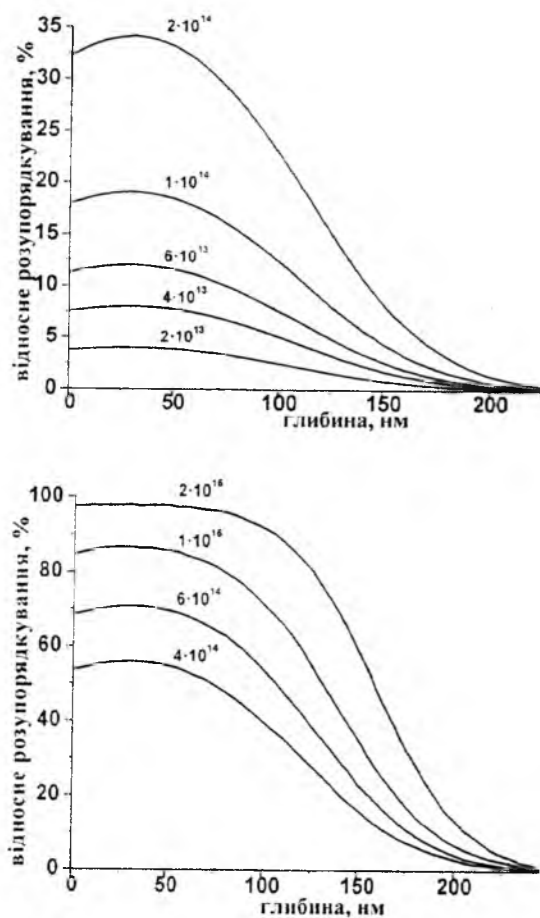


Рис. 7. Розрахункові профілі розподілу структурного розупорядкування ГГГ, імплантованого іонами F<sup>-</sup> з енергією 90 кеВ.

бінація пари вакансія-вкорінений іон найімовірнішою є саме між первинними компонентами пари (анігіляція скорельованих пар). В нестійких парах атом зберігає зв'язок зі своєю вакансією, навколо якої утворюється зона нестійкості, її розміри визначаються залежністю періодичної частини потенціальної енергії вкоріненого атома від відстані

до його вакансії. Оцінювальні розрахунки величини зони нестійкості навколо рівноважного положення у вузлі ґратки, потрапивши в межі якої вибитий атом атермічно чи з мінімальними затратами енергії може рекомбінувати з власною вакансією, можна зробити

$$\text{за співвідношенням } r_0 = \sqrt{\frac{e^2 a}{4\pi\epsilon_0 U_m}}, \text{ де } a - \text{ середня}$$

відстань між атомами кристалічної ґратки (для ГГГ середньозважене значення  $a \approx 0,275$ ).  $U_m$  - енергія міграції міжвузлового атома [8]. Енергія активації процесу міграції  $U_m \approx 3$  еВ, і радіус зони нестійкості  $r_0$  для вкорінених атомів в структурі ГГГ рівний 0,36 нм.

Аналізом перебігу КАЗ, отриманим моделюванням методом Монте-Карло, встановлено, що середній об'єм розупорядкованого кластера  $V_d$  складає  $23 \text{ \AA}^3$ . Для проаналізованих статистичних масивів (5000 іонів-імплантантів) максимум значення  $V_d(h)$  виявлено на глибині  $\sim 70$  нм. Середній диференціальний переріз, що розраховувався зі статистичного розподілу енергій, переданих імплантованим атомом мішені, з глибиною в процесі гальмування, становить  $\sigma_n = 1,68 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2$ . Згідно з [9], кластери дефектів при кімнатній температурі являють собою парамагнітні включення в феримагнітній матриці, а їх концентрація визначається співвідношенням  $c = 1 - \exp(-\beta D)$ , де  $\beta$  - коефіцієнт, пропорційний числу радіаційних дефектів в  $1 \text{ см}^3$  на один іон.  $\beta = N\sigma_n V_d$ , де  $N$  - концентрація іонів мішені ( $N = 8,4 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$ ).  $D$  - доза опромінення. Для кількісної характеристики процесу накопичення структурного розупорядкування в поверхневому шарі ФГП це співвідношення в роботі [10] модифіковане нами до вигляду

$$\omega(D) = 1 - \exp\left(-\frac{N A}{N_0 \delta}\right), \quad N_A = \sigma_n N D, \quad N_{sp} -$$

критичне значення концентрації дефектів, при якому розпочинається аморфізація структури.

Очевидно, що при концентраціях дефектів, нижчих за критичну, при яких об'єднання кластерів дефектів є малоімовірним, можна очікувати пропорційності відносної деформації кристалічної ґратки та величини концентрації дефектів.

На кривій  $\omega(D)$  прослідковуються три ділянки, які можна інтерпретувати наступним чином. В ділянці низьких доз іонні треки не перекриваються, дефектність структури є мінімальною. При проміжних дозах починається поступове накопичення точкових дефектів з наступним зв'язуванням їх у комплекси, що підтверджується експериментальним фактом різкого зростання відносної зміни міжплощинної відстані. Подальше збільшення дози веде до перекриття іонних треків та появи комплексів, здатних приєднувати до себе точкові дефекти. Дифузія дефектів спричинює утворення розупорядкованих аморфних зон, що призводить до поступового виходу залежності  $\omega(D)$  на плато. Ці висновки доповнюють результати роботи [11], в якій

аналогічна залежність отримана експериментально за припущення пропорційності інтегральної інтенсивності парамагнітної компоненти месбауерівського спектру ступеню розупорядкування кристалічної ґратки. На постімплантаційну дефектну структуру монокристалу ГГГ чинить вплив і його ростова дефектна структура, детально розглянута нами в [12].

Із застосуванням методики [13] розраховано профілі розподілу ступеня відносного розупорядкування мішені при опроміненні ГГГ іонами F<sup>-</sup> (E = 90 кеВ) з дозами, використаними в експерименті та вищими (рис. 7), на основі чого побудовано дозову залежність максимальних значень ступеня розупорядкування кристалічної структури (рис. 8).

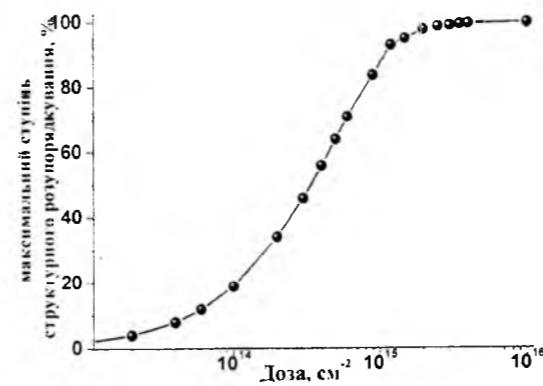


Рис. 8. Дозова залежність максимального значення профілів розподілу структурного розупорядкування ГГГ, імплантованого F<sup>-</sup> з енергією 90 кеВ.

Авторами [14] пропонується критерій опису стану іонно-імплантованого шару ФГП, відповідно до якого пружний характер порушень зберігається для ступенів розупорядкування 0,28 - 0,61 незалежно від енергії імплантанта та дози опромінення, тоді як релаксація механічних напруг і пластичні перетворення в кристалі спостерігаються при перевищенні значення 0,61. Відповідно до цього твердження, руйнування структури в нашому випадку повинно розпочатися в інтервалі доз  $1 \cdot 10^{14} - 5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ . За результатами моделювання (рис. 8), розупорядкування різко зростає на початку цього інтервалу, тобто при дозах  $1 \cdot 10^{14} - 2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ , яким відповідає концентрація  $(1 - 2) \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$  зміщених іонів, що складає 15 - 25% загальної кількості іонів ґратки.

Для підвищення достовірності результатів моделювання необхідно враховувати активацію рекомбінаційних процесів при перетині зон нестійкості дефектів в результаті збільшення їх щільності при наборі дози. Так, домінуючу роль близькодіючому анігіляційного механізму відбудови структури для іонно-опроміненого залізо-ітрієвого гранату (ЗІГ) підтверджують дані [15] про величину характерних часів елементарних актів процесу міграції дефектів  $(1,6 - 8,4) \cdot 10^{-13} \text{ с}$ . Тут же експериментально визначено величини енергії активації процесу рекомбінаційного відновлення точкових дефектів для структури ЗІГ (2,0 - 3,2 еВ), які будуть знижуватись з

переходом системи в метастабільний стан при накопиченні дефектів. Таким чином, паралельно з процесами утворення дефектів відбувається відновлення кристалічної ґратки, і важливим параметром при цьому є співвідношення швидкостей генерації та рекомбінації дефектів.

Найімовірнішим механізмом розупорядкування структури при імплантації є гомогенне зародження аморфної зони, як результат взаємодії дифундуючих простих дефектів з наступним утворенням деякого зародка, на якому накопичуватимуться інші дефекти (коагуляційний механізм).

## Висновки

Енергетичні втрати при пружному гальмуванні іонів F<sup>-</sup> в ГГГ немонотонно зростають зі збільшенням енергії імплантанта, а втрати при непружному гальмуванні зменшуються. Для застосованих умов експерименту (енергія імплантанта 90 кеВ) домінуючими є електронні втрати (62% від загальних), що склали для умов експерименту 320 еВ/нм.

За результатами проективного розподілу непружного енерговиділення, основний вклад в електронну підсистему мішені імплантант здійснює в поверхневий шар товщиною близько 50 нм, в той час як непружні втрати зміщених іонів кристалу, які складають  $\sim 28\%$  від втрат іона-імплантанта, максимальними є в діапазоні глибин 60 - 80 нм. В цьому ж діапазоні перебувають максимуми розподілів пружних втрат енергії як імплантанта, так і зміщених ним іонів кристалу.

Радіаційне розупорядкування найефективніше відбувається в аніонній підґратці, де кількість зміщених іонів досягає 1,5 на 1 нм пробігу імплантанта, що перевищує цей показник для підґраток Ga та Gd у 2,5 та 5 разів відповідно.

Проективний пробіг іонів F<sup>-</sup> з початковою енергією 90 кеВ в структурі ГГГ становить 97 нм з поперечним розкидом 38 нм, максимальна глибина проникнення імплантанта сягає 200 нм. Середня кількість іонів, зміщених внаслідок пружних взаємодій імплантованого іона з атомами мішені, становить близько 340. Максимальне дефектоутворення відбувається на глибині  $70 \pm 5$  нм, де ймовірність перекривання іонних треків та формування протяжних комплексів дефектів є найбільшою. Для застосованих експериментальних умов каскад атомних зіткнень складається як з точкових дефектів, так і з окремих відокремлених кластерів. Максимальна концентрація протяжних дефектів фіксується на глибинах 60 - 90 нм.

Найімовірнішим є процес генерації френкелівської пари - близько 48%, в той час як відносна ймовірність розвитку каскаду з двох атомів віддачі не перевищує 15%, трьох - 8%, чотирьох - 5%. Таким чином, в процесі гальмування формується трек, що складається як з віддалених один від одного на відстань  $\leq 1$  нм взаємноізолюваних пар Френкеля, так і ділянок, енерговиділення в яких достатнє для формування кластеру дефектів.

Руйнування кристалічної структури відбувається в процесі набору дози, як результат накопичення дефектів обох типів з наступним зв'язуванням їх у комплекси.

Відповідно до аналізу даних про перебіг каскадів атомних зіткнень, середній об'єм розупорядкованого кластера  $V_d$  рівний  $23 \text{ \AA}^3$ . Для проаналізованих статистичних масивів максимум значення  $V_d(h)$  спостерігається на глибині  $\sim 70$  нм. Середній диференціальний переріз, розрахований зі статистичного розподілу енергій, переданих імплантованим атомом мішені, з глибиною в процесі гальмування складає  $\sigma_n = 1.68 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2$ .

Розраховано розподіли з дозами (в тому числі експериментальними) ступеня відносного розупорядкування для опромінення ГГГ іонами  $F^+$  ( $E = 90 \text{ кеВ}$ ) та побудовано дозову залежність максимальних значень ступеня розупорядкування кристалічної структури.

Встановлено, що руйнування структури повинно розпочатися в інтервалі доз  $1 \cdot 10^{14} - 5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ . Початковим дозам цього інтервалу ( $1 \cdot 10^{14} - 2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ ) відповідають концентрації  $(1 - 2) \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$  змішених іонів ґратки, що складає 15 – 25 % загальної кількості іонів.

УДК 539.213.2, 621.315.59

ISSN 1729-4428

В.М. Рубіш<sup>1</sup>, О.Г. Гуранич<sup>1</sup>, О.В. Горіна<sup>1</sup>, С.М. Гасинець<sup>1</sup>, А.М. Соломон<sup>2</sup>,  
П.П. Гуранич<sup>3</sup>, В.П. Перевузнюк<sup>1</sup>

## Діелектричні властивості стекел і композитів (As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>)<sub>100-x</sub>(SbSeI)<sub>x</sub>

<sup>1</sup>Ужгородський науково-технологічний центр матеріалів оптичних носіїв інформації ІППІ НАН України,  
вул. Замкові сходи 4, м. Ужгород 88000, center.uzh@gmail.com

<sup>2</sup>Інститут електронної фізики НАН України, вул. Університетська 2, м. Ужгород, 88000

<sup>3</sup>Ужгородський національний університет, Україна, пл. Народна 3, м. Ужгород 88000

Приведені результати досліджень діелектричних властивостей і структури стекел (As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>)<sub>100-x</sub>(SbSeI)<sub>x</sub> (x = 70, 80, 90) та їх змін при термічній обробці. Кристалізація стекел супроводжується різким зростанням діелектричних параметрів. Структура фази, яка виникає в скляній матриці під час кристалізації, відповідає структурі кристалічного селеноїодиду сурми. Обговорюється вплив температури і часу відпалу на структуру і діелектричні параметри одержаних сегнетоіталів.

**Ключові слова:** халькогенідні стекла, діелектричні властивості, сегнетоелектрики, кристалізація, структура.

Стаття поступила до редакції 01.09.2013; прийнята до друку 15.12.2013.

- [1] J. F. Ziegler, Handbook of Ion Implantation Technology (North-Holland, New York, 1992).  
[2] A.O. Matkowski, D.Yu. Sugak, S. B. Ubizskii and I. V. Kityk, Opto-Electronics Review, 3(2), 41, (1995).  
[3] J. F. Ziegler, J. P. Biersack, U. Littmark, The Stopping and Range of Ions in Solids (Pergamon Press, 1995).  
[4] C. R. Fritzsche, Applied Physics 12 (4), 347 (1977).  
[5] Б.К. Остафійчук, В.М. Ткачук, О.Н. Ворончак, Б.И. Яворский, Металлофизика и новейшие технологии, 16(8), 51 (1994).  
[6] Б. К. Остафійчук, В.А. Олейник, В.М. Пылыпив, Б.Т. Семен, Л.М. Смеркло, Б.И. Яворский, В.И. Кравец, И.В. Коваль, Кристаллическая и магнитная структура имплантированных слоев монокристаллических пленок железо-иттриевого граната (К., Препр. АН УССР. Ин-т металлофизики: №1-91, 1991).  
[7] K. Komatsu, J. Hirai, K. Asama, M. Sakai, J. Appl. Phys, 49(12), 5806, (1978).  
[8] Т.Д. Джафаров, Радиационно-стимулированная диффузия в полупроводниках (Энергоиздат, Москва, 1991).  
[9] В. Н. Бержанский, В. Е. Петров, В.Л. Кокос, Физика твердого тела, 33(11), 3372 (1991).  
[10] В.М. Пилипів, Український фізичний журнал, 53(1), 61 (2008).  
[11] Ш. Ш. Башкиров, Н. Г. Ивойлов, Е. С. Романов, Физика твердого тела, 27(9), 2853, (1985).  
[12] В.М. Пилипів, Б.К. Остафійчук, Т.П. Владімірова, Є.М. Кисловський, В.Б. Молодкін, С.Й. Оліховський, О.В. Решетник, О.С. Скакунова, С.В. Лізунова, Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології, 9(2), 375, (2011).  
[13] J. P. Eumery, A. Fnidiki, Revue Phys. Appl, 23, 925, (1988).  
[14] А. Маркялис, Л. Пранявичус, Лит. физ. сб., Вып. XVIII (5), 647, (1978).  
[15] В. О. Коцюбинський, В. В. Немошкеленко, Б. К. Остафійчук, Я.П. Салій, В. Д. Федорів, П. І. Юрчишин, Металлофизика и новейшие технологии, 23(11), 1449, (2001).

V.M. Pylypiv, V.O. Kotsuybynsky, I.M. Gasyuk, O.Z. Garpul, V.V Kurovec

## Mathematical Modeling of Radiation Defects Implanted of Ions Fluoride in Single Crystals of Gadolinium Gallium Garnet

<sup>1</sup>Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, 57 Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine

Presented the results of mathematical modeling of process of radiation disordering the structure of the surface layer of single crystal gadolinium gallium garnet - implanted by ions of fluorine. Received distributions with depth in the surface layer of energy in elastic and inelastic braking implant in the structure of implanted ions and of shifted of ions matrix of structural disordering in the crystal, calculated cascades of atomic collisions with the atoms of the target of the implant and the probability of formation of secondary displacement cascades with different numbers of ions.

\* **Keywords:** mathematical modeling, ion implantation, gadolinium gallium garnet.

## Вступ

Інтерес до вивчення стекел на основі SbSI та SbSeI викликаний можливістю створення нових функціональних матеріалів для використання в якості елементів опто-, нано- і мікроелектроніки, сенсорики, систем запису і збереження інформації. Сульфойодид (SbSI) і селеноїодид (SbSeI) сурми є найбільш яскравими представниками класу сегнетоелектриків-напівпровідників  $A^IVB^VI C^{VII}$  [1, 2]. Вони володіють набором унікальних діелектричних, оптичних, піро-, п'єзо- і фотоелектричних властивостей і можуть використовуватися як базовий матеріал для виготовлення нелінійних діелектриків, сегнетокераміки різноманітного призначення, детекторів різних фізичних величин, елементів сегнетоелектричної пам'яті [3-7].

В [8-13] було показано, що в матриці склоподібного SbSI та стекел систем As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-SbSI та As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>-SbSI в умовах неперервного нагрівання, ізотермічного відпалу або лазерного опромінення формуються сегнетоелектричні кристалічні включення сульфойодиду сурми. Кристалізація стекел супроводжується різкою зміною діелектричних і оптичних параметрів [8, 9, 14-16]. Розмірами кристалічних включень, а відповідно, і фізичними характеристиками одержаних композитів можна керувати варіацією термочасових режимів відпалу та умов експонування (потужність лазерного випромінювання та час опромінення).

На відміну від скла SbSI, одержаного в невеликій кількості в режимі жорсткого гартування [8, 15], склоподібний SbSeI на даний час синтезувати не вдалося. Він знаходиться за областю склоутворення, яка має острівковий характер і локалізована на квазібінарному розрізі Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>-SbI<sub>3</sub> [17]. Відсутня інформація і про дослідження інших халькогенідних стекел на основі SbSeI.

В даній роботі наведені результати досліджень впливу термочасових режимів обробки на діелектричні властивості та структуру стекел і композитів в системі As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>-SbSeI.

## I. Експериментальна частина

Стекла (As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>)<sub>100-x</sub>(SbSeI)<sub>x</sub> (x = 70, 80, 90) готувались методом вакуумного плавлення (~0.01 Па) відповідних сумішей As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> і SbSeI, попередньо синтезованих з високочистих елементарних компонентів. При одержанні як бінарної, так і потрійної сполук використовувалось ступінчасте підвищення температури до температур гомогенізації. Розплави періодично перемішували. As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> отримано у вигляді скла охолодженням гомогенізованого протягом 48 год. розплаву від 800 К на повітрі. Полікристалічний SbSeI отримано охолодженням гомогенізованого протягом 72 год. розплаву від 950 К у режимі виключеної печі. Температури гомогенізації розплавів

$(As_2Se_3)_{100-x}(SbSeI)_x$  складала 850 - 890 К, а час гомогенізації – 36 год. Маса наважок складала 5 г. Охолодження розплавів проводили у холодній (273 К) воді.

Вимірювання діелектричної проникності  $\epsilon$  і тангенса кута діелектричних втрат  $tg\delta$  проводились в автоматизованому режимі на частоті 1 МГц у вимірювальному полі 0,1 В/см з використанням

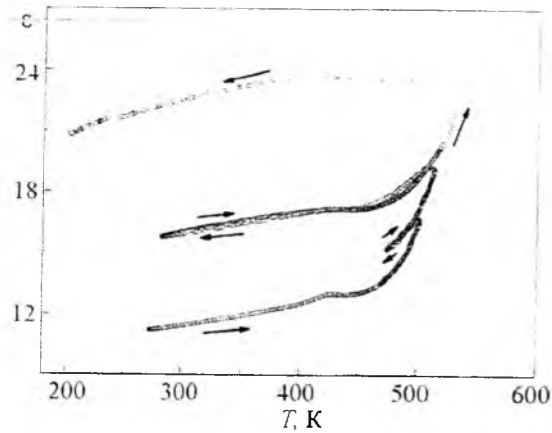


Рис. 1. Температурна залежність  $\epsilon$  скла  $(As_2Se_3)_{30}(SbSeI)_{70}$ .

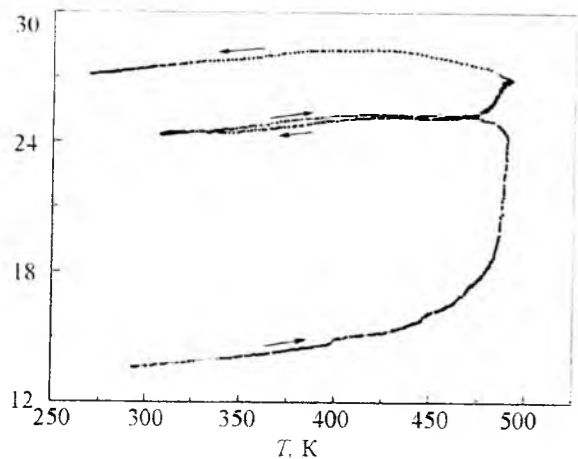


Рис. 2. Температурна залежність  $\epsilon$  скла  $(As_2Se_3)_{20}(SbSeI)_{80}$ .

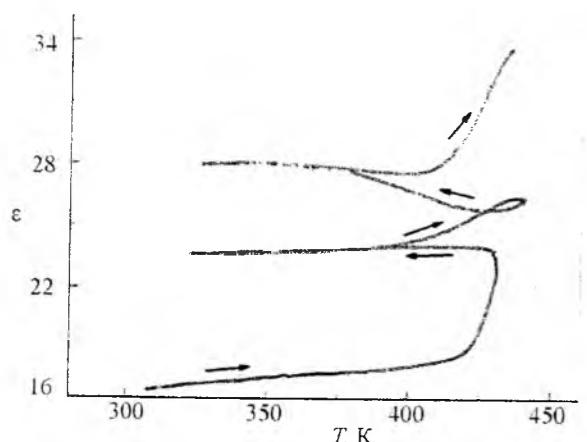


Рис. 3. Температурна залежність  $\epsilon$  скла  $(As_2Se_3)_{10}(SbSeI)_{90}$ .

мосту змінного струму Е7-12. Дослідження залежностей  $\epsilon(T)$  і  $tg\delta(T)$  проводились в інтервалі температур 200 - 550 К при швидкості нагрівання 10 К/хв. Точність визначення  $\epsilon$  і  $tg\delta$  складала 3 і 10 %, відповідно.

Дослідження дифрактограм склоподібних, закристалізованих і кристалічних матеріалів проводились на рентгенівському апараті ДРОН-3 з використанням  $CuK_{\alpha}$  -випромінювання ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ).

## II. Результати і їх обговорення

Температурні залежності  $\epsilon$  і  $tg\delta$  свіжоприготованих стекло  $(As_2Se_3)_{100-x}(SbSI)_x$  наведені на рис. 1 - 4. Залежності  $tg\delta(T)$  для стекло з  $x = 70$  і 90 подібні температурній залежності  $tg\delta$  скла з  $x = 80$  (рис. 4). З ростом вмісту SbSeI у складі стекло  $\epsilon$  зростає (від 11,3 для скла з  $x = 70$  до 16,3 для скла з  $x = 90$ ). При підвищенні температури до  $T \approx 400$  К діелектрична проникність і  $tg\delta$  змінюються відносно слабо. При повторенні циклів нагрівання-охолодження в ділянці температур 273 - 400 К характер залежностей  $\epsilon(T)$  і  $tg\delta(T)$  не змінюється, що свідчить про відсутність структурної перебудови в одержаних матеріалах. Дослідження дифрактограм свіжоприготованих стекло системи  $As_2Se_3$ -SbSeI показали (рис. 5, криві 2 і 4 та рис. 6, крива 3), що одержані матеріали є рентгеноаморфними. Не виявлено кристалічних включень у стеклах і при спостереженні у поляризаційній мікроскопі.

В ділянці температур вище 400 К (ці температури відповідають температурам розм'якшення  $T_g$  стекло відповідних складів) на залежностях  $\epsilon(T)$  і  $tg\delta(T)$  спостерігаються аномалії, обумовлені структурною релаксацією скла. Кристалізація стекло супроводжується різким зростанням  $\epsilon$  і  $tg\delta$ .

Виникнення кристалічної фази в матриці стекло підтверджується даними мікροструктурного аналізу. При спостереженні у поляризаційному мікроскопі в стеклах  $(As_2Se_3)_{100-x}(SbSeI)_x$ , нагрітих вище температури кристалізації  $T_c$  відповідних складів, виявлені голкоподібні мікροкристалічні включення.

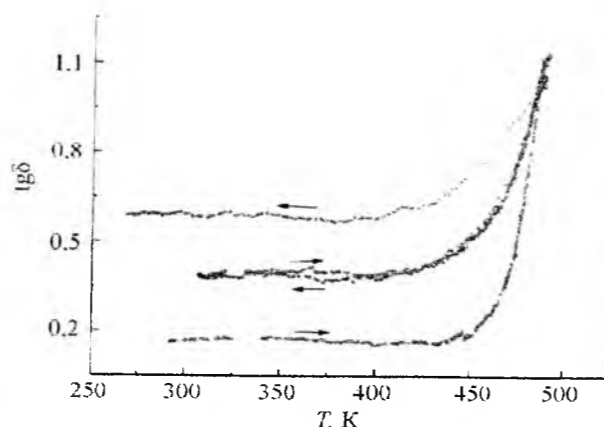


Рис. 4. Температурна залежність  $tg\delta$  скла  $(As_2Se_3)_{20}(SbSeI)_{80}$ .

розміри яких збільшуються при підвищенні

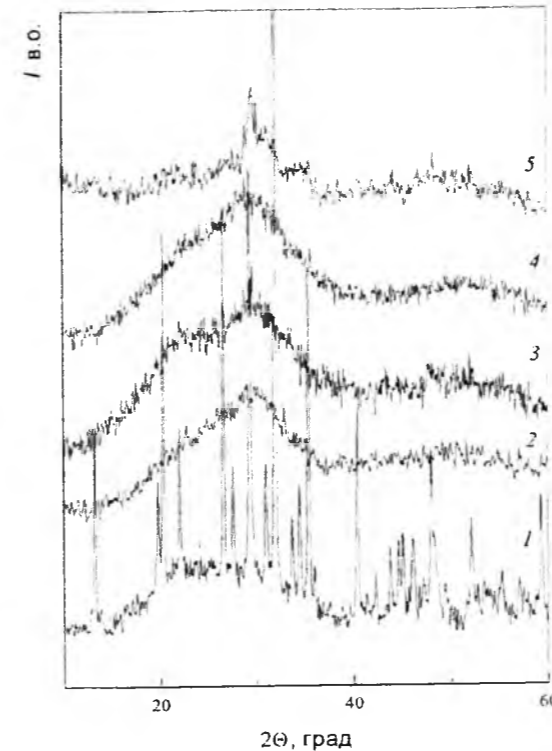


Рис. 5. Дифрактограми полікристалічного SbSeI (1) свіжоприготованих (2, 4) і відпалених (3, 5) протягом 1 год. при 423 К стекло  $(As_2Se_3)_{30}(SbSeI)_{70}$  (2, 3) та  $(As_2Se_3)_{10}(SbSeI)_{90}$  (4, 5).



Рис. 6. Дифрактограми полікристалічних SbSeI (1) та  $As_2Se_3$  (2), свіжоприготованого (3) та відпалених (4-7) стекло  $(As_2Se_3)_{20}(SbSeI)_{80}$ . Температура  $T_g$  і час  $\tau_g$  відпалу: 4 – 423 К, 1 год.; 5 – 423 К, 5 год.; 6 – 423 К, 7 год.; 7 – 483 К, 0,1 год.

температури і часу відпалу. Такий же габітус мають і кристали SbSeI [1].

Для в'яснення природи фази, яка виникає в матриці стекло  $(As_2Se_3)_{100-x}(SbSeI)_x$  при нагріванні до температур з інтервалу  $T_g$ - $T_c$ , проведені рентгеноструктурні дослідження відпалених зразків. На рис. 5 (криві 3 і 5) та 6 (криві 4-6) наведені дифрактограми відпалених протягом 1, 5 і 7 год. при 423 К стекло всіх вивчених складів, а на рис. 6 (крива 7) ще і дифрактограма скла  $(As_2Se_3)_{20}(SbSeI)_{80}$ , нагрітого в неперервному режимі до 483 К і витриманого при цій температурі протягом 0,1 год. На цих же рисунках наведені дифрактограми полікристалічних SbSeI (криві 1) та  $As_2Se_3$  (рис. 6, крива 2). Видно, що положення рефлексів на дифрактограмах відпалених стекло досить добре співпадають з положенням інтенсивних ліній на дифрактограмі полікристалічного SbSeI, а лінії, характерні для полікристалічного  $As_2Se_3$  (рис. 6, крива 2), на дифрактограмах закристалізованих стекло не проявляються. Це свідчить про те, що структура фази, яка виникає в матриці стекло  $(As_2Se_3)_{100-x}(SbSeI)_x$  при неперервному нагріванні або низькотемпературному ізотермічному відпалі ( $T < T_g$ ) відповідає структурі кристалічного селеноїодиду сурми.

Згідно [1, 18-20], структура кристалу SbSeI визначається подвійними ланцюжками  $[(SbSeI)_2]_n$ , які зв'язані між собою силами Ван-дер-Ваальса. Два ланцюжки, які утворюють подвійний ланцюжок, мають гвинтову вісь симетрії і з'єднані короткими та міцними зв'язками Sb-Se, тобто Sb одного з них наближений до Se, який належить другому ланцюжку. При цьому сили зв'язків між атомами, як і їх заряди, різні у різних площинах. Подвійний ланцюжок формується багатьма елементарними комірками, які складаються з 12 атомів. Відповідно, спрощена комірка містить 6 атомів (дві молекули SbSeI). Всередині ланцюжків хімічний зв'язок має іонно-ковалентний характер.

Дослідження структури стекло системи Sb-Se-I методом ІЧ-спектроскопії показали [17], що взаємне розміщення атомів в матриці стекло інакше, ніж в кристалічному SbSeI. Потрійних ланцюжкових угруповань  $SbSe_2I$ , які є основними елементами структури кристалів селеноїодиду сурми, в структурній сітці стекло даної системи не було виявлено. Це дозволило авторам роботи [17] зробити висновок, що матриця стекло системи Sb-Se-I побудована ковалентно пов'язаними тригональними структурними одиницями  $SbSe_2I$  і містить молекули  $SbI_3$  або асоціати на їх основі.

Подібну наногетерогенну будову мають і стекла інших халькогалогенідних систем –  $Sb_2S_3$ - $SbI_3$ ,  $As_2S_3$ - $SbSI$ ,  $As_2Se_3$ - $SbSI$ ,  $Sb_2S_3$ - $AsSI$  [9, 10, 12, 21-24]. Їх матриця, як і матриця стекло системи  $Sb_2Se_3$ - $SbI_3$ , побудована тільки бінарними структурними одиницями –  $SbS_3/2$ ,  $AsS_3/2$ ,  $AsSe_3/2$ ,  $SbI_3$  і  $AsI_3$ . При певних співвідношеннях компонентів в структурній сітці стекло вказаних систем проявляються і

молекулярні фрагменти з гомополярними зв'язками (наприклад, As-As, S-S). Відмітимо, що з ростом концентрації сурми у складі стекел кількість структурних угруповань  $AsI_3$  і фрагментів з гомополярними зв'язками сильно зменшується. Потрійних ланцюжкових одиниць  $SbS_2I$ , які визначають структуру кристалічного  $SbSI$  [1, 25], в матриці стекел вказаних систем не виявлено. Їх формування відбувається під час структурної перебудови, яка проходить в результаті термічної обробки або лазерного опромінення стекел [8-13, 24].

Виходячи з вищесказаного, можна зробити припущення, що матриця стекел системи  $As_2Se_3-SbSeI$  побудована в основному бінарними структурними угрупованнями  $SbSe_3$ ,  $AsSe_3$ ,  $SbI_3$  і може містити певну кількість молекулярних фрагментів  $AsI_3$  і структурних одиниць з гомополярними зв'язками. В даній роботі ми розглядаємо стекла із значним вмістом  $SbSeI$ . Це означає, що переважаючу роль у формуванні матриці скла мають структурні угруповання на основі сурми ( $SbSe_3$  і  $SbI_3$ ). Присутність молекулярних фрагментів з гомополярними зв'язками в структурній сітці стекел  $(As_2Se_3)_{100-x}(SbSeI)_x$  з  $x = 70 - 90$  мол.% мало ймовірна.

Наявність декількох типів структурних угруповань в матриці стекел  $(As_2Se_3)_{100-x}(SbSeI)_x$  призводить до їх взаємної деформації і, як наслідок, до значної нееквівалентності довжин і сил зв'язків між атомами. При нагріванні стекел даної системи лабільність скляної матриці зростає і в інтервалі температур  $T_g-T_c$  стає можливим розрив іперемикання хімічних зв'язків Sb-Se, Sb-I, As-Se, As-I в бінарних структурних угрупованнях. Даний процес супроводжується дифузією атомів на відстані порядку міжатомних. В результаті даного процесу в структурній сітці стекел системи  $As_2Se_3-SbSeI$  утворюються потрійні ланцюжкові угруповання  $SbSe_3I$  і формуються нанокристалічні включення  $SbSeI$  [26, 27]. При цьому стекла переходять в полярний стан. Цей перехід супроводжується незначними аномаліями на температурних залежностях діелектричної проникності.

Підвищення температури до  $T_c$  призводить до значного зростання  $\epsilon$  і  $\tan\delta$  (рис. 1-4), обумовленого збільшенням розмірів сегнетоелектричних включень  $SbSeI$  в матриці стекел. Як видно з цих рисунків, величинами діелектричних параметрів, а, відповідно, і процесом кристалізації можна керувати зміною режимів нагрівання.

Рентгеноструктурні дослідження закристизованих стекел системи As-Sb-Se-I показали (рис.6, криві 4-7), що розмірами кристалічних включень  $SbSeI$ , а, відповідно, і діелектричними параметрами одержаних

сегнетоситалів, можна керувати і зміною режимів ізотермічного відпалу. На рис. 6 (криві 4-6) наведені характерні для всіх досліджених матеріалів дифрактограми відпалених при 423 К протягом 1, 5 і 7 год. стекел  $(As_2Se_3)_{20}(SbSeI)_{80}$ . Видно, що при збільшенні часу відпалу інтенсивність ліній на дифрактограмах зростає, а їх півширина зменшується. Це свідчить про зростання розмірів кристалічних включень селенодиду сурми у склоподібній матриці та їх структурного упорядкування.

Ще ефективніше впливає на розміри кристалів температура відпалу. На рис.6 (крива 7) наведена дифрактограма скла  $(As_2Se_3)_{20}(SbSeI)_{80}$ , відпаленого протягом короткого часу (0.1 год.) при 483 К. Видно, що рефлекс, які свідчать про присутність кристалічної фази  $SbSeI$  в структурі одержаного композиту, є більш вираженими, ніж при тривалому відпалі стекел при нижчих температурах. Відповідно, більшими є і розміри кристалічних включень.

Одержані результати свідчать про можливість формування в матриці стекел системи  $As_2Se_3-SbSeI$  кристалічних включень  $SbSeI$  різної розмірності і орієнтації та створення на їх основі сегнетоситалів із заданими параметрами.

## Висновки

В стеклах системи  $As_2Se_3-SbSeI$  в умовах неперервного нагрівання або ізотермічного відпалу в ділянці температур  $T_g-T_c$  відбувається кристалізація за переважним механізмом, яка супроводжується різким зростанням  $\epsilon$  і  $\tan\delta$ . Структура фази, яка виникає в матриці стекел при їх термообробці, відповідає структурі кристалічного  $SbSeI$ . Підвищення температури і збільшення часу відпалу призводить до росту розмірів кристалічних включень і зростання кристалічних включень і діелектричної проникності одержаних сегнетоситалів.

**Рубіш В.М.** – професор, доктор фізико-математичних наук, директор;  
**Гураніч О.Г.** – молодший науковий співробітник, пошукач;  
**Горіна О.В.** – молодший науковий співробітник, пошукач;  
**Гасинець С.М.** – старший науковий співробітник, кандидат хімічних наук;  
**Соломан А.М.** – старший науковий співробітник, кандидат фізико-математичних наук;  
**Гураніч П.П.** – доцент, кандидат фізико-математичних наук;  
**Пєревузник В.П.** – провідний інженер.

- [4] P. Muralt, Rep. Prog. Phys., 64(10), 1339 (2001).
- [5] S. Surthi, S. Kotru, R.K. Pandey, Integr. Ferroelectr. 48(1), 263 (2002).
- [6] M. Nowak, P. Szperlich, A. Kidawa, M. Kepinska, P. Gorczycki, B. Kauch, Proc. SPIE 5136, 172 (2003).
- [7] M. Nowak, P. Mroczek, P. Duka, A. Kidawa, P. Szperlich, A. Grabowski, J. Szala, G. Mosca, Sens. Actuators A Phys. 150(2), 251 (2009).
- [8] V.M. Rubish, J. of Optoelectronics and Advanced Mat. 3(4), 941 (2001).
- [9] D.I. Kaynts, A.P. Shpak, V.M. Rubish, O.A. Mykaylo, O.G. Guranich, P.P. Shtets, P.P. Guranich, Ferroelectrics 371(1), 28 (2008).
- [10] M. Barj, O.A. Mykaylo, D.I. Kaynts, O.V. Gorina, O.G. Guranich, V.M. Rubish, J. Non-Cryst. Solids 357, 2232 (2011).
- [11] Yu.M. Azhniuk, P. Bhandivad, V.M. Rubish, P.P. Guranich, O.G. Guranich, A.V. Gomoni, D.R.T. Zahn, Ferroelectrics 416, 113 (2011).
- [12] V. M. Rubish, L. Bih, O.A. Mykaylo, O.V. Gorina, S.M. Gasynets, A.M. Solomon, P. Lazor, Semiconductor Physics, Quantum electronics & Optoelectronics 16(2), 123 (2013).
- [13] P. Gupta, A. Stone, N. Woodward, V. Dierolf, H. Jain, Opt. Mat. Express 1(4), 652 (2011).
- [14] A.P. Shpak, V.M. Rubish, O.A. Mykaylo, D. I. Kaynts, O.G. Guranich, R.R. Rosul, Ukr. J. Phys. Opt. 11(2), 107 (2010).
- [15] А.П. Шпак, В.М. Рубіш, Склоутворення і властивості сплавів в халькогенідних системах на основі миш'яку та сурми. (ІМФ НАНУ, Київ, 2006).
- [16] В.М. Рубіш, Сенсорна електроніка і мікросистемні технології 1, 62 (2007).
- [17] О.В. Химинец, И.Д. Туряница, В.С. Герасименко, В.В. Химинец, Физ. и химия стекла 2(6), 500 (1976).
- [18] A. Audzjonis, L. Žigas, J. Siroic, A. Pauliukas, R. Žaltauskas, A. Čerškus, J. Narušis, Phys. Stat. Sol. (b) 243(3), 610 (2006).
- [19] J. Grigas, E. Talik, M. Adamiec, V. Lazauskas, Condens. Matt. Phys. 10(49), 101 (2007).
- [20] Z.S. Aliev, S.S. Musaeva, D.M. Babanly, A.V. Shevelkov, M.B. Babanly, J. Alloys and Compounds 505, 450 (2010).
- [21] В.М. Рубіш, Фізика і хімія твердого тіла 8(1), 41 (2007).
- [22] В.М. Рубіш, В.О. Стефанович, О.Г. Гураніч, О.В. Горіна, В.В. Рубіш, Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології 6(4), 1119 (2008).
- [23] А.П. Шпак, В.М. Рубіш, В.П. Іваницький, Л.Ю. Куницька, Невпорядковані системи. Ч. II. Халькогенідні стекла та аморфні плівки (ІМФ НАНУ, Київ, 2010).
- [24] В.М. Рубіш, В.М. Мар'ян, В.О. Стефанович, Т.І. Ясірко, М.Ю. Риган, О.Г. Гураніч, В.В. Товт, П.П. Штець, Фізика і хімія твердого тіла 14(1), 70 (2013).
- [25] Grigas, E. Talik, V. Lazauskas, Ferroelectrics 284, 147, 2003).
- [26] P.P. Guranich, O.G. Guranich, O.V. Gorina, O.A. Mykaylo, A.M. Solomon, D.I. Kaynts, M.Yu. Rigan, V.V. Onopko, Yu.A. Horvat, 3<sup>th</sup> Intern. Meeting "Clusters and nanostructured materials (CNM-3)" Uzhgorod, Ukraine, 2012, p.102.
- [27] М.Ю. Риган, С.М. Гасинець, О.А. Микайло, О.В. Горіна, В. Elouadi, А.М. Соломон, В.М. Рубіш, V Укр. наук. конф. з фізики напівпровідників (УНКФН-5) (Ужгород, Україна, 2011), с.429.

V.M. Rubish<sup>1</sup>, O.G. Guranich<sup>1</sup>, O.V. Gorina<sup>1</sup>, S.M. Gasinets<sup>1</sup>, A.M. Solomon<sup>2</sup>,  
 P.P. Guranich<sup>3</sup>, V.P. Pervuznyk<sup>1</sup>

## Dielectric Properties of $(As_2Se_3)_{100-x}(SbSeI)_x$ Glasses and Composites

<sup>1</sup>Uzhgorod Scientific-Technological Center of the Institute for Information Recording, NASU, Uzhgorod, Ukraine

<sup>2</sup>Institute of Electron Physics, NASU, Uzhgorod, Ukraine

<sup>3</sup>Uzhgorod National University, Uzhgorod, Ukraine.

Dielectric properties and structure of the  $(As_2Se_3)_{100-x}(SbSeI)_x$  ( $x = 60, 70, 80, 90$ ) glasses and composites on their basis have been investigated. It is established that the phase structure arising in the matrix of glasses during crystallization corresponds to the structure of  $SbSeI$  crystal. Glass crystallization is accompanied by a sharp increase of dielectric parameters. The influence of annealing temperatures and time on the sizes of crystalline inclusions and dielectric properties of ferroelectric glass-ceramics are discussed.

- [1] Е.И. Герзанич, В.М. Фридкин, Сегнетоелектрики типа  $A^V B^VI C^{VII}$  (Наука, Москва, 1982).
- [2] Д.М. Берча, Ю. В. Ворошилов, В.Ю. Сливка, И.Д. Туряница, Сложные халькогениды и халькогалогениды (получение и свойства) (Вища школа, Львов, 1983).
- [3] М. Лайнс, А. Гласс, Сегнетозлектрики и родственные им материалы (Мир, Москва, 1981).

УДК 539.51

ISSN 1729-4428

В.О. Коцюбинський<sup>1</sup>, Л.В. Регуш<sup>1</sup>, В.В. Мокляк<sup>2</sup>, А.Б. Груб'як<sup>1</sup>, Н.І. Іванічок<sup>1</sup>  
**Структурні, магнітні та електричні властивості  
ультрадисперсної літій-залізної шпінелі, синтезованої методом  
іонного обміну**

<sup>1</sup>ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника» вул. Шевченка, 57,  
Івано-Франківськ, 76025, Україна. [v.kotsyubynskyi@mail.ru](mailto:v.kotsyubynskyi@mail.ru)  
<sup>2</sup>Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України, бульв. Акад. Вернадського, 36,  
03680, МСП, Київ-142, Україна. [myutsu@mail.ru](mailto:myutsu@mail.ru)

Ультрадисперсну літій-залізну шпінель  $\beta$ - $\text{LiFe}_5\text{O}_8$  синтезовано методом іонно-обмінної реакції при температурах до  $120^\circ\text{C}$ . Досліджено і проаналізовано зміни магнітної мікроструктури та питомої площі поверхні синтезованих матеріалів від тривалості іонно-обмінної реакції. Отримані зразки літєвого фериту  $\beta$ - $\text{LiFe}_5\text{O}_8$  характеризуються випадковим розподілом іонів літію та заліза в октапідградції структури шпінелі, що підвищує їх електропровідність. Запропоновано модель, що пояснює залежність питомої провідності від тривалості синтезу. Очікується, що літій-залізна шпінель з поєднанням досягнутих електричних та морфологічних параметрів стане ефективним катодним матеріалом літєвих джерел струму.

**Ключові слова.** літєвий ферит, іонно-обмінні реакції, месбауерівська спектроскопія, електропровідність.

Стаття поступила до редакції 23.09.2013; прийнята до друку 15.12.2013.

**Вступ**

Для ефективного застосування в якості основи катоду літєвого джерела струму матеріал повинен відповідати цілому ряду вимог. Зокрема, володіти високими значеннями вільної енергії Гібса реакції матеріал літій, що визначатиме можливість досягнення значень величини ступеня впровадження  $x \geq 1$ , та характеризуватися високим ( $> 3\text{В}$ ) позитивним електродним потенціалом відносно металічного літію. Водночас матеріал повинен характеризуватися максимально можливими значеннями електронної та іонної провідностей, що визначатиме швидкість перебігу редокс-реакцій на електродах та передбачатиме залучення до участі в цих реакціях всього його об'єму, дозволить зменшити густини струмів на границях розділу катод / струмовідводи та мінімізувати вміст в катодній композиції неактивних струмопровідних добавок. Важливим є забезпечення монотонності розрядної характеристики в широкому діапазоні ступеня впровадження, що визначатиметься стабільністю фазового стану матеріалу. Крім того матеріал повинен характеризуватися мінімальними значеннями молярної маси та об'єму, технологія його виготовлення та утилізації не повинна чинити шкідливої дії на навколишнє середовище. Завершальним пунктом, який в ряді випадків є основним, можна вважати прий-

нятну вартість застосованих технологій та матеріалів.

Особливу увагу щодо можливості застосування в якості катодного матеріалу викликають складні оксиди перехідних металів, що характеризуються відкритими двомірними каналами структури. На сьогодні в комерційних джерелах струму в якості твердотільного катодного матеріалу в більшості випадків застосовуються сполуки типу  $\text{LiMeO}_2$  ( $\text{Me} = \text{Ti}, \text{V}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$ ) та літєво-марганцева шпінель  $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ . Основною перевагою є часова та температурна стабільність фізико-хімічних характеристик цих матеріалів.

**1. Постановка задачі**

Значний інтерес в рамках наукового пошуку нових катодних матеріалів для літєвих джерел струму викликає літій-залізна шпінель  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$ . Важливим фактором, який визначатиме ефективність застосування цього матеріалу в електрохімічній системі є її структурні особливості. Для оберненої шпінелі  $\text{Fe}_2[\text{Fe}_3\text{Li}]\text{O}_8$  іони  $\text{Fe}^{3+}$  заповнюють 8 тетраедричних порожнин, а іони  $\text{Li}^+$  і решта іонів  $\text{Fe}^{3+}$  займають октаедричні позиції, причому цей розподіл може бути як статистичним, так і впорядкованим. При температурах нижчих  $734 - 760^\circ\text{C}$  в лі-

тєвому фериті відбувається впорядкування катіонів  $\text{Fe}^{3+}$  та  $\text{Li}^+$  в октапозиціях, в процесі якого три катіони  $\text{Fe}^{3+}$  та один катіон  $\text{Li}^+$  розміщуються послідовно вздовж напрямку  $[110]$ , причому симетрія структури у впорядкованому стані кубічна (просторова група  $\text{O}^-$ - $\text{P4}_3\text{32}$ ) [1]. При температурах вищих  $755-760^\circ\text{C}$  впорядкована форма переходить в розупорядковану (фазовий перехід  $\alpha$ - $\text{LiFe}_5\text{O}_8 \rightarrow \beta$ - $\text{LiFe}_5\text{O}_8$ ) з просторовою групою симетрії  $\text{O}_h^-$ - $\text{Fd}\bar{3}m$ , яка характеризується випадковим розподілом іонів літію та заліза в октапідградції. При зниженні температури спостерігається зворотній  $\beta \rightarrow \alpha$  перехід. Для того, щоб зберегти літєвий ферит в розпорядкованому стані (фаза  $\beta$ - $\text{LiFe}_5\text{O}_8$ ) при охолодженні до кімнатної температури типово використовують загартування [2]. Відпал літєвого фериту при  $T > T_{\alpha-\beta}$  руйнує впорядкування катіонів в октаедричних позиціях, причому, якщо відпал проводиться при зниженому тиску кисню, то одночасно збільшуватиметься концентрація кисневих вакансій. При охолодженні фериту зворотний процес упорядкування структури передбачає стадію нуклеації зародків  $\alpha$ -фази, проте, відповідно до [3], ріст кисневої нестехіометрії може стати цьому на заваді.

Фаза  $\beta$ - $\text{LiFe}_5\text{O}_8$  характеризується більшою, порівняно з  $\alpha$ - $\text{LiFe}_5\text{O}_8$ , електропровідністю що робить її перспективною для використання в якості катодного матеріалу літєвих джерел струму. Тому розробка простого методу отримання  $\beta$ -фази літєвого фериту  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$  та встановлення факторів, що впливають на розупорядкування його структури представляє значний науковий та практичний інтерес. Водночас, ключовим питанням є забезпечення нанорозмірності частинок матеріалу, що виключає застосування методів керамічного синтезу з гартуванням.

**II. Синтез літєвого фериту та огляд експериментальних методів**

В нашому випадку  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$  отримувалася методом іонно-обмінних реакцій між  $\beta$ - $\text{FeOOH}$  та  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Для синтезу  $\beta$ - $\text{FeOOH}$  готувалися водні розчини  $\text{NaOH}$  (20 г в 500 мл дистильованої води при температурі  $50^\circ\text{C}$ ) та  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (50 г  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  розчиняли у 500 мл дистильованої води при температурі  $50^\circ\text{C}$ ). Розчин  $\text{NaOH}$  покріпельно додавався в розчин  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , і перемішувалася за допомогою магнітної мішалки при температурі  $50 - 55^\circ\text{C}$ . Отриманий золь упарювався до об'єму, який складав  $\frac{1}{4}$  початкового. Далі дегідратація проводилася в сушильній шафі при температурі  $65^\circ\text{C}$ . Отриманий  $\beta$ - $\text{FeOOH}$  промивався до відсутності в дисперсійному середовищі іонів  $\text{Na}^+$  та  $\text{Cl}^-$ . На другому етапі водний розчин  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  та колоїд  $\beta$ - $\text{FeOOH}$  у молярному співвідношенні 1 : 5 змішувалися з  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (50 об'ємних %). Отримана суміш витримувалася при температурі  $55 - 65^\circ\text{C}$  за умови неперервного перемішування впродовж

заданого часу.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  забезпечував проходження реакції при температурах  $55 - 68^\circ\text{C}$ . Осаджений матеріал промивався та висушувався при температурах  $65 - 120^\circ\text{C}$ . Аналіз фазового складу та кристалічної структури синтезованих матеріалів проводили за допомогою дифрактометра ДРОН-3.0 у випромінюванні мідного аноду. Морфологічні характеристики зразків літєвих феритів фіксувалися за допомогою методу адсорбції азоту з застосуванням сорбметра Quantachrome Autosorb Nova 2200e. Месбауерівські дослідження виконано з використанням спектрометра MS-1104Em, ізомерні зсуви калібрувалися відносно  $\alpha$ - $\text{Fe}$ . Вимірювання електропровідності проводили методом імпедансної спектроскопії з використанням аналізатора Autolab PGSTAT 12/FRA-2 в діапазоні частот  $0,01 - 100\text{ кГц}$ . Зразки у формі таблеток діаметром 19,0 мм та товщиною 1,6 мм формувалися пресуванням матеріалу під тиском  $4 \cdot 10^6$  Па.

**III. Експериментальні результати та їх обговорення**

Аналізуючи дифрактограми матеріалів, отриманих за умови різної тривалості реакції іонного обміну, можна відмітити відсутність чи дуже слабку інтенсивність відбивань (110), (210), (320), що відповідають далекому порядку в розміщенні катіонів  $\text{Fe}^{3+}$  та  $\text{Li}^+$  в октапозиціях матеріалу (рис. 1). Таким чином, синтезований методом іонного обміну літєвий ферит характеризується хаотичним розподілом катіонів в октаедричних позиціях.

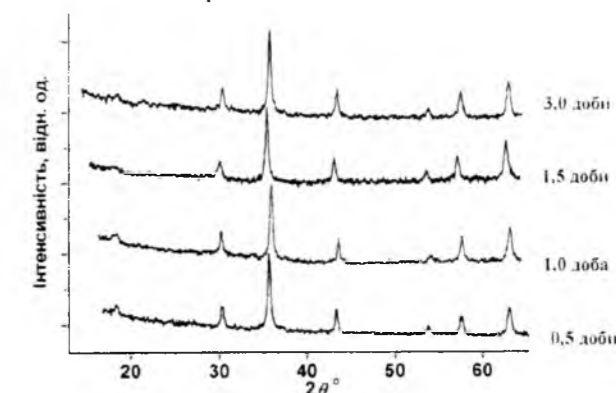


Рис. 1. Дифрактограми літєвих феритів, синтезованих за умови різної тривалості іонно-обмінних реакцій.

Результат узгоджується з даними роботи [4], де було відзначено ріст інтенсивності відбивань, які відповідають за присутність надструктурного впорядкування, з ростом температури відпалу в діапазоні  $400 - 800^\circ\text{C}$ . Оцінка розмірів областей когерентного розсіювання для досліджуваних систем здійснювалася з застосуванням методу Шерера. Аналізувалися зміни повної ширини на половині висоти (FWHM) максимального за інтенсивністю реф. лексу (311), при значенні кута лічильника  $35,6 - 35,8^\circ$ . Отримані результати узагальнено в табл. 1.

Таким чином, отримані зразки літій-залізних

Таблиця 1

Результати мікροструктурного аналізу літєвих феритів синтезованих методом іонно-обмінних реакцій та розміри частинок, отримані з аналізу даних адсорбційної порометрії

Час реакції, діб	FWHM, град	Середній розмір ОКР, нм	Середній розмір частинок D, нм
0,5	0,383	21,6	24
1	0,355	23,3	29
1,5	0,380	21,8	31
3	0,360	23,3	43

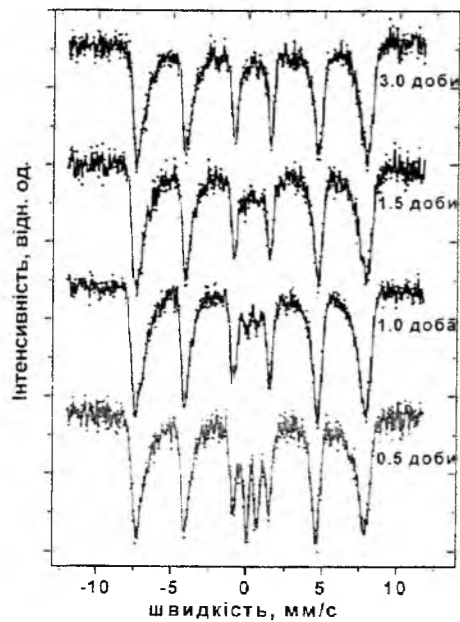


Рис. 2. Мессбауерівські спектри літєвих феритів, синтезованих за умови різної тривалості іонно-обмінних реакцій.

шпінелей незначно відрізняються в мікροструктурному плані. Незалежно від тривалості реакції іонного обміну середній розмір ОКР матеріалів складає 22–23 нм. Зважаючи на технологічні особливості синтезу та відсутність температур термообробки матеріалу, перевищуючих 120 °С, можна стверджувати про близькість отриманих значень розмірів областей когерентного розсіювання до розмірів окремих частинок фериту.

Водночас, результати мессбауерівських досліджень отриманих матеріалів свідчать про значні відмінності в їх магнітній мікροструктурі (рис. 2).

Експериментальні мессбауерівські спектри складаються з уширеної релаксаційної секстетної структури та центрального парамагнітного дублету, причому з ростом тривалості реакції іонного обміну спостерігається зменшення інтегральної інтенсивності складової спектру, що відповідає йонам Fe<sup>3+</sup> в парамагнітному стані. Мессбауерівський спектр мікροкристалічного літєвого фериту представляється як суперпозиція двох секстетів, які відповідають ре-

зонансному поглинанню γ-квантів ядрами іонів тетра- та октакоординованих іонів заліза [5]. Такий спектр є типовим для матеріалів, отриманих за допомогою керамічної технології, або за умови застосування відпалу при температурах, вищих 600–800 °С.

Отримані експериментальні дані узгоджуються з результатами роботи [6], автори якої досліджували магнітні властивості зразків літєвого фериту з частинками різної величини, які отримувалися зольгель методом з застосуванням поліетиленгліколю. Було встановлено, що для зразка з середнім розміром частинок 9 нм в спектрі присутній центральний парамагнітний дублет (інтегральна інтенсивність 17%), відносний вміст якого зменшується з ростом розмірів частинок до 30 нм і зникає для мікροкристалічного матеріалу з розміром частинок 860 нм. Співставляючи цю інформацію з отриманими в нашій роботі експериментальними даними, можна стверджувати, що ймовірною причиною присутності парамагнітної складової в спектрах синтезованих матеріалів є прояви явища суперпарамагнетизму.

Водночас, ймовірним є і вклад іншого ефекту. Для структури літій-залізної шпінелі Fe<sub>2</sub>[Fe<sub>2</sub>Li]O<sub>8</sub> частина іонів заліза в тетрапозиціях матиме в своєму ближньому оточенні (у другій координаційній сфері) немагнітні катіони Li<sup>+</sup>, що визначатиме компоновку мессбауерівського спектру матеріалу. Ймовірність утворення магнітонеєквівалентних положень Fe<sub>a</sub><sup>3+</sup> визначається за допомогою біноміального розподілу [7]:

$$P(n) = \frac{z!}{n!(z-n)!} k^{z-n} (1-k)^n$$

Вираз дозволяє розрахувати відносну кількість тетракоординованих іонів Fe<sup>3+</sup>, які при відносному вмісті *k* катіонів Li<sup>+</sup> у октапідгратці матимуть у четверці своїх сусідів *n* немагнітних іонів при 0 ≤ *n* ≤ 4. Вважаючи, що узагальнене рівняння для опису структури літій-залізної шпінелі може бути записане як (Fe<sub>2</sub>)[Fe<sub>4-x</sub>Li<sub>x</sub>]O<sub>8</sub> і *k*=*x*/(4-*x*), було розраховано значення *P<sub>n</sub>*, що дало можливість перебачити розподіл відносних інтенсивностей парціальних зееманівських секстетів мессбауерівських спектрів матеріалу. При цьому використано наступні припущення. Згідно моделі Джилео [8], магнітний катіон, що має два чи менше магнітні обмінні зв'язки з іонами іншої підгратки, не вносить вклад у сумарну намагніченість і веде себе як парамагнітний іон. Магнітне впорядкування гарантовано порушиться при числі магнітних сусідів ≤ 1. Таким чином, існує набір дискретних значень локальних полів на ядрах заліза, що займають кілька магнітно-неєквівалентних положень в октапозиціях, чим і пояснюється зафіксоване уширення ліній мессбауерівського спектру. Було просумовано ймовірності реалізації оточень з числом ближніх сусідів ≤ 1 та ≤ 2 (рис. 3). Вважаючи, що отримана величина відповідає відносному вмісту парамагнітної складової спектру, можна очікувати, що інтегральна інтенсивність дублетної компоненти для критичних значень *n<sub>кр</sub>* = 2

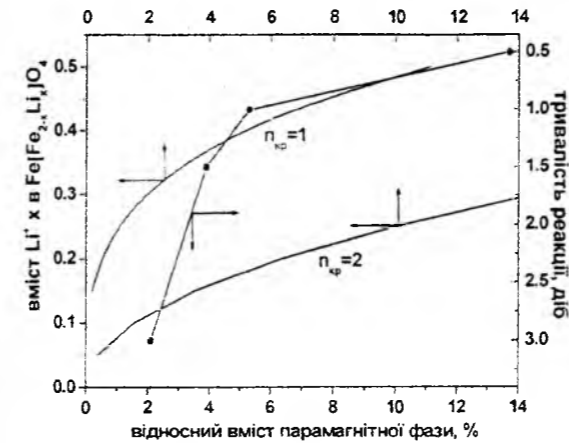


Рис. 3. Співставлення теоретичних залежностей імовірності обриву надобмінних зв'язків іонів Fe<sup>3+</sup> при зміні вмісту Li<sup>+</sup> в октапідгратці літій-залізної шпінелі при *n<sub>кр</sub>* = 2 та *n<sub>кр</sub>* = 1 та експериментальної кривої зміни відносного вмісту парамагнітної компоненти мессбауерівських спектрів.

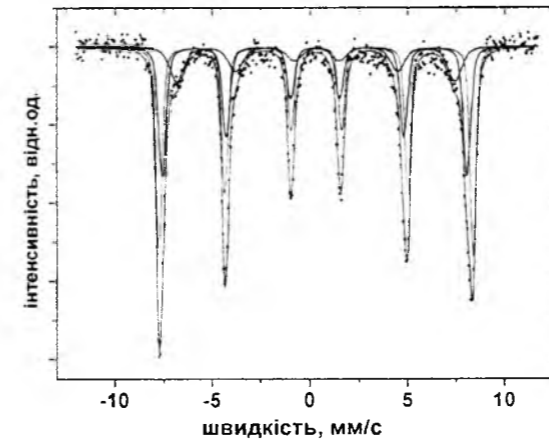


Рис. 4. Мессбауерівський спектр літєвого фериту, синтезованого за умови тривалості іонно-обмінних реакцій 0,5 доби та відпаленого при 400 °С протягом 2 год.

та *n<sub>кр</sub>* = 1 при *x* = 0,5 повинна дорівнювати близько 40 та 11 %, відповідно.

Очевидно, що модель Джилео з *n<sub>кр</sub>* = 2 незастосовна. Водночас, експериментальне значення відносної площі дублетної компоненти – 13,8 % при *n<sub>кр</sub>* = 1 (рис. 3) близьке до розрахункового. Проте, для опису змін відносної інтегральної інтенсивності дублетної компоненти спектру з ростом тривалості іонно-обмінної реакції необхідно припустити, що при цьому відбувається зменшення параметра *x*, тобто матеріал втрачає літій, підтверджен чому не-

має. Варто відмітити, що модель Джилео, нехтує внутрішньопідгратковою взаємодією між катіонами заліза, що не відповідає дійсності. В іншій версії цієї моделі, розробленій Ісікавою [9], допускається присутність в заміщених феритах не парамагнітних центрів, а парамагнітних кластерів, проте релаксаційні ефекти все одно не враховуються. Базуючись на висновках огляду [10], можна стверджувати, що застосування моделей Джилео-Ісікави обмежене. Для експериментальної перевірки цього припущення зразок літєвого фериту, синтезованого за умови тривалості іонно-обмінної реакції 0,5 доби, був відпалений при температурі 400 °С впродовж 2 год на повітрі. Мессбауерівський спектр для цього зразка не містить дублетної компоненти і добре описується суперпозицією трьох секстетів (рис. 4, табл. 2).

Узагальнюючи, можна стверджувати, що частина матеріалу для усіх розглядуваних зразків літєвого фериту формується частинками розмірами 8–10 нм, які перебувають в стані суперпарамагнетизму. З ростом тривалості реакції іонного обміну відносний вміст цих частинок зменшується і для випадку тривалості реакції синтезу рівній 3 доби він стає близьким до нуля.

Цей висновок узгоджується з результатами вимірювань питомої площі поверхні *S<sub>пит</sub>* зразків літєвого фериту, здійснених методом адсорбційної порометрії (рис. 5). Спостерігається монотонний спад величини *S<sub>пит</sub>* з ростом тривалості синтезу матеріалу, що очевидно є наслідком збільшення лінійних розмірів частинок чи їх агломератів.

В рамках моделі частинок сферичної форми на основі отриманих експериментальних даних було оцінено середні розміри частинок матеріалу.

Застосовувалося рівняння  $D = \frac{6}{\rho S_{\text{пит}} \delta}$ , де  $\rho$  – густина

літій-залізної шпінелі ( $\rho = 4,78 \text{ г/см}^3$  [11]). Отримані розміри частинок представлені в табл. 1. Порівнюючи розміри ОКР та оціночні розміри частинок для матеріалів отриманих за різних умов, можна стверджувати, що збільшення тривалості синтезу веде до активізації процесу в агломерації частинок та появи полікристалічних утворень.

Особливості мікροструктури матеріалу чинять прямий вплив на електричні властивості і визначатимуть ефективність його застосування в складі електродної композиції. Отримані методом імплансаційної спектроскопії результати частотних залежностей дійсної частини питомої провідності представлено на рис. 6. Значення провідності літєвого фериту корелюють з даними роботи [12].

Таблиця 2

Параметри надтонкої взаємодії мессбауерівського спектру літєвого фериту, синтезованого за умови тривалості іонно-обмінних реакцій 0,5 доби та відпаленого при 400 °С впродовж 2 год

Компонента	Ізмерний зсув, мм/с	Квадрупольне розщеплення, мм/с	Ефективне поле на ядрі, кЕ	Інтегральна інтенсивність, %	Ширина лінії, мм/с
1	0,33	-0,02	501	47,0	0,38
2	0,23	-0,03	486	35,3	0,47
3	0,32	-0,05	443	17,7	0,88



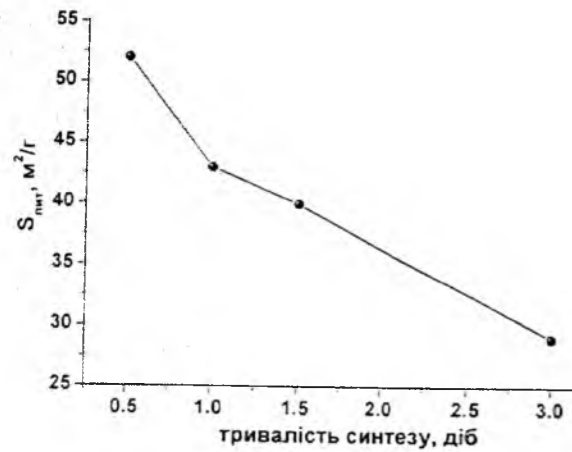


Рис. 5. Зміна питомої площі поверхні зразків літій-залізної шпінелі як функція тривалості синтезу.

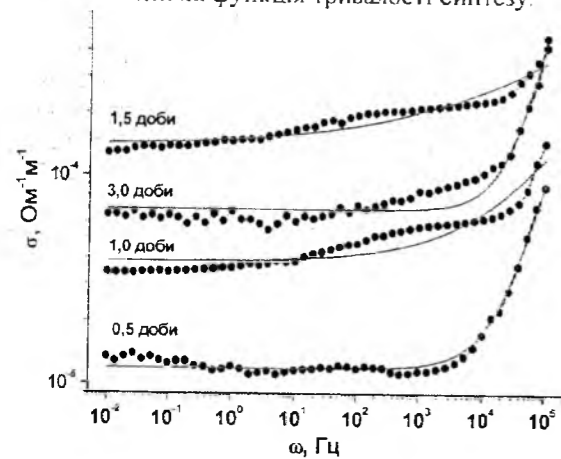


Рис. 6. Частотні залежності питомої провідності зразків літійового фериту отриманих за умови різної тривалості синтезу (точки – експеримент, суцільні лінії – результат моделювання).

Збільшення провідності матеріалів з ростом частоти пояснюється мозаїчною мікроструктурою досліджуваних шпінелей – частинки матеріалу, формуються кристалітами, провідність яких значно перевищує провідність міжзеренних границь. Водночас ще більший опір мають області дотику окремих частинок. Зважаючи на інформацію, викладену вище, можна вважати, що саме він вносить основний вклад в дійсну частину опору матеріалу. Зафіксований спад в області високих ( $> 10^4$  Гц) частот для уявної частини провідності можна пов'язати з поведінкою ємнісної складової реактивного опору між-

частинкових границь. Літій-залізна шпінель характеризується присутністю іонної складової провідності, проте основний вклад вносить перескоковий механізм провідності, який полягає в електронному обміні між іонами заліза  $Fe^{2+}$  та  $Fe^{3+}$ . Перколяційна обмінна провідність суттєва у випадку електронного обміну між катіонами заліза, розміщеними в октапідгратці шпінелі [13].

Отримані дисперсійні криві провідності апроксимувалися залежністю Джоншера [14]:  $\sigma(\omega) = \sigma_{dc} - A\omega^n$ , де  $\sigma_{dc}$  – частотно незалежна складова провідності,  $A$  та  $n$  – константи (рис.6). Показник степеня  $n$  характеризує процес переносу заряду в розпорядкованому середовищі.

Достовірність отриманих значень підтверджує чітка кореляція ходу значень провідності при постійному струмі та параметра  $n$  (рис. 7). Максимальне значення провідності фіксується для зразка, отриманого при часі синтезу 1,5 доби і саме для цього зразка параметр  $n$  приймає мінімальне значення.

Немонотонність ходу залежності  $\sigma_{dc}(\omega)$  можна пояснити впливом на провідність матеріалу двох конкуруючих факторів. З одного боку, зменшення розмірів частинок веде до росту відносного вмісту міжчастинкових границь, проте одночасно збільшується кількість точок омичного контакту між

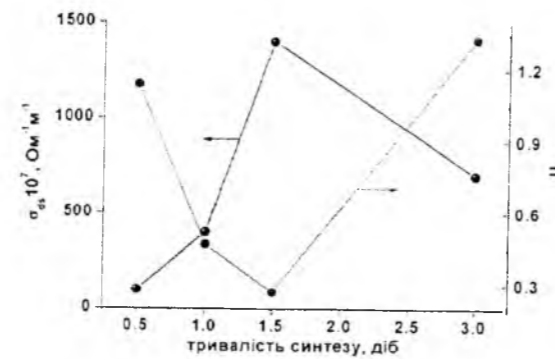


Рис. 7. Залежність провідності при постійному струмі  $\sigma_{dc}$  та параметру  $n$ , що характеризує процес переносу заряду в зразках літійового фериту від тривалості процесу синтезу.

частинками та скорочуються шляхи електронного транспорту в межах частинки. Ріст розмірів веде до зменшення складової реактивного опору, проте погіршуються умови переходу носіїв струму між час-

тинками. Таким чином оптимальний набір мікроструктурних параметрів спостерігається для матеріалу, отриманого за умови тривалості синтезу 1,5 доби.

## Висновки

Розроблено та апробовано спосіб синтезу ультрадисперсного літійового фериту  $\beta-LiFe_2O_4$  зі структурою шпінелі методом іонно-обмінної реакції, причому температури синтезу та постобробки матеріалу не перевищували  $120^\circ C$ . Детально розглянута залежність магнітної мікроструктури синтезованих матеріалів від тривалості іонно-обмінної реакції та обґрунтована незастосовність моделі Джилео-Ісикави при інтерпретації їх месбауерівських спектрів. Середні розміри частинок отриманих матеріалів лежать в діапазоні 25-40 нм при наявності фракції з розмірами 8-10 нм, яка перебуває в стані суперпарамагнетизму. Спостерігається монотонний спад питомої площі поверхні синтезованих зразків літій-залізної шпінелі  $\beta-LiFe_2O_4$  з ростом тривалості синтезу. Отримані матеріали характеризуються випадковим розподілом іонів літію та заліза в октапідгратці шпінелі, що підвищує їх електропровідність. Зафіксований немонотонний характер залежності питомої провідності від тривалості синтезу пояс-

нюється конкуренцією факторів, спричинених ростом середніх розмірів частинок – зменшенням відносного вмісту міжчастинкових границь та одночасним зменшенням ефективності омичного контакту між окремими частинками. Поєднання цих параметрів робить літій-залізну шпінель  $\beta-LiFe_2O_4$  перспективною для використання в якості катодного матеріалу літійових джерел струму.

**Кошобинський В.О.** – доктор фізико-математичних наук, професор кафедри матеріалознавства і новітніх технологій ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»;  
**Регуш Л.В.** – студентка 5-го курсу Фізико-технічного факультету ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»;  
**Мокляк В.В.** – кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник лабораторії фізики магнітних плівок Інституту металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України;  
**Груб'як А.Б.** – аспірант кафедри матеріалознавства і новітніх технологій ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»;  
**Іванічок Н.І.** – кандидат фізико-математичних наук, провідний інженер кафедри матеріалознавства і новітніх технологій ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника».

[1] М.П.Богданович. ФТТ 32(10). 3076 (1990).  
 [2] В.М. Аржавитин, Н.Н. Ефимова, М.Б. Устименкова, В.А. Финкель. ФТТ 43(11). 2035 (2001).  
 [3] Б.Е. Левин, Ю.Д. Третьяков, Л.М. Летюк. Физико-химические основы получения, свойства и применение ферритов («Металлургия», Москва, 1979).  
 [4] W.R. Agam, M.A. Ashmawy, A.A. Sattar Structural. JMEPEG. 23, 604 (2013).  
 [5] Hang Nam Oak, Kyung Seon Baek and Kyung Soo Yu. J. Phys.: Condens. Matter 10. 1131 (1998).  
 [6] Hua Yang, Zichen Wang, Muyu Zhao, Jianping Wang, Dehua Han, Helie Luo, Li Wang. Materials Chemistry and Physics 48, 60 (1997).  
 [7] Ш.Ш. Башкиров, Н.Г. Ивойлов, Е.С. Романов, А.П. Кирменский. ФТТ 24(9), 2641 (1982).  
 [8] M.A. Gilileo. Ed. by Wohlfarth 2, 53 (1989).  
 [9] M. Petrer, A. Gennaro, N. Burriesci. Journal of Materials Science 17(2), 429 (1982).  
 [10] J.M. Daniels, A. Rosencwai. Canadian Journal of Physics 48(4), 381 (1970).  
 [11] L.A. de Picciotto, M.M. Thackeray. Materials Research Bulletin 21, 583 (1986).  
 [12] R.S.T.M. Sohn, A.A.M. Macedo, M.M. Costa, S.E. Mazzetto, A.S.B. Sombra. Phys. Scr. 82, 7 (2010).  
 [13] S.F. Mansour Frequency. Egypt. J. Solids 28(2), 263 (2005).  
 [14] I.I. Popov, R.R. Nigmatullin, A.A. Khamzin and I.V. Lounev. Journal of Physics: Conference Series 394 (2012).

Таблиця 3  
 Параметри отримані в результаті апроксимації частотних залежностей питомої провідності зразків літій-залізної шпінелі співвідношенням Джоншера

Час реакції, дб	$\sigma_{dc} \cdot 10^7, \text{Ohm}^{-1} \text{m}^{-1}$	A	n
0,5	$101 \pm 2$	$1,6 \cdot 10^{-10} \pm 0,5 \cdot 10^{-10}$	$1,14 \pm 0,02$
1	$403 \pm 15$	$3,7 \cdot 10^{-7} \pm 2,1 \cdot 10^{-7}$	$0,47 \pm 0,05$
1,5	$1400 \pm 59$	$1,0 \cdot 10^{-5} \pm 0,4 \cdot 10^{-5}$	$0,27 \pm 0,03$
3	$700 \pm 17$	$7,9 \cdot 10^{-11} \pm 5,5 \cdot 10^{-11}$	$1,33 \pm 0,06$

V.O. Kotsyubynsky<sup>1</sup>, L.V. Regush<sup>1</sup>, V.V. Moklyak<sup>2</sup>, A.B. Hrubciak<sup>1</sup>, N.Ya. Ivanichok<sup>1</sup>**Structural, Magnetic and Electrical Properties of Highly Dispersed Lithium Iron Spinel Synthesized by Ion Exchange Method**<sup>1</sup>Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, 57 Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine.  
v\_kotsyubynsky@mail.ru<sup>2</sup>Institute of Metal Physics, National Academy of Science, 36 Ac. Vernadsky Boulevard, Kyiv, 03680, Ukraine. mvvmcv@mail.ru

Highly dispersed lithium pentaferrite  $\beta$ -LiFe<sub>5</sub>O<sub>8</sub> was synthesized by ion-exchange method at temperatures up to 120°C. Magnetic structure and specific surface area changes as a function of the ion-exchange reaction duration were analyzed. Obtained  $\beta$ -LiFe<sub>5</sub>O<sub>8</sub> samples have random distribution of lithium and iron ions in octahedral sublattice of spinel structure that enhances their electrical conductivity. The model that explains of the conductivity dependence on the synthesis duration was proposed. It is expected that the combination of obtained materials electrical and morphological parameters will allow lithium pentaferrite  $\beta$ -LiFe<sub>5</sub>O<sub>8</sub> become an effective cathode material for lithium power sources.

**Keywords:** lithium pentaferrite, ion-exchange reaction, Mossbauer spectroscopy, electrical conductivity.

ISSN 1729-4428

A.A. Druzhinin<sup>1,2</sup>, I.P. Ostrovskii<sup>1</sup>, Yu.N. Khoverko<sup>1,2</sup>, R.N. Koretskyi<sup>1</sup>, S.I. Nishkalo<sup>1</sup>**Impedance of Si Wires at Metal-Insulator Transition**<sup>1</sup>National Lviv Polytechnic University, Lviv, Ukraine, tel. +032)2582627, [druzh@polynet.lviv.ua](mailto:druzh@polynet.lviv.ua)  
<sup>2</sup>International Laboratory of High Magnetic Fields and Low Temperatures, Wroclaw, Poland

Impedance spectroscopy for Si wires with dopant concentrations near the metal-insulator transition in the low temperature range 4.2 - 70 K and frequencies 0.01 - 250 kHz has been conducted. The studies allow us to obtain parameters of hopping conduction (localization radius, density of localized states and average length of carrier jumping) and compare them with theoretical data.

**Key words:** Si wires, magnetoresistance, impedance spectroscopy, localization radius.

Стаття надійшла до редакції 25.05.2013; прийнята до друку 15.12.2013.

**Introduction**

Investigation of electrical and magnetic properties of doped Si wires is interesting both from a practical and a fundamental point of view, due to the unique and attractive properties (high levels of mechanical strength and mobility of charge carriers)[1-3]. Therefore, the question arises comprehensive study of electric and magnetic properties of the material using modern approaches, including impedance spectroscopy, which allows to deepen knowledge of the magnetoresistance and electrical properties of Si wires, their behavior under various external influences, nature and the relationship of these effects, etc.

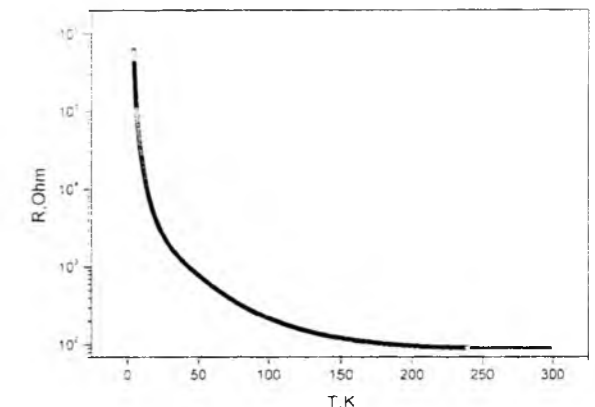
On the other hand, because of the possible influence of microstructural features on the charge carrier transport these materials require more detailed consideration and research using both DC and AC measurements[4-6]. Therefore, the study of the frequency change of the electrical properties of Si wires with their real microstructure is an important and urgent task.

In this paper the method of impedance spectroscopy has been considered for Si wires with dopant concentration near the metal-insulator transition (MIT) in the low temperature range 4.2 - 70 K and frequencies 0.01 - 250 kHz. It is shown that the application of the method of impedance spectroscopy gives an additional information about the nature of conductivity in doped Si wires near MIT and possible recharge processes in the system of impurity centers.

**1. The experimental results**

Silicon wires crystals were grown by chemical transport reaction method in a closed bromide system

using boron impurities for doping and gold as initiating growth. Crystals had 10-40  $\mu$ m in diameter and 0.3-1 cm length. The wires concentration varied from  $2 \times 10^{18}$  to  $2 \cdot 10^{19}$  cm<sup>-3</sup>. Contacts to the crystals were created as a method of arc welding platinum microwire with a diameter of 15  $\mu$ m and a special method of anodizing silver on the surface of wire ends and then installing them on substrates with aluminum tracks. Both methods provide ohmic contact to the samples in the temperature range 4.2 - 300 K. Crystals resistance has been measured by four contacts method. Accuracy of resistance



**Fig. 1.** Temperature dependence of samples with resistivity  $\rho = 0.0168$  Ohm $\times$ cm.

measurement is less than 1%. During the experiments there were obtained three groups of samples with boron impurity concentration corresponding to  $\rho_{300K} = 0.0143$  Ohm $\times$ cm,  $\rho_{300K} = 0.0155$  Ohm $\times$ cm,  $\rho_{300K} = 0.0168$  Ohm $\times$ cm in the dielectric side of the MIT. Frequency dependence of impedance for Si wires was obtained by measuring device Losk=in in the frequency range 0.01-250 kHz at fixed values of temperature in the range 4.2 -

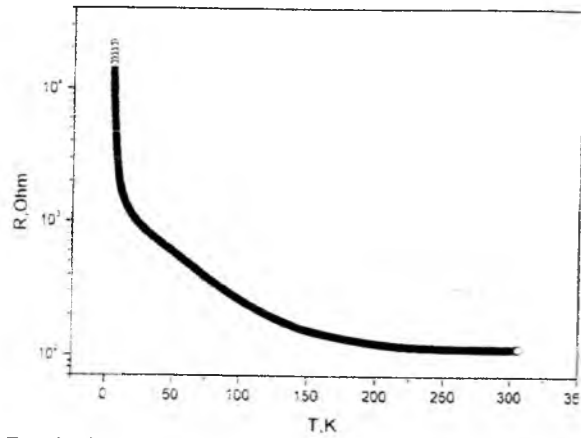


Fig. 2. Temperature dependence of samples with resistivity  $\rho = 0.0143 \text{ Ohm}\times\text{cm}$ .

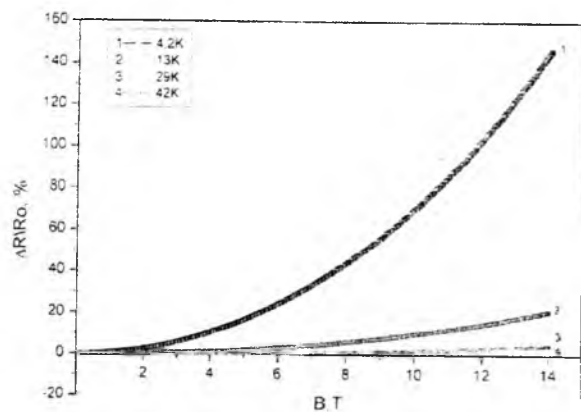


Fig. 3. Magnetoresistance of samples with resistivity  $\rho = 0.0168 \text{ Ohm}\times\text{cm}$ .

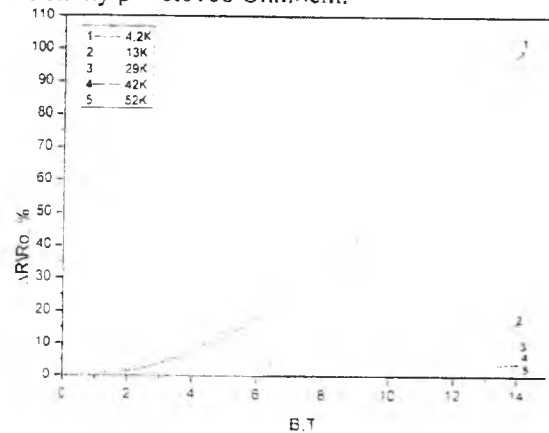


Fig. 4. Magnetoresistance of samples with resistivity  $\rho = 0.0143 \text{ Ohm}\times\text{cm}$

70K.

At the beginning the study was carried out at a constant current in the temperature range 4.2÷300 K and in magnetic fields up to 14 T. Temperature and magnetic dependencies obtained at constant current in the temperature range 4.2÷300 K for typical samples are shown in Fig. 1-4, correspondingly.

According to Mott law at finite density of states at the Fermi level  $g(E_F)$  low-temperature electron transport occurs by tunneling jumps with variable hopping impurity with radiation or absorption of phonons[7]. As it is known at low temperatures electron transport occurs

through localized states due to hopping conduction. In these experiments, the resistivity of the samples described by Mott hopping conductance with variable hopping describing by formula (1), since there are linear dependence in  $\ln(\rho) = \ln(\rho_0) + n \ln(T/T_0)$  for samples shown in Fig. 5.6 at low temperatures

$$\rho = \rho_0 \exp\left(\frac{T_0}{T}\right)^n \quad (1)$$

The value  $n$  in equation (1) for 3-dimensional space and a constant density of states at the Fermi level  $g(E_F) \approx \text{const}$  is equal to 1/4 and the parameter  $T_0$  is defined by the following expression

$$T_0 = \frac{17.6}{g(E_F) a^3 k_B} \quad (2)$$

where  $a$  is the radius of localization of the wave function. This component of the magnetoresistance due to compression of the wave function in magnetic field is determined by following equation

$$\ln\left(\frac{\rho(H)}{\rho(0)}\right) = \frac{5}{2016} a^3 H^2 (T_0/T)^{3/4} / (c^2 h^2) \quad (3)$$

As follows from the equations (1-3), simultaneous measurement of temperature dependence of conductivity and magnetoresistance allows to find independently the density of states and the localization radius.

The AC conductivity of disordered semiconductors

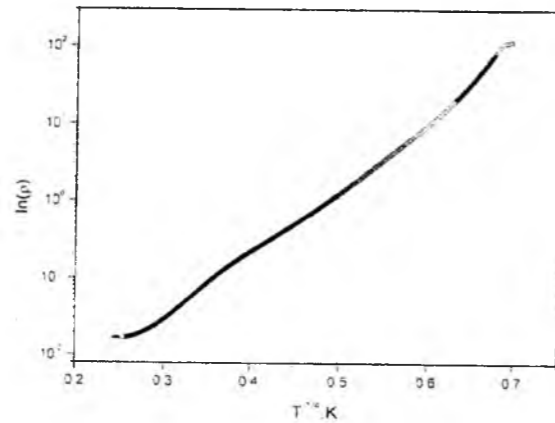


Fig. 5. Mott law resistance dependency for the sample with room temperature resistivity  $\rho = 0.0168 \text{ Ohm}\times\text{cm}$ .

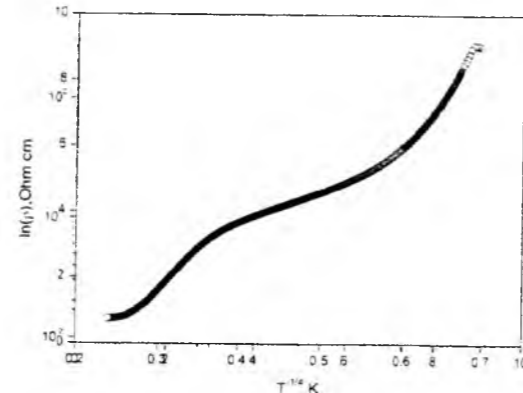


Fig. 6. Mott law resistance dependency for the sample with room temperature resistivity  $\rho = 0.0143 \text{ Ohm}\times\text{cm}$ .

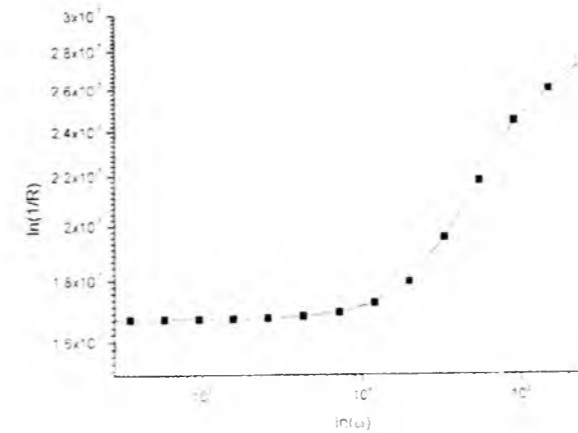


Fig. 7. Dependency of Si wire resistivity on frequency for sample with room temperature resistivity  $\rho=0.0168 \text{ Ohm}\times\text{cm}$ .

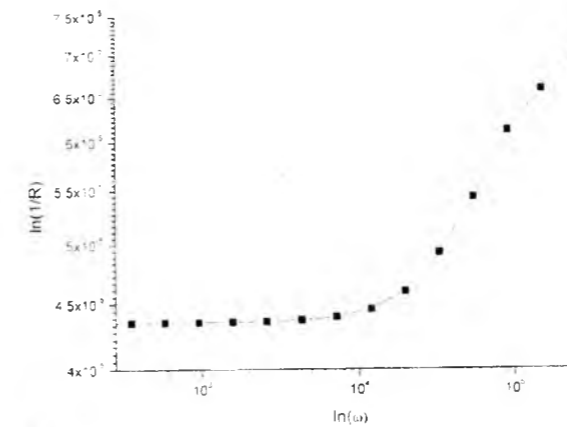


Fig. 8. Dependency of Si wire resistivity on frequency for sample with room temperature resistivity  $\rho = 0.0143 \text{ Ohm}\times\text{cm}$ .

in hopping conduction is described by Pollack relation, in which one of the main features is that in the hopping conduction is involved only two centers, while an influence of the rest centers can be neglected. Then the conductivity describes by following equation [8]:

$$\sigma(\omega) = \frac{\pi^3}{96} e^2 kT [N(E_F)]^2 a^{-5} \omega \left[ \ln\left(\frac{V_{ph}}{\omega}\right) \right]^4 \quad (4)$$

The calculations according to the above equations (1) (3) allowed to calculate the parameter  $T_0$  and localization radius:  $a = 8.63 \text{ nm}$  and  $5.8 \text{ nm}$ , respectively. Using the equation (4) and obtaining from frequency dependences shown in Fig.7 radius of localization, one can calculate density of states at the Fermi level  $N(E_F)$ . According to [8] distribution of trap states near the Fermi level can be expressed by the equation

$$(4/3)\pi R^3 N_T (\Delta W/2) = 1 \quad (5)$$

Carrier jumping occur in a narrow energy region ( $\Delta W = 1.22 \text{ meV}$ ,  $a=8.63 \text{ nm}$ ,  $g(E_F)=8.96 \cdot 10^{17} \text{ eV cm}^{-3}$ ,  $8.68 < R < 10 \text{ nm}$ ) for samples with  $\rho_{300K} = 0.0168 \text{ Ohm}\times\text{cm}$ , and ( $\Delta W = 1.16 \text{ meV}$ ,  $a=5.8 \text{ nm}$ ,  $g(E_F) = 9.8 \cdot 10^{17} \text{ eV cm}^{-3}$ ,  $5.9 < R < 6.2 \text{ nm}$ ) for samples with  $\rho_{300K} = 0.0143 \text{ Ohm}\times\text{cm}$ .

At charge carrier transport due to hopping

conduction through localized in the bandgap states it should be noted that these localized states are randomly distributed in the sample volume and are divided by the energy barrier. The value of the parameter  $s$  in the frequency dependence of conductivity allow to evaluate the energy difference between the ground and free states, in which charge carrier can move through the crystal

$$W_m = \frac{6kT}{1-s} \quad (6)$$

Fulfilled calculations showed that in the sample  $W_m = 9 \text{ meV}$ . This value and the value crystal dielectric constant at high frequencies, where  $\sigma \sim \omega^{1/8}$ , allow to estimate localization radius by the following equation:

$$a = \frac{e^2}{2\epsilon_0 \epsilon W_m} \quad (7)$$

To determine the whole activation energy region it was held differentiation of temperature region of the resistivity:

$$v = \frac{d \ln \rho}{d(kT)^{-1}} \quad (8)$$

The dependence of resistivity on inverse temperature is shown in Fig.9.10. Using equations 8 and the data from the linear plot according  $\rho(T^{-1})$  it was obtained the following numerical values of the activation energy:  $\epsilon =$

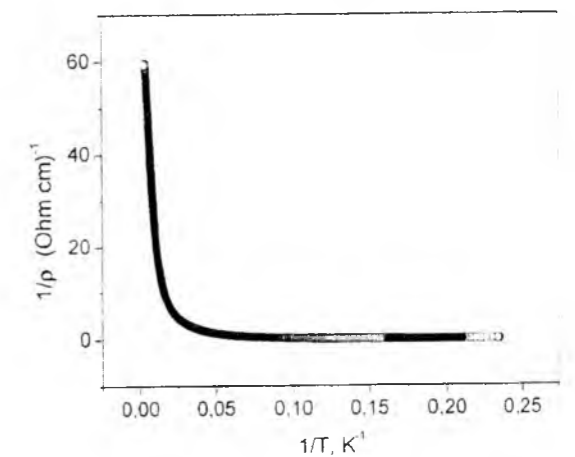


Fig. 9. Dependency of Si wire resistance for samples with room temperature resistivity  $\rho = 0.0168 \text{ Ohm}\times\text{cm}$ .

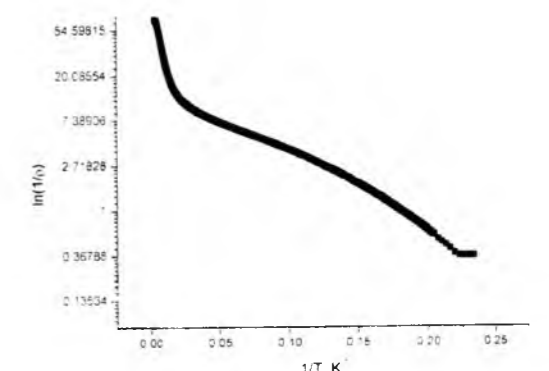


Fig. 10. Dependency of Si wire resistance for samples with room temperature resistivity  $\rho = 0.0143 \text{ Ohm}\times\text{cm}$ .

2.3 meV for samples with resistivity  $\rho_{300K} = 0.0168$  Ohm cm and  $\epsilon = 1.86$  meV for samples with resistivity  $\rho_{300K} = 0.0143$  Ohm cm. respectively.

variable hopping length). From the dependence of resistance on magnetic field it was determined the localization radius and density of localized states as well as the average length of carrier jump.

Obtained localization parameters from numerical calculations from DC measurements allow to calculate the radius of localization and jumping length for Si wires on the base of AC measurement. Carrier jumping occur in a narrow energy region ( $\Delta W = 1.22$  meV,  $a=8.63$  nm,  $g(E_F)=8.96 \cdot 10^{17}$  eV cm<sup>-3</sup>,  $8.68 < R < 10$  nm) for samples with  $\rho_{300K} = 0.0168$  Ohm×cm. and ( $\Delta W = 1.16$  meV,  $a=5.8$  nm,  $g(E_F)=9.8 \cdot 10^{17}$  eV cm<sup>-3</sup>,  $5.9 < R < 6.2$  nm) for samples with  $\rho_{300K} = 0.0143$  Ohm×cm.

## Conclusion

Analyzing the data obtained from the temperature dependence of conductivity it was showed that at high temperatures the conductivity is determined mainly by carrier thermoactivation carriers with activation energy of 1.86 ÷ 2.3 meV. At lower temperatures 4,2-20 K the conductivity occurs due to hopping transport of charge carriers in localized states that lie in a narrow band of energies near the Fermi level (hopping conductivity with

- [1] B.A. Nebolsin A.A. Shchetinin Whisker growth. Voronezh, VNU, p. 620 (2003).
- [2] A.A. Druzhinin, I.I. Maryamova, O.P. Kutrakov, I.V. Pavlovsky The Effect of Strain on the Impurity Conductivity of Silicon Whiskers in the Range of Metal-Insulator Transition. // Physics and Chemistry of Solid State..4(4),pp.720-728,( 2003)
- [3] A.A. Druzhinin, I.I. Maryamova, O.P. Kutrakov, I.V. Pavlovsky. Silicon microcrystals with high piezoresistance at cryogenic temperatures for sensors application. // Sensor Electronics and Microsystem Technologies..1.,pp. 69-77(2004)
- [4] N.A. Poklonski, S.V. Shpakovski, N.I. Gorbachuk Negative capacitance (inductive type impedance) of silicon p+-n- junctions irradiated with fast electrons// ФТП SEMICONDUCTORS.. 40(7), pp.824-828(2006)
- [5] I. Mora-Sero Implications of the Negative Capacitance Observed at Forward Bias in Nanocomposite and Polycrystalline Solar Cells. Bisquet J. // Nano Letters.. 6(4),pp. 640-650( 2006)
- [6] N.S. Averkiev, L.M. Kapitonova, A.A. Lebedev, A.D. Remenyuk Capacity dependence of structures based on porous silicon // FTT..30(12),pp. 2178- 2182. (1996).
- [7] N.F. Mott Metal-Insulator transitions Taylor and Francis LTD, Londodn, p340(1974)
- [8] N.F. Mott Electronic processes in non-crystalline materials Clarendon Press. Oxford.p. 472 (1971).

УДК 021.315.592

ISSN 1729-4428

Я.П. Салій, Д.М. Фреїк, І.С. Біліна, І.М. Фреїк

## Орієнтаційні аспекти та прості кристалографічні форми наноструктур у тонких плівках PbTe:Bi на ситалі

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,  
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76018 Україна. E-mail: freika@upif.ua

За допомогою атомо-силової мікроскопії виконано дослідження процесів орієнтаційного структуроутворення у парофазних конденсатах PbTe:Bi ситалі, отриманих відкритим випаровуванням у вакуумі при температурах осадження  $T_{II}=(420-520)$  К і випаровування наважки  $T_{V}=(920-1020)$  К та часі осадження  $\tau=(3-120)$  с. Показано, що на поверхні ситалу формуються окремі нанокристали з гранями із комбінацій площин  $\{100\}$  і  $\{110\}$  структури NaCl та представлено їхні гномостереографічні проєкції. Встановлені особливості кристалічних форм нанокристалів PbTe:Bi пояснено електрично-нейтральним станом кристалографічних площин та природою поверхні підкладок із ситалу. Проаналізовано залежність азимутальних  $\phi$  та полярних  $\rho$  кутів від різних технологічних факторів, а саме від часу осадження  $\tau$  та температури випарника  $T_{V}$ .

**Ключові слова:** парофазні конденсати, плюмбум телурид, кристалічні форми, полярні та азимутальні кути.

Стаття постуила до редакції 12.03.2014; прийнята до друку 15.12.2013.

## Вступ

Тонкі плівки і низькорозмірні конденсати плюмбум халькогенідів – перспективні напівпровідникові структури для створення на їх основі активних елементів мікро- і наноелектроніки [1,2]. Робочі характеристики цих приладових структур визначаються морфологічними особливостями та топологією конденсатів [1-3]. Легування PbTe гетеровалентними домішками п'ятої групи (Sb, Bi) зумовлює модифікацію електронної і фононної підсистем кристала, що веде до покращення термоелектричних властивостей [4].

Тонкоплівковий і нанорозмірний конденсат PbTe:Bi відкриває нові можливості його практичного використання, зумовленні особливостями формування окремих наноструктур.

Для отримання тонких плівок сполук IV-VI широко використовуються парофазні вакуумні технології [1,5]. При їх реалізації, як правило, мають місце морфологічні зміни поверхні нарощуваних шарів за рахунок механічних напружень, які зумовлені невідповідностями у сталих ґраток, коефіцієнтів лінійного розширення конденсатів та підкладок, на які вони наносяться.

Нами раніше реалізовані квантово-розмірні структури сполук IV-VI методом «гарячої стінки», і відкритого випаровування у вакуумі [6-9].

Отже, актуальними вважаємо питання, пов'язані із дослідженням деталей процесів орієнтаційного структуроутворення у парофазних конденсатах PbTe:Bi осаджених у відкритому вакуумі на підкладах із ситалу. Також представлено аналіз простих кристалічних форм окремих нанокристалів.

## 1. Методика експерименту

Тонкі плівки і наноструктури отримували з парової фази випаровуванням у відкритому вакуумі наперед синтезованої сполуки PbTe:Bi із 1 ат.% вісмуту. В якості підкладок використовували пластини ситалу, які піддавалися попередній хімічній очистці. Температура випарника складала  $T_{V}=(920-1020)$  К, а температуру конденсації змінювали в межах  $T_{II}=(420-520)$  К. Товщину конденсату задавали часом осадження пари  $\tau=(3-120)$  с та вимірювали за допомогою мікроінтерферометра МІІ-4. Технологічні фактори вирощування розглянутих у даній роботі парофазних структур PbTe:Bi наведено у таблиці. Морфологічні особливості наноструктур у конденсатах досліджували методами атомо-силової мікроскопії (АСМ) Nanoscope 3A Dimension 3000 (Digital Instruments USA) в Інституті фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАНУ України (м. Київ).

Технологічні фактори осадження на підкладки із ситалу у відкритому вакуумі деяких парофазних конденсатів РbТе:Ві і азимутальні та полярні кути граней тригональних та тетрагональних пірамід, що утворилися на їх поверхні.

Таблиця

№ зразка	№ об'єкта	T <sub>в</sub> , К	T <sub>п</sub> , К	τ, с	Тригональні піраміди			
					φ <sub>п</sub> , °	Δφ <sub>п</sub> , °	ρ <sub>п</sub> , °	Δρ <sub>п</sub> , °
№6	6.1	970	420	120	146	±1	76	±4
					5	±4	60	±6
					240	±10	65	±7
№20	20.1	970	520	60	156	±6	33	±5
					36	±5	24	±4
	282				±6	36	±8	
	191				±3	41	±6	
	93				±6	44	±4	
№23	23.1	1020	470	15	329	±6	46	±6
					76	±6	65	±11
					333	±4	46	±4
№6	6.2	970	420	120	239	±8	63	±4
					Тетрагональні піраміди			
					206	±10	73	±3
					111	±6	52	±5
					23	±7	69	±2
					274	±1	87	±1
					184	±3	88	±1
					122	±4	78	±3
					327	±7	46	±3
					273	±3	70	±10
№14	14.1	970	470	60	170	±2	50	±2
					43	±3	50	±8
					334	±1	66	±10
					216	±5	61	±5
					129	±4	58	±2
					25	±3	61	±6
					327	±2	77	±2
272	±3	86	±1					

Вимірювання проведені у центральній частині зразків із використанням серійних кремнієвих зондів NSG-11 із номінальним радіусом заокруглення вістря до 10 нм (NT0MDT, Росія). Рельєф квадратного поля конденсату розміром 1 мкм<sup>2</sup> представлено масивом 512<sup>2</sup> точок. За результатами АСМ-досліджень крім морфології поверхні конденсату у програмі Gwyddion знаходили полярні ρ та азимутальні φ кути для всіх точок поверхні, а також для граней окремих нанокристалів (рис.1), за якими розраховували кути між нормаллями до площин цих граней.

## II. Результати дослідження та їх аналіз

**2.1. Прості кристалографічні форми.** Як відомо, ситали містять велику кількість дрібних (< 1 мкм) кристалів, пов'язаних між собою скловидним міжкристалічним прошарком, тому епітаксійні об'єкти на їх поверхні можуть формуватися на площинах окремих кристалітів полікристалічної підкладки. В структурі ситалу відсутні пори, пустоти

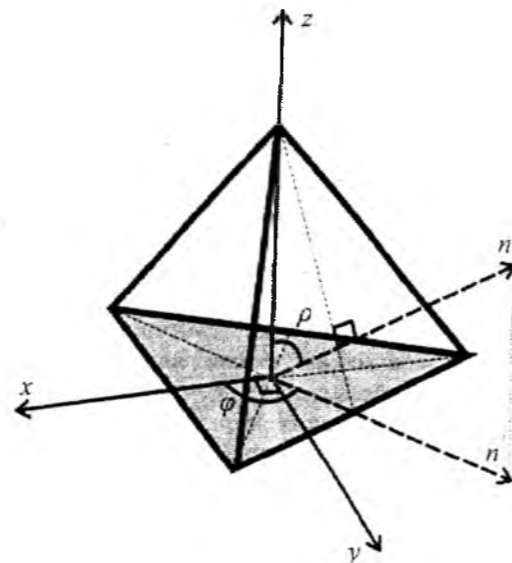


Рис. 1. Полярний ρ і азимутальний φ кути граней тригональної піраміди.

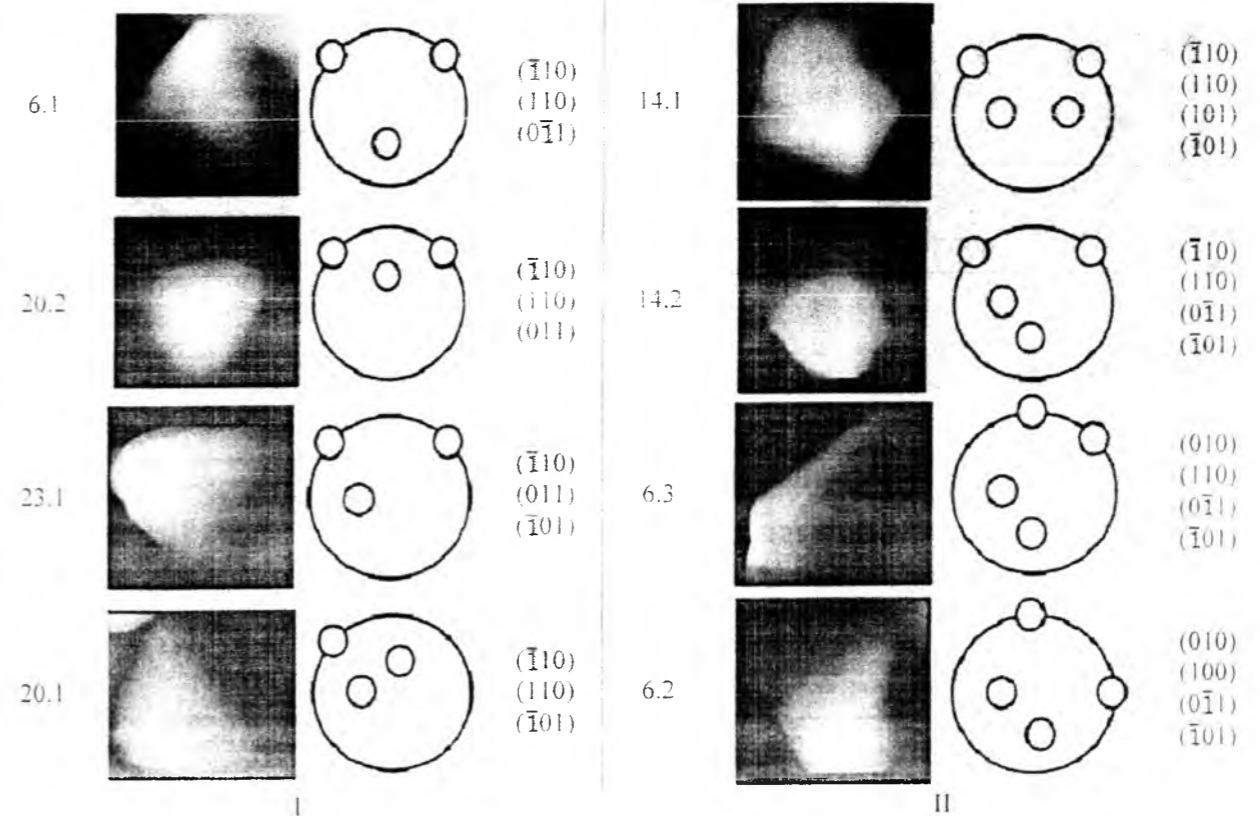


Рис.2. АСМ-зображення окремих тригональних (I) та тетрагональних (II) пірамід структури РbТе:Ві ситал, утворених гранями із комбінацій площин {100} і {110} та їх представлення гномостереографічними проекціями.

і інші об'ємні дефекти. Вони характеризуються гарною термостійкістю, що зумовлено температурним коефіцієнтом лінійного розширення порядку α = (5-10) · 10<sup>-7</sup> 1/К, а також досить високою теплопровідністю (2,1-5,5) Вт/(м·К). Зауважимо, що встановлено 12 поліморфних модифікацій кристалічного SiO<sub>2</sub>, з них основні α-кварц (тригональна сингонія, клас 32), β-кварц (гексагональна сингонія, клас 622), β<sub>2</sub>-тридиніт, β-квистобаліт. Епітаксійні парофазні структури РbТе:Ві на поверхні ситалу наслідують у певній мірі орієнтацію граней систем {0010}-гексагональної призми, {1011} – ромбоєдра, {0001} – моноєдра окремих кристалітів підкладки. Кристали РbТе відносяться до речовин з переважаючим іон-іонним зв'язком зі структурою типу NaCl, а електрично-нейтральними шарами з найбільшими ретикулярними густинами є атомні площини систем {100} і {110}. Саме шість площин систем {100} і дванадцять – системи {110} за певних умов будуть утворювати нанооб'єкти на поверхні конденсату. Що стосується кутів між нормаллями до граней цих простих кристалічних форм, то вони можуть набувати наступних величин: 45°, 60°, 90° і 135°. У роботі [10] шляхом повного перебору можливих

комбінацій трьох площин із згаданих двох систем показано, що можливі 15 різних варіантів тригранних пірамід.

На АСМ-зображеннях РbТе:Ві на ситалі при малих часах осадження на поверхні конденсату невиявлено об'єктів кристалічного габітусу. При збільшенні тривалості наплення з'являються утворення з плоскими гранями. При подальшому збільшенні часу осадження на поверхні плівок РbТе:Ві кількість огранених утворень зростає. Розглянемо кристалографічні форми на зразках, що осаджувалися більше 10 секунд. В таблиці наведені значення азимутальних φ та полярних ρ кутів кожної і-ої грані об'єкта, за якими знаходилися кути між нормаллями до граней, а за отриманими значеннями кутів між нормаллями вже визначалися комбінації площин {100} і {110}. На рис.2 представлено тригональні (рис.2: I) та тетрагональні (рис.2: II) піраміди, сформовані гранями систем {110} та {110}. Аналізуючи одну із пірамід, отриманих за умов вирощування №6.1 (табл.: рис. 2: I.) зроблено висновок, що вона сформована трьома гранями (110), (110), (011) системи {110}. Об'єкт №20.1 сформований гранями (110), (110), (011), а інший (№20.2) – (110), (011), (101) (рис.2: I). Ще одним представником тригранних об'єктів, які ми розглядали

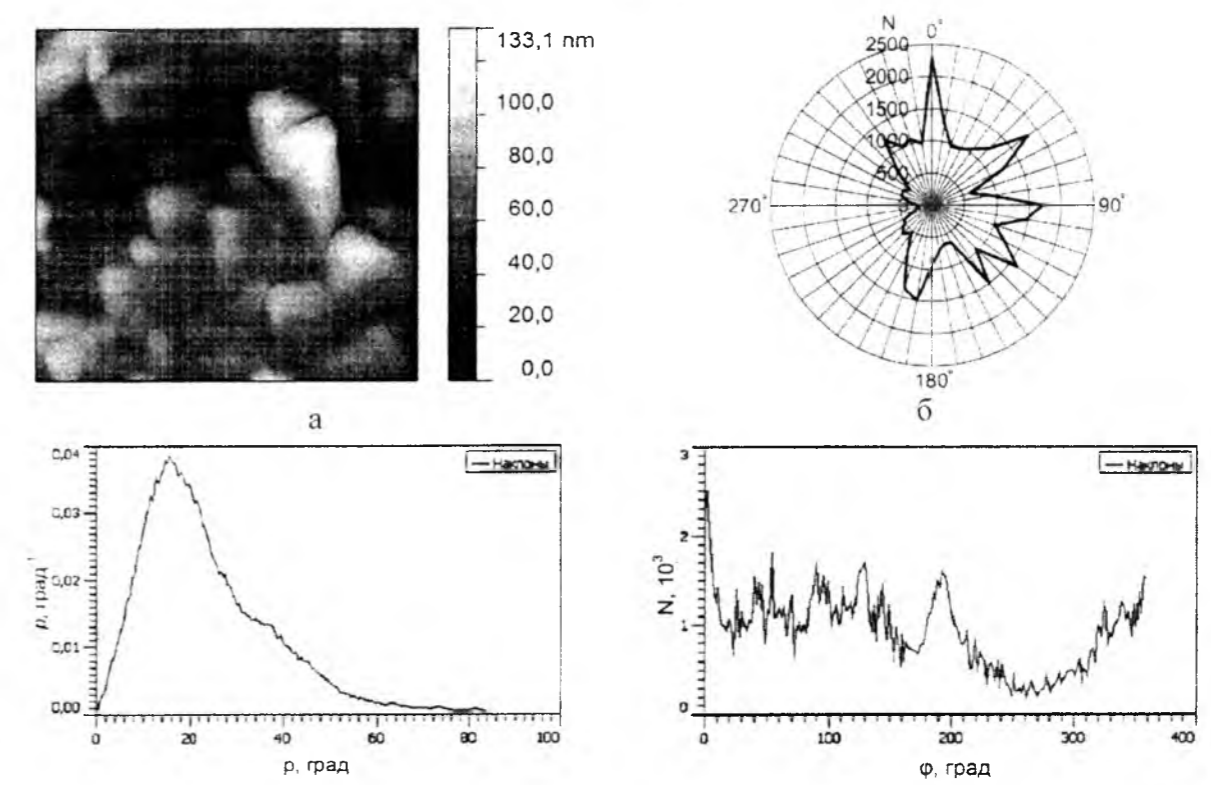
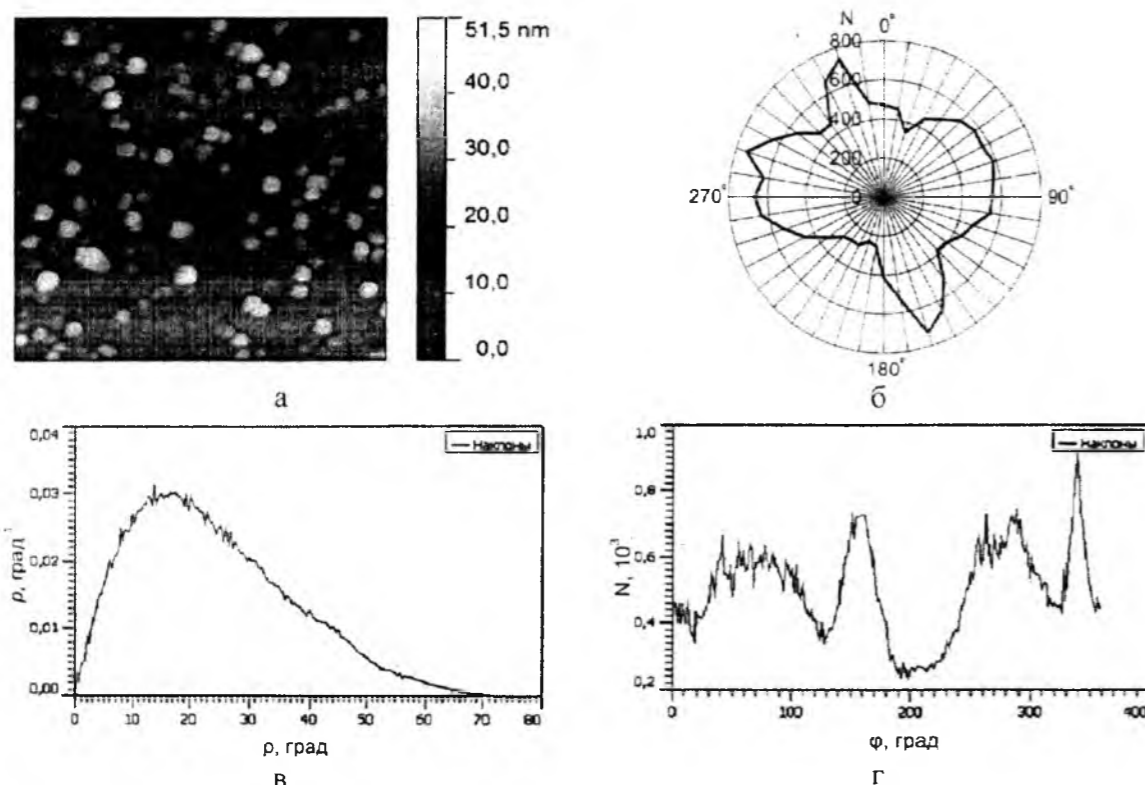
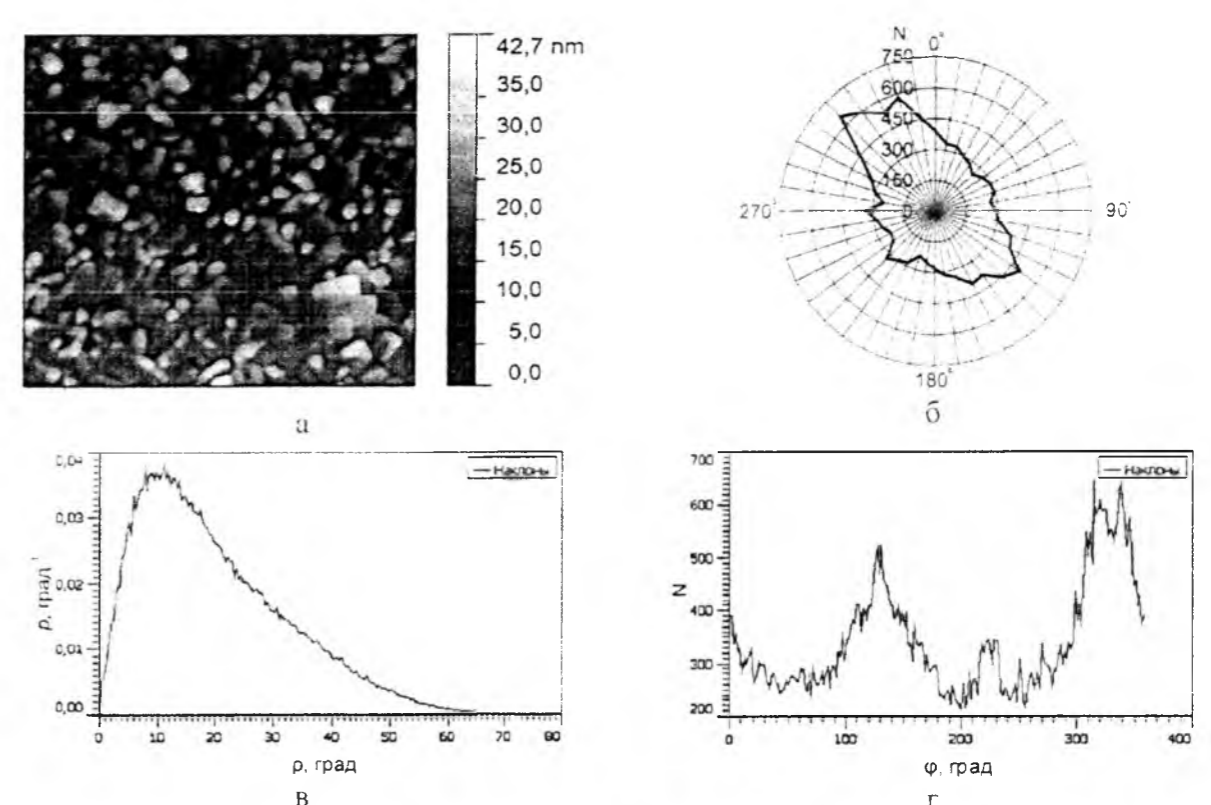
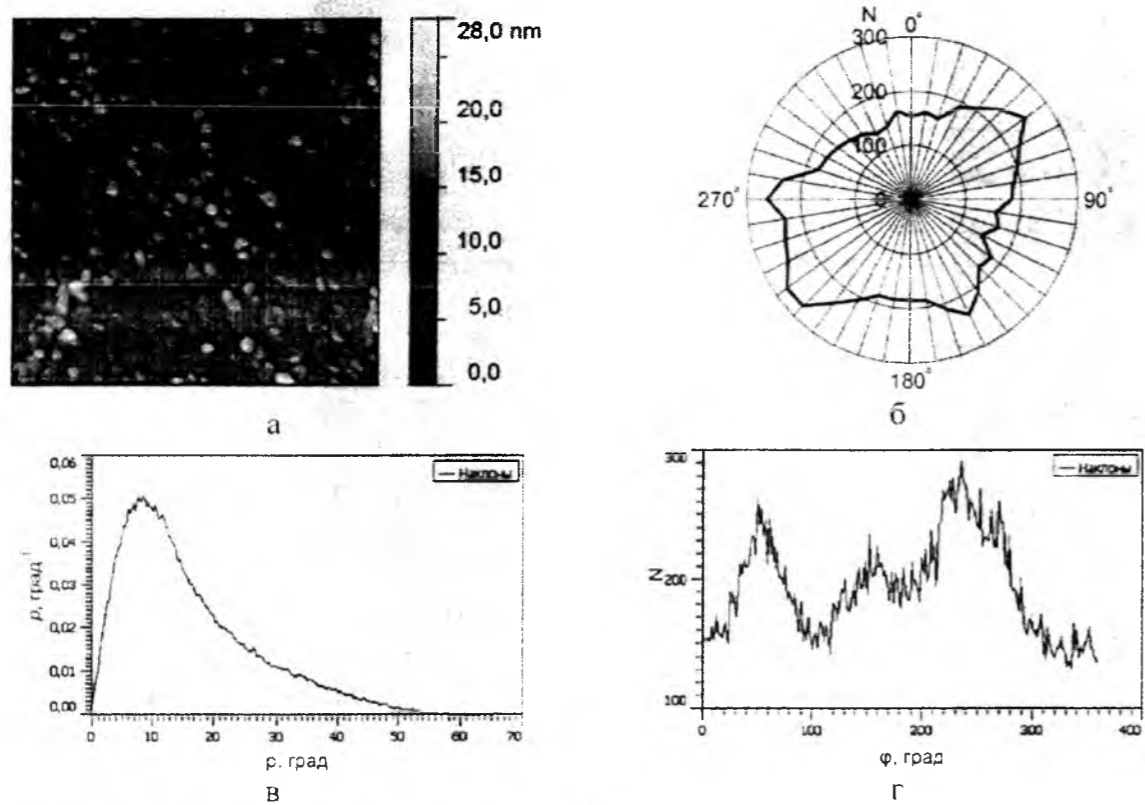


Рис.3. 2D АСМ-зображення (а) та розподіл полярних  $\rho$  (в) і азимутальних  $\phi$  (б,г; б – колові діаграми) кутів поверхонь нанокристалів у парофазних структурах PbTe:Vі/ситал отриманих за різної температури випаровування, К:  $T_v = 920$  – I (№1),  $T_v = 970$  – II (№13). Час осадження  $\tau = 15$  с, температура осадження  $T_{II} = 470$  К (табл.1).

Рис.4. 2D АСМ-зображення (а) та розподіл полярних  $\rho$  (в) і азимутальних  $\phi$  (б,г; б – колові діаграми) кутів поверхонь нанокристалів у парофазних структурах PbTe:Vі/ситал отриманих за різних часів осадження:  $\tau = 15$  с – I (№19),  $\tau = 120$  с – II (№21). Температура випаровування  $T_v = 970$  К, температура осадження  $T_{II} = 520$  К (табл.1).

є піраміда № 23.1 (табл.; рис. 2: I). Її форма характеризується гранями  $(\bar{1} \ 1 \ 0)$ ,  $(1 \ 1 \ 0)$ ,  $(\bar{1} \ 0 \ 1)$  системи  $\{1 \ 1 \ 0\}$ . Що стосується чотиригранних пірамід, то вони представлені на (рис.2; II). Було проаналізовано ряд об'єктів. Так, зокрема, представлений об'єкт №14.1, утворений площинами  $(\bar{1} \ 1 \ 0)$ ,  $(1 \ 1 \ 0)$ ,  $(1 \ 0 \ 1)$ ,  $(\bar{1} \ 0 \ 1)$ , а №14.2 –  $(\bar{1} \ 1 \ 0)$ ,  $(1 \ 1 \ 0)$ ,  $(0 \ 1 \ 1)$ ,  $(\bar{1} \ 0 \ 1)$  відповідно. Ще один об'єкт характеризується гранями  $(0 \ 1 \ 0)$ ,  $(1 \ 1 \ 0)$ ,  $(0 \ 1 \ 1)$ ,  $(\bar{1} \ 0 \ 1)$  системи  $\{1 \ 1 \ 0\}$  та  $\{1 \ 0 \ 0\}$  – №6.3, а піраміда №6.2 складається з площин  $(0 \ 1 \ 0)$ ,  $(1 \ 0 \ 0)$ ,  $(0 \ 1 \ 1)$ ,  $(\bar{1} \ 0 \ 1)$  відповідно (табл., рис.2; II). Також представлено гномостереографічні проекції відповідних об'єктів. Аналізуючи їх, ми бачимо, що сусідні форми різняться розташуванням однієї площини. Це вказує на їх ідентичність походження.

**2.2. Процеси формування.** На рис. 3-4 представлено орієнтаційні особливості наноструктур в залежності від температури випарника  $T_B$  та часу осадження  $\tau$ . Зокрема при підвищенні температури випарника з  $T_B = 920$  К до  $T_B = 970$  К при часі осадження  $\tau = 15$  с та температури осадження  $T_D = 470$  К спостерігається збільшення як нормальних, так і латеральних розмірів об'єктів (рис.3; I,II-а). Що стосується залежності від тривалості напылення, то тут ми бачимо аналогічну залежність. При збільшенні часу осадження від 15 с до 120 с висоти нанооб'єктів збільшуються від 42 нм до 133 нм відповідно (рис.4; I,II-а). Температура випаровування при цьому  $T_B = 970$  К, а температура осадження  $T_D = 520$  К. Також тут спостерігається і тенденція до збільшення латеральних розмірів, а в зразку, напыленому при часі 120 с ми бачимо вже об'єкти пірамідальної форми.

Аналізуючи розподіл полярного кута  $\rho$  (рис.1) поверхонь нанокристалів (рис.3-4; I-II, в) ми бачимо, що як при збільшенні температури випарника, так і при збільшенні часу осадження відбувається зміщення максимуму розподілу кута  $\rho$  в бік більших значень. Тобто об'єкти робляться більш стрімкими. Так, зокрема, при підвищенні температури випарника з  $T_B = 920$  К до  $T_B = 970$  К при часі осадження  $\tau = 15$  с та температури осадження  $T_D = 470$  К спостерігається зміщення максимуму розподілу кута  $\rho$  від  $8^\circ$  (рис.3; I-в) до  $18^\circ$  (рис.3; II-в). При збільшенні тривалості напылення максимуми кута  $\rho$  збільшуються від  $12^\circ$  (рис.4; I-в) до  $17^\circ$  (рис.4; II-в).

але при часі 120 с вже проявляються навіть розподіли, що рівні кутам  $\rho = 70-80^\circ$ .

Для аналізу азимутального кута  $\phi$  використано колові діаграми (рис.3-4; I,II-б), а також зображення розподілу кута  $\phi$  (рис.3-4; I,II-г). Видно, що при температурах випарника  $T_B = 920$  К і  $T_B = 970$  К характерним є кут  $\phi \approx 90^\circ$  (рис.3; I,II-б, г). Таким чином при цих температурах формуються нанокристали з тетрагональною симетрією у перерізі, паралельному до підкладки, що є можливим для об'єктів кубічної сингонії. При зміні часу осадження не спостерігається такої закономірності. Зокрема для часу осадження  $\tau = 15$  с (рис.4; I-б, г) спостерігається характерний кут  $\phi \approx 180^\circ$  а при часі  $\tau = 120$  с (рис.4; II-б, г) розподіл азимутального кута  $\phi$  є розмитим, із періодом  $60^\circ$ .

## Висновки

1. Представлено результати АСМ-дослідження топологічних особливостей наноструктур PbTe:Bi ситал, отриманих відкритим випаровуванням наважки синтезованої сполуки у відкритому вакуумі за різних технологічних факторів.
2. Розглянуто окремі ограничені об'єкти та побудовано їхні гномостереографічні проекції. Встановлено, що їхні площини належать до систем  $\{100\}$  і  $\{110\}$ .
3. Проаналізовано залежність азимутальних  $\phi$  та полярних  $\rho$  кутів від різних технологічних факторів, а саме від часу  $\tau$  осадження та температури  $T_B$  випарника. Виявлено що як при збільшенні тривалості напылення, так і при збільшенні температури випарника максимум розподілу кута  $\rho$  зміщується в область більших значень, тобто об'єкти робляться стрімкішими.

*Робота виконана згідно наукових проектів відділу публічної дипломатії НАТО програми «Наука заради миру» (NKKR, SEPP 984536), та МОН України (Державний реєстраційний номер 0113U000185).*

- [1] Д.М. Фреїк, М.А. Галушак, Л.И. Межиловская. Физика и технология полупроводниковых пленок (Вища школа, Львів, 1988).
- [2] С.П. Зимин, Е.С. Горлачев. Наноструктурированные халькогениды свинца: монография (ЯрГУ, Ярославль, 2011).
- [3] G. Springholz, V. Holy, M. Pinczolis, G. Bauer // Science. – 1998. – Vol. 282. – P. 734.
- [4] Н.Х. Абрикосов, Л.Е. Шелимова. Полупроводниковые материалы на основе соединений  $A^IVB^6$  (Наука, Москва, 1975).
- [5] Ю.З. Бубнов, М.С. Лур'є, Ф.Г. Старос, Г.А. Филаретов. Вакуумное нанесение пленок в квазизамкнутом объеме (Энергия, Л., 1975).
- [6] Д.М. Фреїк, І.М. Ліщинський, П.М. Литвин, В.В. Бачук. ФХТТ. 9(4), 529 (2008).
- [7] Д.М. Фреїк, П.М. Литвин, І.І. Чав'як, І.М. Ліщинський, В.В. Бачук. ФХТТ. 10(4), 789 (2009).
- [8] В.В. Бачук. ФХТТ. 13(1), 88 (2012).

- [9] Д.М. Фреїк, Я. П. Салій, І.М. Ліщинський, В.В. Бачук, Н.Я. Стефанів. Журнал Нано- та Електронної Фізики. 4(2), 02012-1 (2012).
- [10] Я.П. Салій, Д.М. Фреїк, Л.Й. Межиловська, І.С. Біліна, І.М. Фреїк. ФХТТ. 14(4), 766-774 (2013).

Y.P. Saliy, D.M. Freik, I.S. Bylina, I.M. Freik

## Orientation Aspects and Simple Crystallographic Form Nanostructures in Thin Films of PbTe:Bi on Ceramics

*Vasyl Stefanyk Precarpathian National University,*

*57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine, E-mail: freik@pu.if.ua*

Using atomic force microscopy shows the results of the research orientation of structure formation processes in vapor-phase condensates PbTe:Bi/Sital received open evaporation under vacuum at deposition temperature  $T_S = (420-520)$  K, the sample temperature evaporation  $T_V = (920-1020)$  K and deposition time  $\tau = (3-120)$  s. It is shown that the surface of ceramics formed single nanocrystals with combinations of faces  $\{100\}$  and  $\{110\}$  NaCl structure and presented their hnomostereohrafichni projection. The peculiarities of crystalline forms nanocrystals PbTe: Bi explained electrically neutral state crystallographic planes of the substrate surface and the nature of ceramics. The dependence of azimuthal  $\phi$  and polar angles  $\rho$  of various technological factors, namely the deposition time  $\tau$  and the temperature of the evaporator  $T_V$ .

**Keywords:** vapor-phase condensates of lead telluride, crystalline form, the polar and azimuthal angles.

УДК 661.872.28

ISSN 1729-4428

Р.Р. Романюк<sup>1,2</sup>

## Часова стабільність $\gamma$ -індукованих змін краю фундаментального оптичного поглинання аморфних плівок GeSe

<sup>1</sup>Західний науковий центр НАН України і МОН України, вул. Матейка, 4, Львів, 79000, Україна,  
e-mail: [zncnan@mai.lviv.ua](mailto:zncnan@mai.lviv.ua)

<sup>2</sup>Львівський національний університет імені Івана Франка, вул. Кирила і Мефодія, 8а, Львів, 79005, Україна

Вивчено вплив  $\gamma$ -квантів від джерела  $^{60}\text{Co}$  (1.25 МэВ) на структуру і край фундаментального поглинання аморфних плівок  $\alpha$ -GeSe через місяць, рік і 2 роки після дії радіації. Унаслідок  $\gamma$ -опромінення зміни оптичних властивостей наступають при поглинених дозах  $10^4$ – $10^6$  Гр і супроводжуються низькоенергетичним зміщенням краю фундаментального поглинання та зменшенням оптичної щільності. Спостережувані радіаційно-індуковані ефекти є нестабільними в часі й частково затухають протягом року зберігання в нормальних умовах. Рентгенодифрактографічні дослідження плівок вказують на те, що з часом відбувається структурне впорядкування плівок у ближньому оточенні атомів. Радіаційно-стимульовані зміни фізичних властивостей аморфних конденсатів  $\alpha$ -GeSe пояснюються деструкційно-полімеризаційними перетвореннями в структурі плівок.

**Ключові слова:** GeSe, аморфні плівки, край поглинання,  $\gamma$ -опромінення

Стаття поступила до редакції 25.11.2013; прийнята до друку 15.12.2013.

### Вступ

Зміни фізичних властивостей халькогенідних систем під дією зовнішніх впливів стали основою для розробки порогових перемикачів, елементів пам'яті, фотоелектричних перетворювачів. [1, 2]. Такі явища в основному пов'язані з їх будовою - високою гнучкістю аморфних сіток, які мають низький рівень координації та порівняно великі внутрішні вільні об'єми [3, 4]. Серед спостережуваних явищ були і такі, які довгий час не знаходили адекватного пояснення або вимагали перегляду встановлених канонів - ефекти самоадаптації (приспосовування) ковалентно-пов'язаних топологічних сіток, роботи над якими інтенсивно ведуться і зараз [4].

Аморфні системи Ge-Se знайшли застосування в якості чутливого середовища для оптичного запису інформації [5]. Оптичні властивості аморфних плівок на основі Ge-Se досліджувалися в [6-8] і як показано в [9-11] чутливі до умов осадження, відпалу та впливу зовнішніх факторів. Радіаційно-індуковане координаційне дефектоутворення, яке завжди вносить додаткову девіацію в розподіл внутрішніх електричних полів, а також відхилення від нормальної атомної координації, може викликати як хімічне впорядкування сітки халькогенідів, якщо при цьому відбувається гомотипне перемикавання

ковалентних хімічних зв'язків в гетеротипні, так і розпорядкування, якщо замість гетеротипних зв'язків формуються гомотипні [4].

Невпорядковані матеріали, які використовують для створення електронних пристроїв, часто піддаються цілеспрямованому або неконтрольованому зовнішнім впливам. Це – додаткова обробка з метою досягнення оптимальних властивостей (пост-технологічна модифікація), а також довготривала експлуатація (старіння). Тому викликає зацікавленість вивчення часової стабільності фізичних властивостей та радіаційно-індукованих ефектів. Попередні результати досліджень щодо впливу  $\gamma$ -опромінення на фізичні властивості плівок  $\alpha$ -GeSe наведені в [11, 12].

### І. Експериментальна частина

Об'ємні сплави GeSe отримували в кварцових ампулах синтезом вихідних компонент високого класу чистоти при  $T = 1000^\circ\text{C}$  протягом 10 год з використанням стандартної методики перемішування розплаву і загартування у холодній воді. Плівкові конденсати отримували на установці ВУП-5 методом дискретного термічного

випаровування на підкладки з ситалу та кварцу при температурі  $T_{\text{п}} = 293\text{ K}$  з наступним відпалом у вакуумі при  $T = 350\text{ K}$ . Товщину плівок (0.3-1.2 мкм) визначали із використанням оптичного інтерферометру. Структурні дослідження плівок проводили рентгенодифракційним методом на ДРОН-4-07 (схема фокусування по Бреггу-Брентано,  $\text{CuK}\alpha$ -випромінювання). Вимірювання оптичних спектрів пропускання і відбивання проводили в спектральному діапазоні 500-1200 нм. Плівки GeSe опромінювали  $\gamma$ -квантами ізотопу  $^{60}\text{Co}$  (1.25 MeB) потужністю 25 Гр с поглинутими дозами  $D = 10^2$ – $10^6$  Гр.

Експериментальні дослідження впливу радіації дають змогу визначити радіаційно-індуковані зміни фізичних властивостей аморфних конденсатів, граничні дози опромінення, з'ясувати природу та механізми радіаційного дефектоутворення, виявити умови відновлення вихідних властивостей. Крім цього, важливим є порівняння фізичних властивостей неопромінених та  $\gamma$ -опромінених плівок після їх тривалої витримки у часі (старіння). Спектроскопічні

дослідження плівок GeSe проведено через місяць, рік і два роки після впливу радіації.

### II. Результати та їх обговорення

Форма краю оптичного поглинання всіх досліджуваних зразків типова для аморфних напівпровідників: на ділянці, де  $\alpha < 10^4\text{ см}^{-1}$  коефіцієнт поглинання змінюється по експоненціальній залежності, а для значень  $\alpha > 10^4\text{ см}^{-1}$  (де поглинання асоціюється з міжзонними переходами) залежність коефіцієнта поглинання від енергії фотонів є квадратичною. Унаслідок  $\gamma$ -опромінення край фундаментального оптичного поглинання плівок  $\alpha$ -GeSe зміщується в низькоенергетичну ділянку спектру ( $\gamma$ -індуковане потемніння), причому зменшується також крутизна нахилу цієї спектральної характеристики (рис. 1а). Оскільки зміни оптичних властивостей при  $D = 10^4$  Гр не перевищують похибки експерименту, то можна вважати, що поріг чутливості краю оптичного поглинання до дози опромінювання становить  $10^4$  Гр.

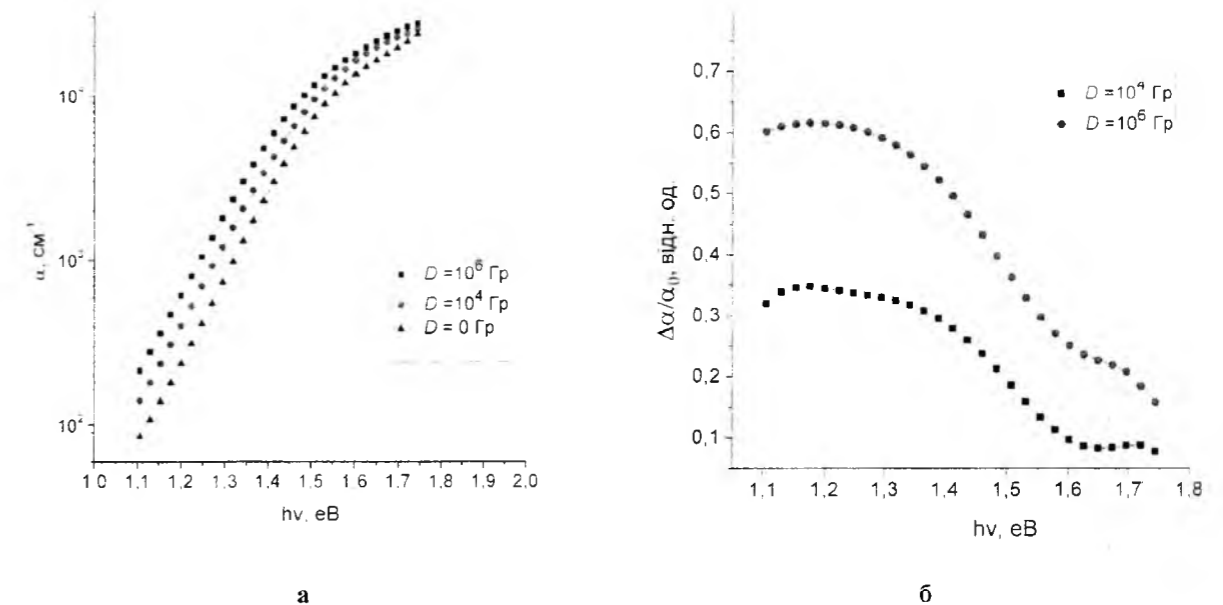


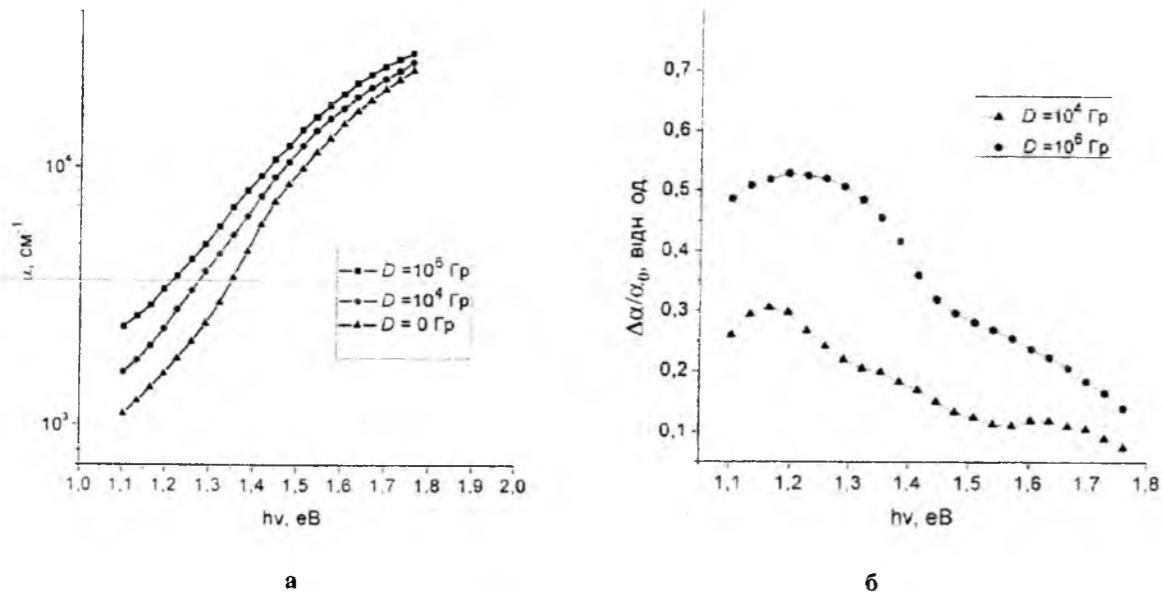
Рис. 1. Низькоенергетичне зміщення краю фундаментального поглинання (а) та спектральна залежність відносної  $\gamma$ -індукованої зміни коефіцієнта оптичного поглинання (б) плівок  $\alpha$ -GeSe через місяць після дії  $\gamma$ -квантів ( $D$  – поглинута доза опромінення)

Таблиця І

Значення максимуму відносної зміни коефіцієнта оптичного поглинання  $(\Delta / \alpha)_{\text{max}}$ , оптичної ширини енергетичної щільності  $E_0$ , крутизни нахилу краю Урбаха  $\Gamma$ , відносної  $\gamma$ -індукованої зміни концентрації заряджених дефектних центрів  $\Delta N_i / N_i$  плівок  $\alpha$ -GeSe у залежності від поглинутої дози опромінення  $D$

Старіння час $D$ , Гр	$(\Delta / \alpha)_{\text{max}}$ , відн.од.		$E_0$ , eV		$\Gamma$ , eV <sup>-1</sup>		$\Delta N_i / N_i$ , відн.од.	
	місяць	рік	місяць	рік	місяць	рік	місяць	рік
0	-	-	1,30	1,24	13,1	12,8	-	-
$10^2$	-	-	1,29	1,23	13,0	12,8	0,02	0
$10^4$	0,35	0,31	1,27	1,20	12,6	12,1	0,10	0,15
$10^6$	0,62	0,53	1,23	1,16	11,5	10,9	0,38	0,49





**Рис. 2.** Низькоенергетичне зміщення краю фундаментального поглинання (а) та спектральна залежність відносної  $\gamma$ -індукованої зміни коефіцієнта оптичного поглинання (б) плівок  $a$ -GeSe через рік після дії  $\gamma$ -квантів ( $D$  – поглинута доза опромінення)

Оптичні радіаційні ефекти зручно представити у вигляді спектральних залежностей відносної  $\gamma$ -індукованої зміни коефіцієнта оптичного поглинання  $\Delta\alpha/\alpha_0$  (рис. 1б). Кількісно їх величину можна оцінити значенням  $(\Delta\alpha/\alpha_0)_{\max}$ , визначеним як максимум на залежностях  $\Delta\alpha/\alpha_0(h\nu)$ .

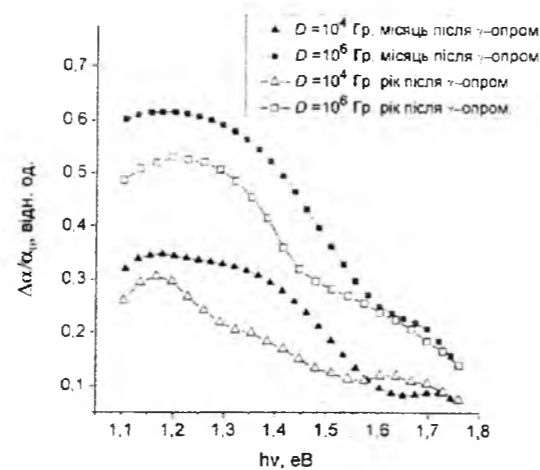
Найбільш чутливою до радіації є нижня частина експоненціальної залежності коефіцієнта оптичного поглинання від енергій падаючих фотонів. Унаслідок  $\gamma$ -опромінення плівок  $a$ -GeSe ширина оптичної щілини  $E_0$ , визначена із залежності  $(\alpha(h\nu))^{1/2} = f(h\nu)$ , зменшується на 0.07 eV при  $D = 10^6$  Гр (табл. 1).

Проведені через рік дослідження краю оптичного поглинання неопромінених і опромінених плівок  $a$ -GeSe вказують на збільшення поглинання всіма зразками і зміну форми краю поглинання (рис. 2а). Екстраполяція залежності  $(\alpha(h\nu))^{1/2} = f(h\nu)$  на енергетичну вісь свідчить про те, що природне старіння плівок також приводить до зменшення ширини оптичної щілини (табл. 1).

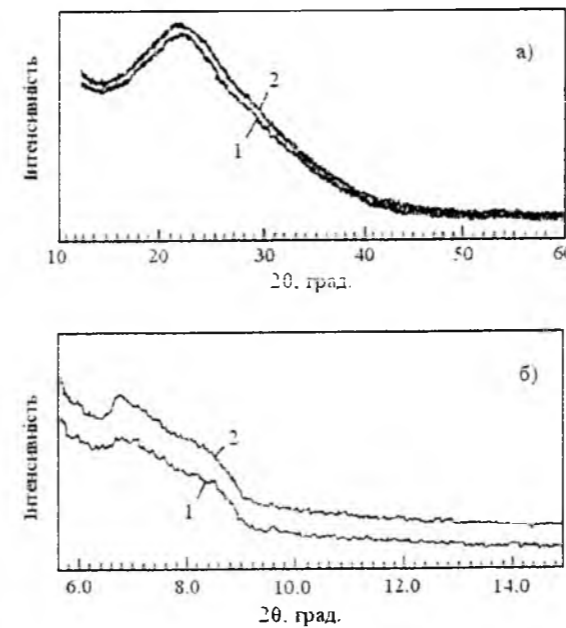
Вивчення часової стабільності спостережуваних радіаційно-стимульованих оптичних змін (рис. 3) показало, що  $\gamma$ -індуковані зміни поступово затухають до деякого залишкового значення, оскільки повторні вимірювання через два роки не виявили суттєвих відмінностей у значеннях коефіцієнта оптичного поглинання, порівняно з такими вимірюваннями через рік. Тому оптичні радіаційно-індуковані ефекти можна розділити на дві складові: статичну і динамічну. Статична складова – це залишкові зміни, які є стабільними після  $\gamma$ -опромінення при визначеній температурі, а під динамічною складовою розуміємо затухаючу з часом частину радіаційно-стимульованих ефектів.

Крутизна краю Урбаха є мірою дефектності структурної сітки некристалічних матеріалів [2, 14]. Оскільки на цій ділянці коефіцієнт оптичного

поглинання описується залежністю  $\alpha \sim \exp(-(E_0 - h\nu)/E^*)$ , де  $E^*$  – характеристична енергія, що визначається крутизою нахилу краю Урбаха  $\Gamma$ , то існує кількісне співвідношення, яке дозволяє оцінити концентрацію заряджених дефектних центрів. У моделі випадкового поля, утвореного хаотично розподіленими в просторі зарядженими атомами величина  $E^*$  задовільняє виразу [15]:  $E^* = 2.2 W_B (N_i a_B^3)^{2/5}$ , де  $W_B = e^2/2\epsilon a_B$ ,  $a_B$  – борівський радіус,  $\epsilon$  – діелектрична проникність,  $N_i$  – концентрація заряджених дефектних центрів. Враховуючи, що  $E^* \sim 1/\Gamma$ , то індуковану  $\gamma$ -опроміненням відносну зміну заряджених дефектних центрів  $\Delta N_i/N_i$  (табл. 1) можна оцінити за співвідношенням [16]:



**Рис. 3.** Часова еволюція спектральних залежностей відносної зміни коефіцієнта оптичного поглинання аморфних плівок GeSe після різних доз  $\gamma$ -опромінення  $D$ .



**Рис. 4.** Рентгенодифрактограми від неопромінених (крива 1) та  $\gamma$ -опромінених дозою  $D = 10^6$  Гр (крива 2) плівок  $a$ -GeSe: а) на ділянці від  $10^\circ$  до  $60^\circ$ , б) на ділянці від  $6^\circ$  до  $15^\circ$ .

$$\frac{\Delta N_i}{N_i} = \left( \frac{\Gamma_0}{\Gamma_i} \right)^{5/2} - 1.$$

де  $\Gamma_0$  – крутизна краю Урбаха до опромінування,  $\Gamma_i$  – крутизна краю Урбаха при  $i$ -тій дозі  $\gamma$ -опромінення. Зменшення крутизни краю Урбаха в плівках  $a$ -GeSe внаслідок  $\gamma$ -опромінення можна пояснити з використанням моделі Дюу-Редфілда [13, 17] – розширенням екситонної лінії внутрішніми електричними полями, джерелами яких можуть виступати нові по відношенню до рівноважних радіаційно-створені дефектні центри [18].

Рентгенодифрактограми неопромінених і  $\gamma$ -опромінених плівок GeSe (рис. 4) в межах значень

вектору розсіювання  $S = 0.5-0.7 \text{ \AA}^{-1}$  ( $S = 4\pi \sin\theta/\lambda$ ) характеризуються дифузним дифракційним максимумом складної форми, який свідчить про структурні кореляції на проміжних відстанях. При дозі опромінення  $10^6$  Гр зростає інтенсивність цього максимуму, що вказує на збільшення структурної

кореляції на відстані 10–14  $\text{ \AA}$  [11]. На отриманій через рік дифрактограмі від неопромінених плівок  $a$ -GeSe на фоні широкого дифузного максимуму при  $2\theta = 29.6^\circ$  проявляється слабоінтенсивний гострий дифракційний пік, котрий може вказувати на процеси структурного впорядкування у ближньому оточенні атомів з часом. На дифрактограмах плівок, які опромінені  $\gamma$ -квантами  $10^4-10^6$  Гр після витримки протягом року присутній інтенсивніший пік, що свідчить про більшу схильність  $\gamma$ -опромінених плівок до структурного впорядкування під час старіння [12].

Відомо [5, 13, 17], що оптичні властивості аморфного напівпровідника можуть змінюватися в основному з двох причин: унаслідок змін у структурній організації атомів у ближньому оточенні та в результаті змін електронно-дефектної підсистеми. При опроміненні  $\gamma$ -квантами практично всі основні радіаційні ефекти пов'язані з вторинним випромінюванням електронів. У проведених нами дослідженнях використовувались  $\gamma$ -кванти з середньою енергією 1.25 MeV, при яких переважаючим процесом у первинному акті взаємодії є комптонівське розсіювання. Середня енергія комптонівських електронів складає біля 0.5 MeV, а максимальна, відповідно до теорії Комптон-ефекта, – 1.04 MeV [19]. Такі комптонівські електрони можуть призводити до значної іонізації атомів матеріалу та деструкції гомополярних чи гетерополярних зв'язків, а також при пружному зіткненні з атомами Ge або Se можуть передати їм максимальну енергію, достатню для зміщення атомів [19, 20].

Рентгенодифракційні дослідження структури плівок  $a$ -GeSe, проведені через місяць після  $\gamma$ -опромінення, не вказали однозначно характер мікролокальних структурних змін в аморфній матриці плівок. Однак на підставі повторних структурних досліджень неопромінених і  $\gamma$ -опромінених аморфних плівок GeSe, які проведені через рік і два роки, можна зробити висновок про напрям структурних процесів у часі. Аналіз змін структури та оптичних властивостей неопромінених плівок зразків  $a$ -GeSe, витриманих протягом року, дозволяє припустити, що такі зміни зумовлені часовою схильністю зразків до певного мікролокального структурного впорядкування, перш за все, в ближньому оточенні атомів із збереженням аморфної фази. Конденсати  $a$ -GeSe,  $\gamma$ -опромінені дозами  $10^4-10^6$  Гр, володіють підвищеною у порівнянні до неопромінених схильністю до кристалізації - дифрактограми від таких зразків мають вузькі дифракційні піки.

Відповідно до висновків [5, 17], при впорядкування структурних зв'язків в аморфному напівпровіднику ширина оптичної щілини повинна збільшуватися. Дія  $\gamma$ -квантів на плівки  $a$ -GeSe веде до протилежного –  $E_0$  зменшується. Враховуючи це, а також зменшення крутизни краю Урбаха, можна припустити, що  $\gamma$ -опромінення призводить до розупорядкування структурних зв'язків та збільшення густини локалізованих станів у "хвостах" зон, що збільшує кількість оптичних переходів типу валентна зона - хвіст зони провідності. Проте, таке трактування не є однозначним. Природа спостережуваних оптичних радіаційно-індукованих ефектів також пов'язана з переключенням ковалентних хімічних зв'язків [4]. Як відомо, такі структурні зміни супроводжуються виникненням пар специфічних протилежно заряджених дефектних центрів з порушеною локальною координацією. Під час побудови мікροструктурної моделі радіаційно-індукованих ефектів необхідно врахувати, що перерозподіл ковалентних зв'язків повинен

відповідати  $\gamma$ -індукованому зменшенню ширини оптичної щілини, тобто енергетичний баланс, розрахований як різниця між енергіями дисоціації зв'язків після і до переключення, повинен бути від'ємним. У випадку тривалої витримки зразків, можливий також вплив атомів атмосфери на зміну властивостей. Однак, для встановлення цього, а також відповідних схем переключень ковалентних зв'язків при дії  $\gamma$ -опромінення необхідні додаткові дослідження.

Таким чином, опромінення плівок *a*-GeSe  $\gamma$ -квантами  $10^4$ – $10^6$  Гр впливає на їх структурну організацію: у порівнянні з неопроміненими об'єктами в  $\gamma$ -опромінених плівках створюються сприятливі умови для кристалізаційних процесів з плином часу, тобто ймовірність появи зародків кристалічної фази з часом в  $\gamma$ -опромінених конденсатах є більшою. Радіаційний вплив проявляється в пришвидшенні процесів фізичного старіння.

## Висновок

Унаслідок опромінення  $\gamma$ -квантами з середньою енергією 1.25 MeV аморфних плівок GeSe зміни оптичних властивостей настають при поглинених дозах  $D = 10^4$ – $10^6$  Гр і супроводжуються низькоенергетичним зміщенням краю фундаментального поглинання та зменшенням оптичної щілини  $E_g$  на 0.06–0.14 eV. Спостережувані радіаційно-індуковані ефекти на краю фундаментального оптичного поглинання є нестабільними в часі й частково затухають протягом року зберігання в нормальних умовах. Рентгенодифрактографічні дослідження плівок свідчать про структурне впорядкування плівок у ближньому оточенні атомів з часом. Радіаційно-стимульовані зміни фізичних властивостей аморфних конденсатів *a*-GeSe пояснюються деструкційно-полімеризаційними перетвореннями в структурі плівок.

*Романюк Р.Р.* — завідувач відділу Західного наукового центру НАНУ і МОНУ.

R.R. Romanyuk<sup>1,2</sup>

## The Time Stability of Changes of the Fundamental Optical Absorption Edge of Amorphous GeSe Films Induced by $\gamma$ -Irradiation

<sup>1</sup>Western Scientific Centre, 4, Matyko Str., Lviv, 79007, Ukraine, e-mail: rrr\_roman@rambler.ru

<sup>2</sup>Ivan Franko Lviv National University, 8, Kyryl and Mephodiy Str., Lviv, 79005, Ukraine

The influence of  $\gamma$ (Co<sup>60</sup>)-radiation at  $10^4$ – $10^6$  Gy doses on the structure and optical properties of amorphous GeSe thin films obtained by the method of flash evaporation on the substrates at  $T_s = 293$  K is being investigated. The gamma-irradiation of GeSe films caused low-energetic shift of their fundamental optical absorption edge, while the energy gap and steepness of Urbach edge were decreased. Radiation-induced effects are unstable in time and partially damped within one year of storage. Radiation-induced changes of physical properties in amorphous GeSe thin film are explained in the framework of radiation defect-formation processes as results of destruction-polymerization transformations.

**Keywords:** GeSe, amorphous films, absorption edge,  $\gamma$ -irradiation.

- [1] Д.М. Фрейк, В.М. Чобанюк, Л.І. Никируй. Фізика і хімія твердого тіла 7(3), 405 (2006).
- [2] Д. И. Блецкан. Кристаллические и стеклообразные халькогениды Si, Ge, Sn и сплавы на их основе. Ужгород: Закарпатье. Т.1, 2004.
- [3] R. Golovchak, O. Shpotyuk, S. Koziukhin, A. Kovalskiy, A. C. Miller, H. Jain, Journal of Applied Physics 105(10) 103704 (2009).
- [4] М. Ваків, О. Шпотюк. Вісник Львів. ун-ту. Серія фіз. 43, 10 (2009).
- [5] А. Меден, М. Шо. Физика и применение аморфных полупроводников. М., 1991.
- [6] P. Sharma, M. Vashista, I.P. Jain. Chalcogenide Letters. 2(11), 113 (2005).
- [7] [E. Broese, B. Schroter, A. Lehmann, W. Richter, G. Schirmer. J. Non-Cryst. Sol. 130, 52 (1991).
- [8] М. Kotkata, К. Kandil, М. Theye. J. Non-Cryst. Sol. 164, 1259 (1993).
- [9] L. Tichy, H. Ticha, M. Vlcek, J. Klikorka, K. Jurek. J. of Mater. Science Letters. 5, 1125 (1986).
- [10] K. Petkov. J. Optoelectronics and Adv. Mater. 4, 611 (2002).
- [11] I.S. Dutsyak, A.Z. Pavlyshyn, I.I. Margolych, R.R. Romanyuk. Radiation Effects and Defects in Solids. 139, 253 (1996).
- [12] R.R. Romanyuk, I.S. Dutsyak, A.G. Mikolaichuk. Inorganic Materials. 43(6), 584 (2007).
- [13] А. Фельц. Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела. А. Фельц. М.: Мир. 560 с., 1986.
- [14] A. Nukui, Y. Shimicugawa, H. Moricawa, K. Ohsumi. J.Non-Cryst.Sol. 95-96, 433 (1987).
- [15] В.Л. Бонч-Бруевич. УФН. 140(8), 583 (1983).
- [16] Я. Г. Клява. Физика твердого тела. 27(5), 1350 (1985).
- [17] А. Мотт, Э. Дэвис. Электронные процессы в некристаллических веществах. Мир. М. 1-2. 658 с., 1982.
- [18] M. Kastner, D. Adler, H. Fritzsche. Phys. Rev. Lett. 37 (22), 1504 (1976).
- [19] А.О. Матковский, Д.Ю Сугак, С.Б. Убинский, О.Й. Шпотюк, Е.А. Чёрный, Н.М. Ваків, В.А. Мокрицкий. Львов. : Світ. 212 с., 1994.
- [20] Г.С.Байцар, О.Г.Миколайчук, Б.П.Яцишин. Фізика і хімія твердого тіла. 4(3), 414 (2006).

Я.П. Салій, М.В. Котик

## Моделювання процесів росту наноструктур методом Монте-Карло

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76000, Україна, e-mail: [prk@pu.if.ua](mailto:prk@pu.if.ua)

Розглянуто один з основних чисельних методів моделювання процесів еволюції систем з багатьма частинками – метод Монте-Карло. Представлено огляд двох алгоритмів реалізації методу Монте-Карло: Метрополіса і планування подій на шкалі часу. Запропоновано новий алгоритм з використанням кліткових автоматів, рівень температури задається кількістю наявних зв'язків між сусідами, час відповідає числу повних циклів проходу по всіх частинках. Проведено моделювання двовимірних систем з жорсткими граничними умовами і різною початковою концентрацією атомів. Показана залежність форми нанокластерів, що утворюються, від вибору типу кінематичної кореляції ансамблю атомів.

**Ключові слова:** комп'ютерне моделювання, метод Монте-Карло, алгоритм Метрополіса, алгоритм планування подій на шкалі часу, алгоритм кліткових автоматів, кластер, ансамбль частинок.

(стаття постуила до редакції 01.09.2013; прийнята до друку 15.12.2013)

### Вступ

Наука, що охоплює мікрометрові розміри структур, цілком сформована, однак залишається недостатньо вивченою областю нанометрового масштабу, яка визначає фундаментальні властивості матеріалів і дозволяє керувати ними. Нині нанотехнологія знаходиться на початку шляху, і лише окремі прості наноструктури можуть створюватися контрольованим чином. Модифікація властивостей відомих матеріалів з використанням частинок малого розміру і розробка процесів формування наночастинок є предметом вивчення сучасного матеріалознавства. При цьому нанотехнологія робить конструювання найбільш важливою частиною будь-якого процесу, що розробляється [1, 2, 3], а методи комп'ютерного моделювання і розрахунку сприяють його розумінню.

До основних чисельних методів для багаточастинкових систем можна віднести – квантово-теоретичні розрахунки з перших принципів (ab initio), метод Монте-Карло і метод молекулярної динаміки. Питання про близькість тих або інших методів до точного опису руху наночастинок є досі відкритим. Одним з найбільш адекватних проблемі опису наноструктурної еволюції систем вважають метод Монте-Карло. У цьому методі повністю виключається поняття траєкторії руху частинки і точно враховується стохастичність процесів. Наприклад у роботі [4] методом Монте-Карло моделювано формування наносистем атомів нікелю

в заданому об'ємі пори.

Моделювання кінетики росту тонких шарів і наноструктур на їх основі методом молекулярної динаміки дозволяє розібратися в ключових атомарних процесах, що визначають морфологію, структуру і інші властивості нанооб'єктів. Обчислювальний експеримент може скоротити пошук оптимальних технологічних режимів, отримати відповіді на питання, не доступні для реального експерименту, а також передбачити нові явища. Методом Монте-Карло з використанням гратчастих моделей твердих шарів, на відміну від методів ab initio або молекулярної динаміки, можна проводити модельні дослідження систем, розміри яких порівнянні з реальними (до декількох сотень нанометрів), і час модельованого процесу також виявляється порівняним з експериментом (секунди і хвилини). Імітація в модельній системі стохастичних процесів дозволяє врахувати флуктуації різних характеристик атомних утворень, наприклад, щільності острівців, ступеня шорсткості тощо. Ці флуктуації часто лежать в основі ряду макроскопічних процесів. Крім того, імітаційне моделювання сприяє наочності уявлень про процеси, що відбуваються на поверхні і в зростаючому шарі.

Розглянуті в даній роботі дослідження кінетики росту двовимірних острівців конденсату на поверхні кристалу з парової фази, є надзвичайно важливі і мають як фундаментальний так і чисто технологічний інтерес для оптоелектроніки і термоелектрики.

На даний час достатньо досліджена початкова стадія конденсації тонких плівок, на якій відбувається зародження і незалежний ріст двовимірних острівців. Теоретичний опис базується на кінетичній теорії фазових переходів першого роду, так для опису коалесценції острівців використовують геометрично-ймовірнісну модель Колмогорова. Як результат представляють розподіл острівців за розмірами, однак цікавим є просторовий розподіл цих острівців на плівці у наслідок конденсації за різних зовнішніх умов: температури і початкової концентрації атомів.

З метою візуалізації просторового розподілу острівців ріст плівок досліджується методами комп'ютерного моделювання. В нашій роботі використано послідовність елементів алгоритмів кліткових автоматів, Метрополіса і планування подій на шкалі часу.

### I. Алгоритм Метрополіса

На даний час відомі кілька алгоритмів реалізації методів Монте-Карло [5]. Так у роботі [4] використано алгоритм, запропонований Метрополісом [6], основні положення якого викладені нижче.

Розглянемо  $3N$ -вимірний конфігураційний простір системи, що вивчається, і виконано його розбиття шляхом поділу на довільне велике число  $s$  рівних за об'ємом комірок. Усі комірки занумеровано. Тоді можна говорити, що система знаходиться в  $i$ -му стані, якщо точка, що її зображує, знаходиться в  $i$ -ій комірці. У кожному стані можна приписати системі певне чисельне значення  $F_i$  будь-якої функції координат системи  $F(r_1, \dots, r_N)$ , узявши значення  $r_1, \dots, r_N$ , що відповідають центрам комірок. Енергія взаємодії системи таким чином визначається як  $U_i$ , де  $i = 1, 2, \dots, s$ . Дана сукупність усіх  $s$  можливих станів системи з постійною ймовірністю переходів  $A_i \rightarrow A_j$  носить назву реалізації, що визначає ланцюг Маркова. Останній характеризується матрицею ймовірності переходів за один крок  $p$ , елементи якої  $p_{ij} \geq 0$  є умовною ймовірністю переходу системи в стан  $j$  до моменту  $t + 1$  випадкового блукання, якщо у момент  $t$  вона знаходилася в стані  $i$  [7].

Якщо усі  $A_i$  задовольняють умовам ергодичності і стаціонарності, то існує гранична ймовірність переходів:

$$\lim_{m \rightarrow \infty} p_{ij}^{(m)} = u_j, j = 1, 2, \dots, s.$$

Для всіх  $j$  при цьому:

$$u_j > 0, \sum_{j=1}^s u_j = 1,$$

У теорії ланцюгів Маркова доводиться, що величини  $u_j$ , однозначно визначаються при дотриманні нормування значеннями  $p_{ij}$ , з системи лінійних рівнянь:

$$u_j = \sum_{i=1}^s u_i p_{ij}, j = 1, 2, \dots, s.$$

Згідно з принципом мікроскопічної оборотності  $p_{ij} u_i = p_{ji} u_j$  для будь-яких  $ij$ , останнє рівняння перетворюється в тотожність і можна записати:

$$p_{ij} \exp\left(-\frac{E_{ij}}{k_b T}\right) = p_{ji} \exp\left(-\frac{E_{ji}}{k_b T}\right).$$

Кожна нова конфігурація приймається або відкидається: критерієм служить ймовірність конфігурації  $u_j$ , пропорційна больцманівському чиннику цієї конфігурації  $\exp(-E_{ij}/k_b T)$ .

Практична реалізація методу полягає в наступному. На першому етапі формується початковий конфігураційний стан системи. Далі робиться пробна зміна в початковій конфігурації і обчислюється зміна енергії  $\Delta E$  системи, обумовлена пробною зміною в конфігурації. Якщо  $\Delta E < 0$ , перехід вважається прийнятним, і конфігурація замінюється на нову. Це відповідає співвідношенню ймовірності  $u_j > u_i$ . Але якщо  $\Delta E > 0$ , то перехід може статися лише з ймовірністю

$$W = \exp(-\Delta E/k_b T).$$

В цьому випадку генерується випадкове число  $r$  в інтервалі між 0 і 1. Якщо  $r \leq W$ , то нова конфігурація приймається, інакше перехід відкидається. Проте в останньому випадку вважається, що в ланцюзі Маркова мав місце один крок  $A_i \rightarrow A_i$  з ймовірністю переходу  $p_{ii}$ . Таким чином, щільність станів в конфігураційному просторі опиняється пропорційною больцманівському чиннику  $W$ . Завдяки цьому повне середнє по реалізаціях марківського процесу будь-якої функції при  $n \rightarrow \infty$  прямує до середнього по канонічному ансамблю.

Таким чином, замість чисто випадкового вибору конфігурації і наступного приписування кожній з них вагового множника  $W$  здійснюється процедура, в якій конфігурації вибираються з частотою, пропорційною  $W$ , а ваговий множник вважається рівним одиниці [8].

Для розрахунку енергії наносистеми було застосовано наближення парного потенціалу. Енергія парної міжатомної взаємодії розраховувалася методом нелокального функціонала щільності [1] і для отримання аналітичного виду потім бралася апроксимація цієї взаємодії потенціалом Морзе:

$$V_M(r) = \varepsilon(\beta e^{-\alpha r} - 2)\beta e^{-\alpha r}.$$

Тут константи  $\alpha$  і  $\beta$  визначені таким чином:

$$\alpha = \omega \sqrt{\frac{\mu}{2\varepsilon}}; \quad \beta = \exp(R_0 \alpha);$$

де  $\varepsilon$  - значення потенціалу при рівноважній відстані  $R_0$ ,  $\omega$  - частота коливань зв'язку,  $\mu$  - приведена маса атомів, взаємодія яких описується цим потенціалом.

### II. Алгоритм планування подій на шкалі часу

Оригінальний алгоритм [9] планування подій на

реальній шкалі часу дозволяє моделювати на атомному рівні поведінку багатокомпонентної системи, що містить більше  $10^7$  частинок, за реальні часи. Цей алгоритм заснований на обчисленні часу очікування події (часу осілої атома), що знаходиться у вузлі регулярних ґраток, в цьому оточенні. Суть алгоритму зводиться до наступного. Для кожного атома визначаються можливі типи подій. Нормована ймовірність усіх можливих подій складається, утворюючи одиничний вектор - вектор подій, довжина відрізка для кожної події на цьому векторі пропорційна вірогідності події. Далі за допомогою випадкового числа  $R = (0; 1)$  на цьому векторі вибирається одна конкретна подія, яка і планується для цього атома. Для цієї ( $i$  будь-якої іншої) події час очікування  $\tau$  обчислюється таким чином:

$$\tau = -\tau_0 \ln R,$$

$$\tau_0 = \frac{1}{\nu_{event}} = \nu_0^{-1} \cdot \exp\left(\frac{E_{event}}{kT}\right),$$

де  $R$  - випадкова величина, рівномірно розподілена в діапазоні  $(0; 1)$ ;  $E_{event}$  - енергія активації, необхідна для того, щоб за участю цієї частки сталася подія. Усі атоми модельного шару, що мають можливість зробити подію, включаються в основний масив *TimeLine*, елементи якого впорядковані за часом осілої атомів. Кожен осередок масиву містить інформацію про координати атома і тип події. Відповідно до часів осілої усіх атомів системи вишиковується почерговість подій на шкалі часу. Події послідовно реалізуються. Після кожної реалізації події черговість уточнюється у зв'язку із змінами, що сталися. Така схема дозволяє обходитися без "порожніх" подій, а також виключати з розгляду "порожні" інтервали часу. Перед початком імітаційного моделювання процесу усім атомам початкового шару призначаються події, обчислюються відповідні часи осілої і будується масив *TimeLine* відносно початкового моменту поточного часу  $t_{cur0} = 0$ . Далі починається моделювання процесу. Представимо послідовність кроків алгоритму: 1) вибирається атом з мінімальним часом осілої здійснюється подія і визначається час осілої цього атома на новому місці; 2) визначаються нові часи осілої атомів, що оточують старе місце і атомів, що оточують нове місце; 3) атоми, зачеплені подіями, розміщуються відповідно до нових часів осілої. Після того, як сталася перша подія з часом осілої  $\tau_1$ , час в системі зрушився на інтервал  $\tau_1$ , і встановилося нове значення поточного часу  $t_{cur1} = t_{cur0} + \tau_1$ .

Часи осілої атомів зачеплених подією, відлічуються від нового значення  $t_{cur1}$ . Для атомів, не зачеплених подією, що сталася, час осілої, відлічений від  $t_{cur1}$ , зменшується на  $\tau_1$ . Після  $n$ -ої події  $t_{cur(n)} = t_{cur(n-1)} + \tau_1$ .

Однією з головних переваг зворотного алгоритму, заснованого на обчисленні часу очікування являється те, що усі події відбуваються в реальному масштабі часу. Якщо задавати в моделі реальні значення енергетичних параметрів різних подій, кінетика модельного процесу йтиме з

часовими характеристиками, що відповідають реальному процесу.

### III. Алгоритм кліткових автоматів

Початковий рельєф поверхні розглядаємо як вхідний параметр моделі. Так вважається, що модельований шар лежить на скінченній кристалічній підкладці. Вище заданого шару розташований простір вузлів, не зайнятих ніякими частками. У латеральних напрямках використані жорсткі граничні умови.

У модельній системі може відбуватися цілий ряд різних за своєю природою подій: 1) дифузійний стрибок атома у вільний вузол в першій, в другій або в третій координаційних сферах; 2) десорбція атома з відкритої поверхні; 3) адсорбція атома на відкриту поверхню з повним або частковим прилипанням; 4) випаровування з наступною реадсорбцією частинок в закритих порожнинах; Однією з найбільш важливих подій в моделі є дифузійний стрибок атома в сусідній вільний вузол. Будь-який дифузійний крок відбувається в два етапи: вихід атома зі свого вузла і вбудовування його в сусідній вільний вузол. Кожен з цих етапів описується своїми незалежними параметрами.

Повна енергія взаємодії атома зі своїм оточенням визначається як сума елементарних взаємодій. Проте, таке наближення часто неадекватно описує модельовану систему. У моделі передбачений варіант незалежного визначення взаємодії для кожного локального оточення атома.

Ймовірність дифузійного стрибка атома сорту  $k$  з місця кристалічної решітки  $a$  в  $b$  визначається наступним виразом:

$$P_{k(diff)} = \nu \exp\left(\frac{E_{k(diff)}}{k_B T}\right),$$

де  $\nu$  - частота Дебая (зазвичай  $10^{13} \text{ c}^{-1}$ ),  $k_B$  стала Больцмана,  $T$  - абсолютна температура,  $E_{k(diff)}$  - енергія активації дифузійного стрибка атома сорту  $k$ :

$$E_{k(diff)} = \sum_i n_i E_{i,k} - \sum_{(a)} dE_{i,k} + \sum_{(b)} dE_{i,k},$$

$\sum_i n_i E_{i,k}$  - сумарна енергія ковалентної взаємодії атома  $k$  з сусідами, що його оточують в першій координаційній сфері. Енергетичні поправки  $\sum_{(a)} dE_{i,k}$  знижують енергію активації дифузійного стрибка з енергетично невідповідного місця  $a$ . Енергетична поправка  $\sum_{(b)} dE_{i,k}$  є додатковим бар'єром для вбудовування цього атома сорту  $k$  в невідповідну конфігурацію на місці  $b$ .

Десорбція атома є окремим випадком дифузійного кроку, коли в першій координаційній сфері вузла, в який вбудовується атом, немає жодного атома. Енергетичний бар'єр, який необхідно здолати атому для десорбції, складається з двох доданків: енергії відриву атома від ґратки і енергії сублімації  $E_{sub}(i)$  ( $i$  - індекс сорту атома), яка

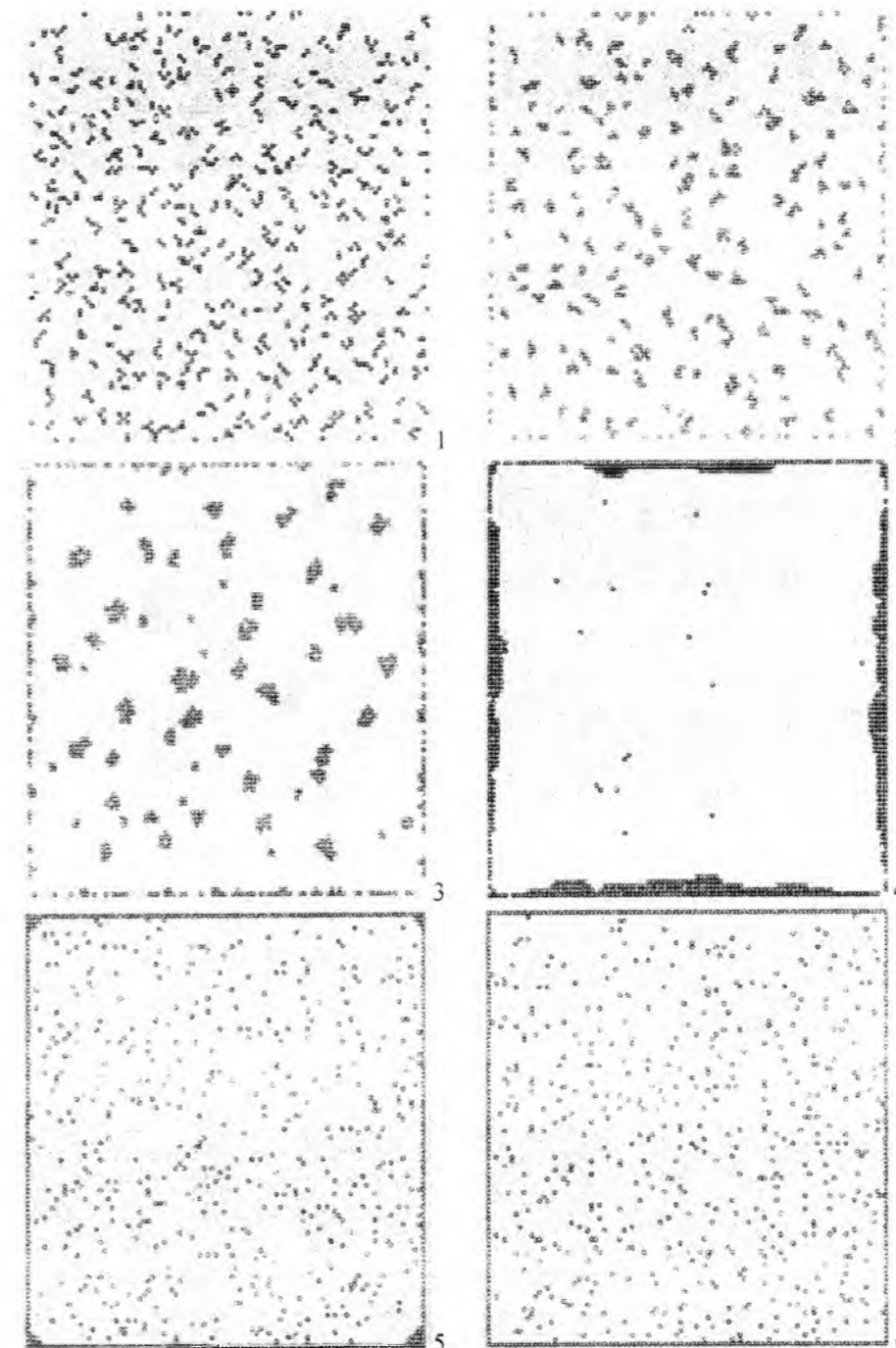


Рис. 1. Розташування атомів з концентрацією 0.0945, біля кадрів число зв'язків, що формують кластери. Для числа зв'язків 1, 2, 3 час до зупинки руху відповідно 60, 200, 700; якщо число зв'язків 4, 5, 6 то зображення якісно перестав змінюватися після 6000, 10000, 10000 кроків.

залежить тільки від сорту атома.

На полі розміром  $100 \times 100$  клітинок розташовуємо певну кількість рівномірно розподілених координат, якщо клітинка не зайнята то там залишаємо частинку у іншому випадку генерується нова координата. Кількість спроб встановлюємо завчасно, а кількість частинок рахуємо після генерації.

У програмі встановлено кількість зв'язків  $n$ , які не можуть бути розірвані. Тобто, якщо зв'язків менше заданого  $n$  то частинка може продовжити рух,

або залишитись на місці, за інших умов частинка залишається на місці. Отже цей параметр задає температуру в системі. Час моделювання  $t$  визначається кількістю шансів, які надаються кожній частинці для здійснення руху.

Процес моделювання спостерігаємо до того часу поки розташування частинок перестане принципово змінюватися – або частинки припинять свій рух при низькій температурі, або навпаки не можуть зупинитися при високій температурі.

З рис. 1 видно, що зі збільшенням температури

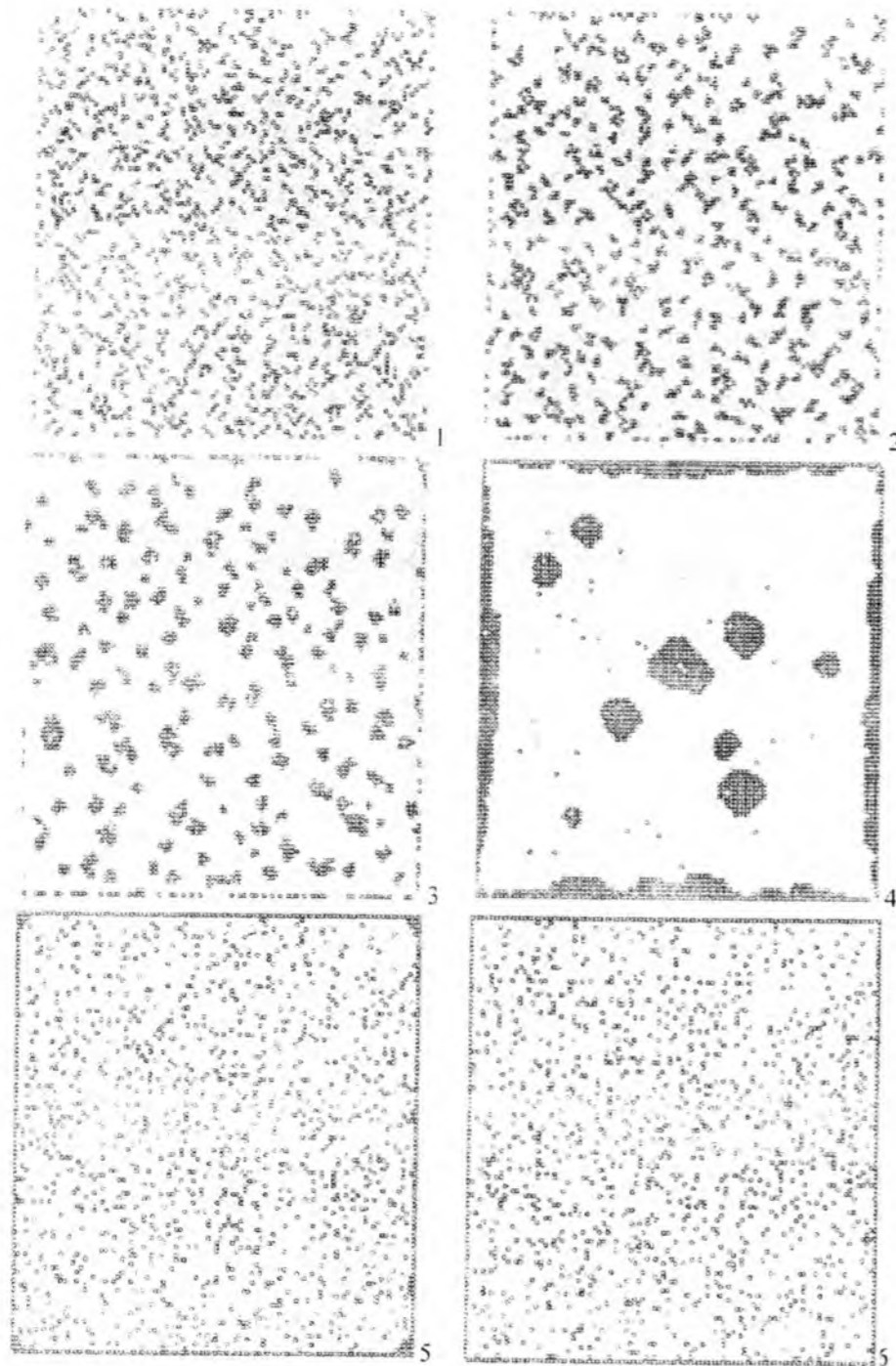


Рис. 2. Розташування атомів з концентрацією 0.18. біля кадрів число зв'язків, що формують кластери. Для числа зв'язків 1, 2, 3 час до зупинки руху відповідно 20, 100, 300; якщо число зв'язків 4, 5, 6 то зображення якісно перестає змінюватися після 2000, 1000, 1000 кроків.

до  $n = 4$  ростуть розміри сформованих кластерів. При  $n = 4$  кластер великого розміру формується на границі поля моделювання. При вищій температурі і заданій концентрації 0.0945 кластер вже не може сформуватися, при цьому спостерігається певна концентрація рухливих атомів.

Зі збільшенням концентрації в  $\sim 2$  рази до 0.18 (рис. 2) розміри кластерів так само вирости, а час стабілізації системи зменшився. При  $n = 4$  сформувалися кластери в середині поля моделювання. При наступному збільшенні концентрації атомів у  $\sim 2$  рази – 0.3279 (рис. 3)

починають формуватися великі кластери на границі вже при більшій температурі ніж у попередньому випадку, а саме при  $n = 5$ .

При концентрації 0.5559 (рис. 4) спостерігаємо формування з'єднаних між собою порожнин. При високій температурі розміри порожнин зростають і вони заповнюються окремими атомами. Збільшення концентрації до 0.7017 (рис. 5) приводить до формування окремих кругових порожнин тільки при  $n = 4$ , збільшення температури приводить до поєднання порожнин.

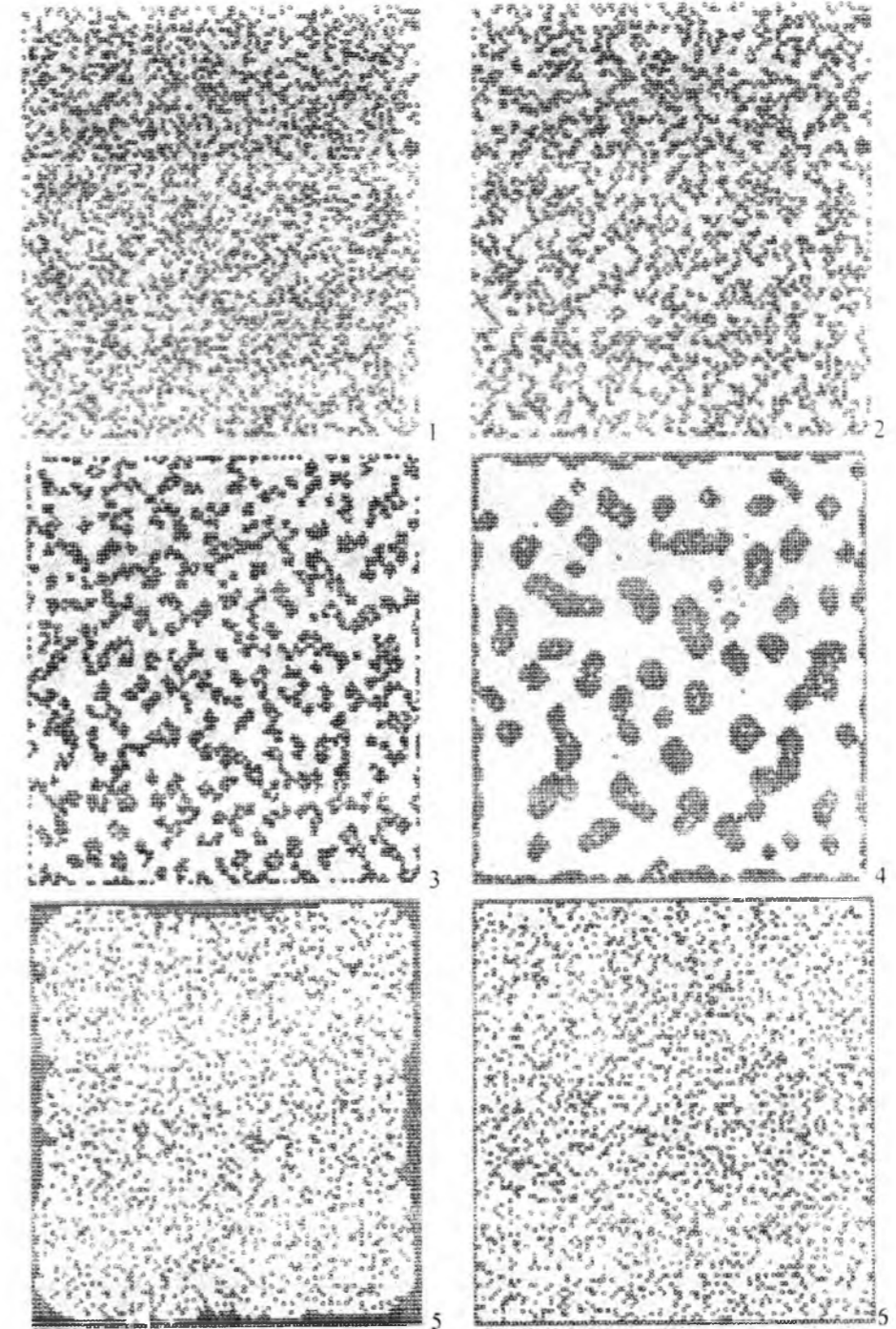


Рис. 3. Розташування атомів з концентрацією 0.3279. біля кадрів число зв'язків, що формують кластери. Для числа зв'язків 1, 2, 3 час до зупинки руху відповідно 10, 20, 100; якщо число зв'язків 4, 5, 6 то зображення якісно перестає змінюватися після 700, 1000, 1000 кроків.

З того, що потенціальна енергія будь-якого кластера менша ніж енергія пари і перехід системи до статистично рівноважного розподілу супроводжується постійним зменшенням потенціальної енергії, можна сказати, що кількість зв'язків в системі постійно збільшується, тобто в системі йде спрямована кластеризація. При цьому швидкість кластеризації до моменту утворення критичного зародка визначається потенціальним бар'єром вільної енергії, що утримує систему від

лавиноподібної кластеризації. Наявність цього бар'єру визначає теплову нестійкість малих кластерів і цілком пов'язана з вкладом ентропії у вільну енергію.

Термодинамічна рівновага наносистеми з малою енергією зв'язку пов'язана з великим вкладом чинника ентропії. Наносистема в слабо - корельованому стані має термодинамічну стабільність зважаючи на різко збільшене число мікростанів системи. Це виразилося і в тому, що не сталося збирання атомів в єдиний кластер.

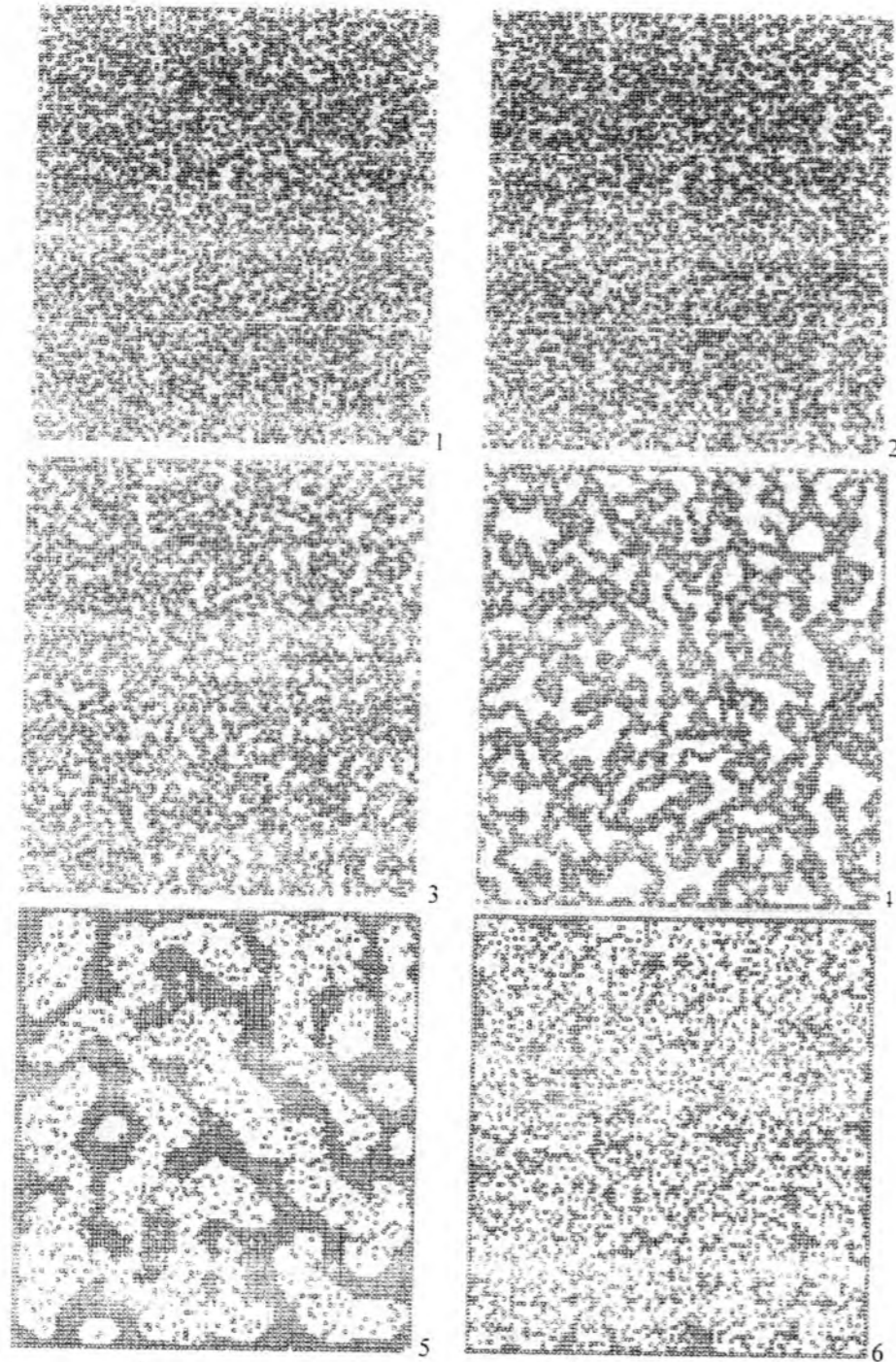


Рис. 4. Розташування атомів з концентрацією 0.5559, біля кадрів число зв'язків, що формують кластери. Для числа зв'язків 1, 2, 3 час до зупинки руху відповідно 10, 10, 30; якщо число зв'язків 4, 5, 6 то зображення якісно перестає змінюватися після 200, 300, 1000 кроків.

Виявлена закономірність в зміні форми нанокластерів залежно від характеру кореляції атомів може бути використана для керування процесами формування наноматеріалів із заздалегідь заданими властивостями.

поверхневих атомів і критичної кількості зв'язків. Виходячи з розмірів і форми кластерів, встановлено:

- залежність форми нанокластерів, що утворюються, від вибору критичної кількості зв'язків ансамблю атомів;

## Висновки

Проведено моделювання у рамках методу Монте-Карло наносистем з різною концентрацією

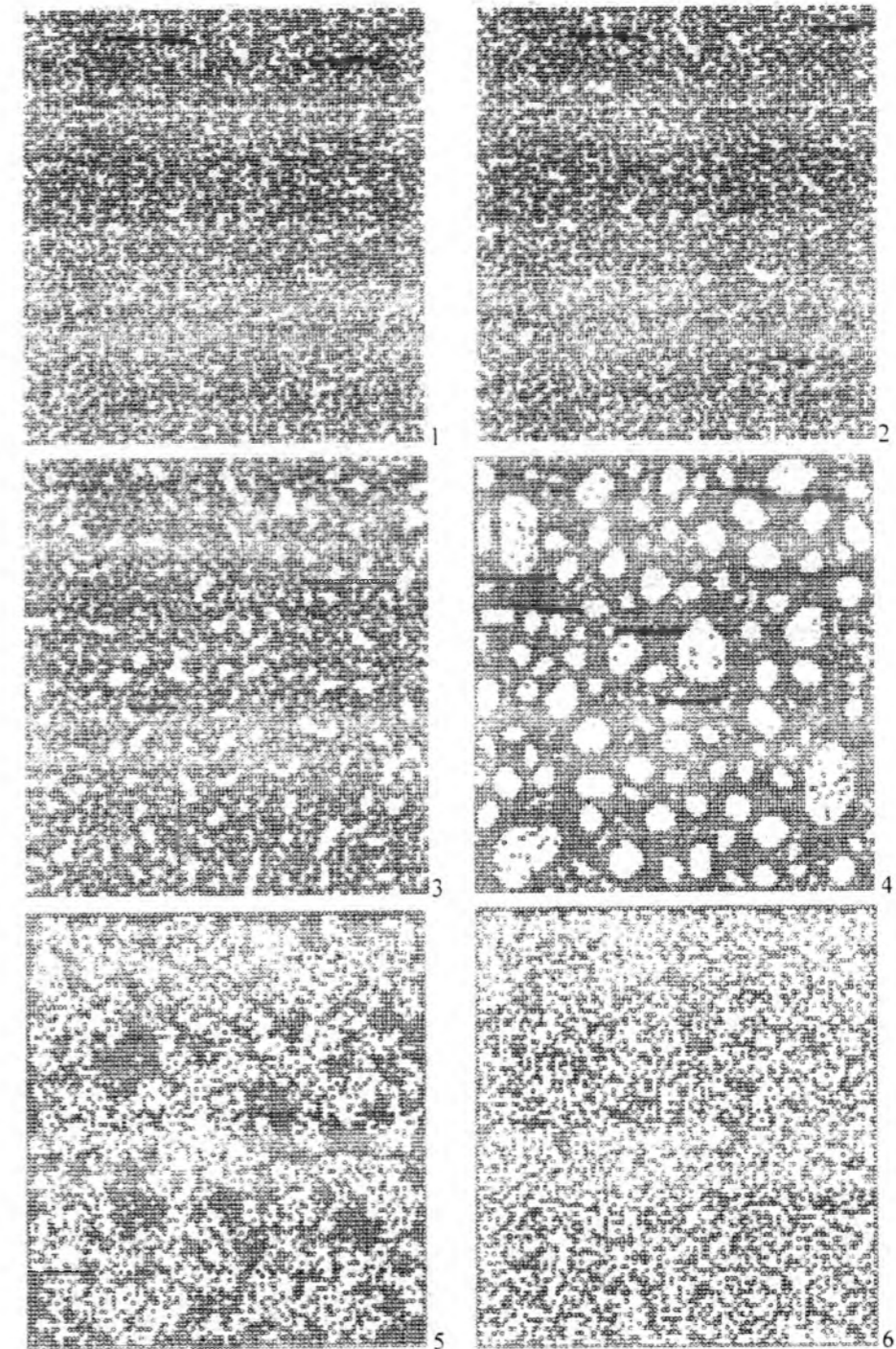


Рис. 5. Розташування атомів з концентрацією 0.7017, біля кадрів число зв'язків, що формують кластери. Для числа зв'язків 1, 2 час до зупинки руху відповідно 10, 10; якщо число зв'язків 3, 4, 5, 6 то зображення якісно перестає змінюватися після 50, 1000, 1000, 1000 кроків.

- закономірність в зміні форми нерівноважних нанорозмірних систем, при переході їх в рівноважний стан, який проявляється в агрегації дрібних структур в компактніші і з великим числом зв'язків нанокластери.

- [1] С.А. Безносюк, А.И. Потекаев, М.С. Жуковский, Т.М. Жуковская, Л.В. Фомина. Многоуровневое строение, физико-химические и информационные свойства вещества (Томск, 2005).
- [2] М. Рит. Наноконструирование в науке и технике. Введение в мир нанорасчета (Москва, Ижевск, 2005).
- [3] С.G. Granqvist, R.A. Buhrman, Journal of Applied Physics 47(5), 2200 (1976).
- [4] А.В. Зверев, К.Ю. Зинченко, Н.Л. Шварц, З.Ш. Яновицкая, Российские нанотехнологии 4(3), 42009.

- [5] И.К. Камиллов, А.К. Муртазаев, Х.К. Алиев, Успехи физических наук, 169(7), (1999).  
 [6] Х. Гулд, Я. Тобочник, Компьютерное моделирование в физике: в 2 т. (Москва, 1990).  
 [7] Физика простых жидкостей : экспериментальные исследования / под ред. Г. Темперли (Москва, 1973).  
 [8] К. Крокстон, Физика жидкого состояния. Статистическое введение (Москва, 1978).  
 [9] М.С. Гришко, С.А. Безносок, М.С. Жуковский, Т.М. Жуковская, Компьютерное моделирование методом Монте-Карло процессов формирования кластеров никеля в нанопорах материалов (TheNewsOfASU-2007-3-chem-04).

Y.P. Saliy, M.V. Kotyk

**Modeling of Growth Processes of Nanostructures by Monte Carlo Method***Vasyl Stefanyk Precarpathian National University 57, Shevchenko Str., 76018,  
Ivano-Frankivsk, Ukraine.*

Considered one of the basic numerical methods for modeling the processes of evolution systems with many particles - Monte Carlo. A survey of two algorithms implement Monte Carlo: Metropolis and planning events on the timeline. A new algorithm using cellular automata. temperature level is set by the number of existing connections between neighboring. time corresponds to the number of complete cycles of passage for all particles. The simulation of two-dimensional systems with rigid boundary conditions and different initial concentrations of atoms are made. Dependence forms nanostructures that formed on the choice of the type of kinematic correlations of the ensemble of atoms are shown.

УДК 539.219:535.36: 621.315.592:535

ISSN 1729-4428

В.Г. Литовченко, В.П. Мельник, В.Г. Попов, Г.В. Федулов, В.А. Данько,  
І.З. Індутний, К.В. Михайловська, П.Є. Шепелявий**Фотолюмінесценція поруватих nc-Si/SiO<sub>x</sub> структур,  
імплантованих іонами вуглецю***Інститут фізики напівпровідників ім. В.С. Лащкарьова НАН України,  
Просп. Науки, 41, Київ, 03028, e-mail: lvgi@isp.kiev.ua*

Проведені дослідження впливу імплантації іонів вуглецю на фотолюмінесценцію (ФЛ) поруватих nc-Si/SiO<sub>x</sub> шарів з колоноподібною структурою, сформованих за допомогою осадження у вакуумі під ковзим кутом (glance angle deposition) і подальшого високотемпературного відпалу плівки SiO<sub>x</sub>. Встановлено, що спектр ФЛ імплантованих структур охоплює майже всю видиму та ближню ІЧ область і включає дві основні складові з максимумами в області 520 - 570 та 620 - 680 нм. Довгохвильова смуга ФЛ пов'язана з наночастками кремнію, а випромінювання у видимій області спектру може бути зумовлене люмінесценцією вуглецевих преципітатів та SiC нанокластерів. В результаті селективного травлення таких структур у парах HF інтенсивність ФЛ в усьому спектральному інтервалі значно зростає (до двох порядків) внаслідок пасивації центрів безвипромінювальної рекомбінації.

**Ключові слова:** фотолюмінесценція, поруваті nc-Si/SiO<sub>x</sub> структури, імплантація, нанокластери.

*Стаття поступила до редакції 23.10.2013; прийнята до друку 15.12.2013.*

**Вступ**

Світловипромінюючі структури на основі кремнію широко вивчаються впродовж двох останніх десятиліть. Найбільш перспективними серед таких структур є структури кремній-окисел кремнію (nc-Si/SiO<sub>x</sub>), які містять аморфні чи кристалічні наночастки кремнію(nc-Si) в оксидній матриці [1-4]. Випромінювання nc-Si в SiO<sub>x</sub> відбувається у червоному і ближньому ІЧ-діапазонах спектру і характеризується доволі низькою інтенсивністю внаслідок присутності великої кількості центрів безвипромінювальної рекомбінації на межі розділу nc-Si - SiO<sub>x</sub>. Зменшення концентрації цих центрів можна досягти, зокрема, пасивацією поверхні nc-Si, воднем [4] або азотом [5].

Нещодавно було показано можливість формування поруватих світловипромінюючих nc-Si/SiO<sub>x</sub> структур шляхом осадження у вакуумі під ковзим кутом (glance angle deposition) і подальшого високотемпературного відпалу у вакуумі плівки SiO<sub>x</sub> [6-7]. Отримана порувата світловипромінююча плівка має колончатую структуру, причому наночастинки кремнію формуються в обмеженому об'ємі оксидних колонон. Порувата структура дає можливість проводити хімічну обробку (в парах чи рідині), змінюючи розміри nc-Si, характеристики

границі nc-Si-оксид, зокрема пасивувати центри безвипромінювальної рекомбінації. Це дозволяє істотно (на два порядки) підвищувати інтенсивність ФЛ і змінювати положення максимуму випромінювання, розширюючи спектральний діапазон в короткохвильову сторону до 580 - 600 нм [8-10].

Однак подальше розширення діапазону ФЛ у видиму область пов'язане з деякими фундаментальними обмеженнями кремній-кисневих структур [11]. Підвищити інтенсивність ФЛ в короткохвильовому спектральному діапазоні можна за рахунок введення домішок, які впливають на формування нових фаз і дефектних комплексів в SiO<sub>x</sub> матриці, або модифікації інтерфейсів між матрицею та нанокристалічними включеннями [12, 13]. Такою домішкою може бути імплантований вуглець, який, як показано в ряді робіт [14-17], сприяє появі смуг ФЛ у видимій області спектру в структурах nc-Si/SiO<sub>x</sub>.

В даній роботі досліджено вплив вказаних обробок - імплантації вуглецю та хімічної обробки в парах плавикової кислоти, на характеристики ФЛ поруватих nc-Si/SiO<sub>x</sub> структур. Експериментальні результати обговорюються в рамках моделі формування нановключень різного складу в матриці SiO<sub>x</sub>.

## I. Методика експерименту

Поруваті плівки SiO<sub>x</sub> товщиною 1,2 мкм отримували термічним випаровуванням в вакуумі ( $1 - 2 \cdot 10^{-3}$  Па) монооксиду кремнію SiO фірми Cerac. Inc. чистотою 99,9% на поліровані Si пластини (111), які розміщували під кутом 60° між нормаллю до поверхні пластини та напрямом на випарувач. Контроль товщин під час нанесення плівок здійснювався за допомогою кварцевого вимірювача товщини (КИТ-1), після осадження - мікроінтерферометра (МІІ-4). Частина зразків імпантувалася іонами вуглецю з енергією 130 кеВ та дозами  $1 \cdot 10^{16}$  та  $2,5 \cdot 10^{15}$  іон/см<sup>2</sup>. Після цього всі зразки відпалювали протягом 15 хвилин у вакуумній камері при залишковому тиску ( $1 \cdot 10^{-3}$  Па) і температурі 975 °С. внаслідок чого оксид кремнію розкладався з виділенням наночастинок кремнію в матриці SiO<sub>x</sub> (де x після відпалу близьке до 2). Потім частину неімпантованих відпалених зразків теж імпантували іонами вуглецю з дозою  $10^{16}$  іон/см<sup>2</sup> і половину з них знову відпалили при тих же умовах. Всі отримані зразки пасивували за допомогою обробки в парах HF при температурі 30 °С [8, 10].

Вимірювання спектрів ФЛ проводили при кімнатній температурі. Спектральний склад випромінювання аналізували монохроматором ЗМР-2 і ресетрували помножувачами ФЕП-51 та ФЕП-62, який охолоджували рідким азотом. Збудження ФЛ здійснювали випромінюванням імпульсного азотного лазера на довжині хвилі 337 нм. В спектрах ФЛ враховували спектральну чутливість вимірювальної установки.

## II. Результати та їх обговорення

Проведені раніше дослідження структури осаджених під кутом плівок SiO<sub>x</sub> за допомогою високороздільного електронного мікроскопа ZEISS EVO 50XVP показали, що вихідні плівки мають порувату колоноподібну структуру, де діаметр колон змінюється в межах 10 – 100 нм [7, 8]. Розміри колон, їх орієнтація а також поруватість структури залежить від кута осадження плівки. Поруватість зразків, осаджених під кутом 60°, визначена в роботі [7] і становила 34%. Після високотемпературного відпалу (T ~ 975 °С) поруватість плівок, а також розмір і орієнтація колон залишались незмінними. Однак, після травлення в парах HF товщина плівки зменшувалась у 2 - 3 рази і склад оксидної матриці змінювався у напрямку зменшення x (вмісту кисню) [9] внаслідок розчинення включень SiO<sub>2</sub> плавиковою кислотою.

На рис. 1 наведені спектри ФЛ нанокompatитних Si/SiO<sub>x</sub> зразків імпантованих іонами C<sup>-</sup> (доза  $2,5 \cdot 10^{15}$  іон/см<sup>2</sup>), потім відпалених при 975 °С (крива 1), та оброблених після відпалу парами HF протягом 60 секунд (крива 2). Крива 3 показує спектр контрольного неімпантованого зразка, відпаленого та обробленого парами HF. Спектр контрольного

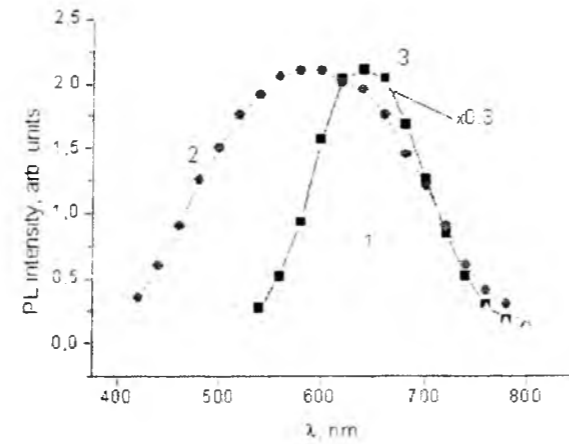


Рис. 1. Спектри ФЛ поруватих nc-Si/SiO<sub>x</sub> структур: крива 1 – зразок імпантований іонами C<sup>-</sup> (доза  $2,5 \cdot 10^{15}$  іон/см<sup>2</sup>), потім відпалений при 975 °С (15 хв.), 2 – аналогічний зразок додатково оброблений після відпалу парами HF протягом 60 секунд, 3 - контрольний неімпантований зразок, відпалений та оброблений парами HF в тих же умовах (для зручності представлення на одному рисунку значення інтенсивності на кривій 3 помножені на 0,3).

зразка має вигляд інтенсивної смуги з максимумом при 643 нм та напівшириною 125 нм. Спектр ФЛ імпантованого зразка суттєво розширений у видиму область, однак інтенсивність його без обробки HF невелика (крива 1), як і ФЛ неімпантованого необробленого зразка (не приведений на рисунку). Мала інтенсивність ФЛ зразків, відпалених при температурі біля 1000 °С спостерігалась багатьма дослідниками і пов'язується з процесами перебудови структури плівки (зародженням нанокристалів кремнію) і відповідним ростом концентрації центрів безвипромінювальної рекомбінації. Тому в подальшому ми будемо аналізувати спектри зразків, пасивованих HF.

Обробка парами HF імпантованих і відпалених зразків приводить до суттєвого (3-4 рази) підвищення інтенсивності випромінювання в усій спектральній області ФЛ (крива 2 порівняно з кривою 1). Однак для імпантованих зразків це підвищення інтенсивності дещо менше, ніж для контрольних неімпантованих, оскільки значна домішка вуглецю (концентрація  $2,5 \cdot 10^{19}$  см<sup>-3</sup> при дозі  $2,5 \cdot 10^{15}$  іон/см<sup>2</sup>) сповільнює процес селективного травлення оксидної матриці парами HF і, відповідно, процес пасивування центрів безвипромінювальної рекомбінації.

Смуга ФЛ імпантованого і пасивованого зразка (крива 2) охоплює майже всю видиму і ближню ІЧ область (420 - 800 нм), її напівширина зростає в два рази порівняно з контрольним зразком, до 253 нм. В області 640 нм на кривій 2 помітно плече, положення якого корелює з максимумом ФЛ контрольного зразка.

На рис. 2 показані аналогічні результати для

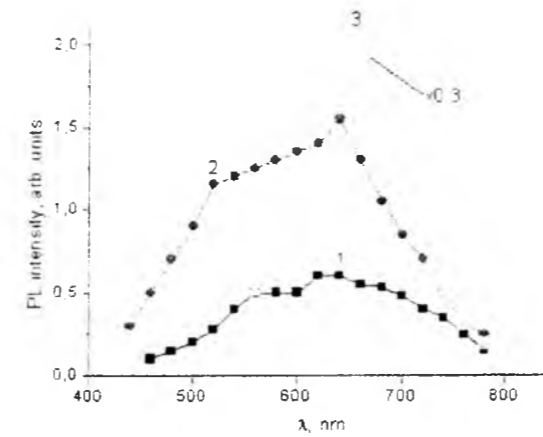


Рис. 2. Спектри ФЛ поруватих nc-Si/SiO<sub>x</sub> структур: крива 1 – зразок імпантований іонами C<sup>-</sup> (доза  $10^{16}$  іон/см<sup>2</sup>), потім відпалений при 975 °С (15 хв.), 2 – аналогічний зразок додатково оброблений після відпалу парами HF протягом 60 секунд, 3 - контрольний неімпантований зразок, відпалений та оброблений парами HF в тих же умовах (для зручності представлення на одному рисунку значення інтенсивності на кривій 3 помножені на 0,3).

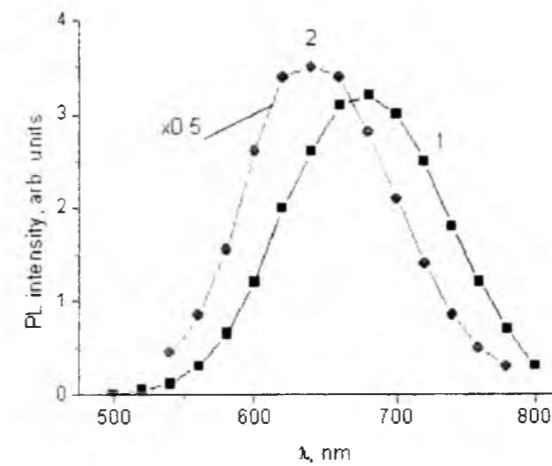


Рис. 3. Спектри ФЛ поруватих nc-Si/SiO<sub>x</sub> структур: крива 1 – зразок відпалений при 975 °С (15 хв.), потім імпантований іонами C<sup>-</sup> (доза  $10^{16}$  іон/см<sup>2</sup>) та оброблений парами HF протягом 130 секунд, 2 - контрольний зразок, аналогічний кривій 3 на рис. 1 і 2 (для зручності представлення на одному рисунку значення інтенсивності на кривій 2 помножені на 0,5).

зразка імпантованого іонами C<sup>-</sup> з дозою  $10^{16}$  іон/см<sup>2</sup>: крива 1 – після відпалу, 2 – відпал і обробка в парах HF на протязі 60 сек., 3 – контрольний неімпантований зразок як і на рис.1. Видно, що спектр ФЛ імпантованого зразка також суттєво розширений у видиму область (напівширина кривої 2 – 246 нм), причому помітні дві основні складові – довгохвильова смуга, максимум якої практично співпадає з максимумом ФЛ контрольного зразка, та більш короткохвильове крило з плечем в області

520 – 570 нм. Відносна інтенсивність ФЛ пасивованого зразка (крива 2) порівняно з контрольним (крива 3) і неімпантованим (крива 1) на рис. 2 дещо нижча, ніж на рис. 1. Це пов'язано з чотирикратним збільшенням концентрації імпантованого вуглецю і, відповідно, сповільненням селективного травлення оксидної матриці в парах HF і пасивації центрів безвипромінювальної рекомбінації (при однаковій тривалості процесу травлення).

На рис. 3 показані спектри ФЛ зразка, імпантованого іонами C<sup>-</sup> після відпалу (доза  $10^{16}$  іон/см<sup>2</sup>) з наступною обробкою в парах HF протягом 130 сек. (крива 1) та ФЛ контрольного зразка (аналогічно кривій 3 на рис. 1 і 2. Видно, що внаслідок імпантації після відпалу форма і напівширина смуги ФЛ практично не змінюється, лише суттєво сповільнюється швидкість селективного травлення і пасивації в парах HF та внаслідок цього спостерігається менша інтенсивність та довгохвильовий зсув максимуму ФЛ (до 682 нм), порівняно з контрольним зразком.

На рис. 4 показані аналогічні спектри для зразка імпантованого іонами C<sup>-</sup> після відпалу з тією ж дозою, потім повторно відпаленого у тих же умовах і обробленого в парах HF протягом 7 хв. (крива 1), та контрольного зразка (крива 2). Для зразка (1) швидкість селективного травлення ще менша, ніж зразка (1) на рис. 3, тому інтенсивність ФЛ навіть пасивованого протягом 7 хв. зразка достатньо низька, порівняно з контрольним. Проте в спектрі ФЛ з'являється короткохвильове крило і смуга ФЛ розширюється у видиму область. Це розширення менш помітне, ніж у зразках, імпантованих безпосередньо після осадження (рис. 1 і 2), проте воно свідчить, що і в структурах, імпантованих

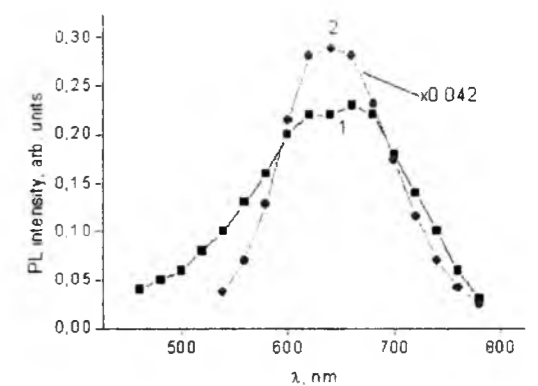


Рис. 4. Спектри ФЛ поруватих nc-Si/SiO<sub>x</sub> структур: крива 1 – зразок відпалений при 975 °С (15 хв.), потім імпантований іонами C<sup>-</sup> (доза  $10^{16}$  іон/см<sup>2</sup>), повторно відпалений при тих же умовах та оброблений парами HF протягом 7 хв., 2 - контрольний зразок, аналогічний кривій 3 на рис. 1 і 2 (для зручності представлення на одному рисунку значення інтенсивності на кривій 3 помножені на 0,042).



після відпаду. можливо утворення центрів випромінювальної рекомбінації видимого діапазону спектру, якщо їх повторно відпалити при тій же температурі. Однак їх концентрація значно менша, ніж у зразках, імплантованих безпосередньо після осадження SiO<sub>x</sub>.

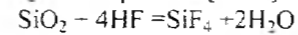
Таким чином, внаслідок трьох послідовних технологічних обробок поруватих плівок SiO<sub>x</sub> – імплантації іонів вуглецю, відпаду у вакуумі та селективного травлення в парах HF, формується тонкошарова світловипромінююча структура спектр ФЛ якої охоплює майже всю видиму та ближню ІЧ область спектру. Цей спектр включає дві основні складові з максимумами в області 520 - 570 нм та 620 – 680 нм.

Світловипромінювальні властивості nc-Si/SiO<sub>x</sub> структур (суцільних плівок), легованих вуглецем, досліджувались в низці робіт [14 - 17]. З використанням методів КРС та ЕПР-спектроскопії було показано, що широка смуга ФЛ з максимумом 575 нм, яка спостерігається в таких структурах, відповідає формуванню вуглецевих кластерів [15]. Більш короткохвильове випромінювання з максимумом 530 - 545 нм пов'язувалося з формуванням сходинкоподібних кремній-вміщуючих структурних утворень типу кремнійорганічних сполук [17]. Однак такі структурні утворення стабільні лише до температур відпаду 800 °С [17], при більш високих температурах формуються вуглецеві преципітати, або ж SiC нанокластери, максимум ФЛ яких в області 450 нм. Тому логічно пояснити спостережуване нами розширення спектрів ФЛ поруватих nc-Si/SiO<sub>x</sub> структур, імплантованих іонами C<sup>+</sup>, у видиму область спектру формуванням вуглецевих преципітатів та SiC нанокластерів при високотемпературному відпалі. Потрібно відмітити, що поява короткохвильового крила смуги ФЛ в імплантованих зразках спостерігається лише після високотемпературного відпаду – після імплантації без відпаду короткохвильового випромінювання помітної інтенсивності не спостерігається.

Довгохвильова смуга ФЛ, як показано в наших попередніх роботах [8-10], пов'язана з наночастками кремнію, які сформовані в колонах SiO<sub>x</sub> внаслідок високотемпературного відпаду поруватих структур у вакуумі. Дослідження ІЧ, КРС та ЕПР спектрів таких зразків показали, що Si наночастки мають аморфну, або ж двофазну структуру: кристалічне ядро – аморфна оболонка [9, 10].

Під час обробки відпалених поруватих nc-Si/SiO<sub>x</sub>

структур (в тому числі імплантованих) в парах фтористоводневої кислоти молекули HF легко проникають в порувату плівку. Потім з поверхонь структурних колон починається селективне розчинення SiO<sub>2</sub> згідно реакції [9, 18]:



Чотирихфтористий кремній (SiF<sub>4</sub>) як газоподібна речовина видаляється через пори структури, а обірвані зв'язки кремнію на поверхні nc-Si (які є центрами безвипромінювальної рекомбінації) пасивуються за рахунок утворення зв'язків Si-O, Si-H, F-Si-O чи F-Si-H [9]. Внаслідок цього інтенсивність ФЛ суттєво зростає, спостерігається також короткохвильовий зсув максимуму внаслідок зменшення розмірів nc-Si [18]. Присутність значної концентрації вуглецю сповільнює процес розчинення оксиду та пасивації обірваних зв'язків, але сприяє розширенню спектра ФЛ у видиму область спектру.

## Висновки

Встановлено, що внаслідок трьох послідовних технологічних обробок поруватих плівок SiO<sub>x</sub> – імплантації іонів вуглецю, відпаду у вакуумі та селективного травлення в парах HF формується тонкошарова світловипромінююча структура спектр ФЛ якої охоплює майже всю видиму та ближню ІЧ область спектру. Цей спектр включає дві основні складові з максимумами в області 520 - 570 та 620 - 680 нм. Довгохвильова смуга ФЛ пов'язана з наночастками кремнію, які сформовані в колонах SiO<sub>x</sub> внаслідок високотемпературного відпаду. Випромінювання в видимій області спектру зумовлене люмінесценцією вуглецевих преципітатів та SiC нанокластерів, які теж формуються при високотемпературному відпалі плівок SiO<sub>x</sub>, імплантованих іонами C<sup>+</sup>. Обробка таких структур у парах HF призводить до значного зростання інтенсивності ФЛ (до двох порядків) внаслідок пасивації центрів безвипромінювальної рекомбінації.

Для отримання більш інтенсивної ФЛ в області високої чутливості кремнійових фотоелектричних елементів (у видимій та ближній ІЧ ділянках спектру) планується проведення додаткових досліджень з метою оптимізації режимів технологічних обробок (доза імплантації вуглецю, температури та часу відпалів, тощо).

- [7] В.А. Данько, І.З. Индутный, І.Ю. Майданчук, В.І. Минько, П.Є. Шепелявий. Оптоэлектроника и полупроводниковая техника 39, 65 (2004).
- [8] И.З. Индутный, Е.В. Михайловская, П.Е. Шепелявий, В.А. Данько. ФТП 44(2), 218 (2010).
- [9] В.А. Данько, С.О. Злобин, І.З. Индутный, І.П. Лісовський, В.Г. Литовченко, К.В. Михайловська, П.Є. Шепелявий, УФЖ 55(9), 1042 (2010).
- [10] V.A. Dan'ko, V. Ya. Bratus', I.Z. Indutnyi, I.P. Lisovskyu, S.O. Zlobin, K.V. Michailovska, P.E. Shepeliavyi. Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics 13(4), 413 (2010).
- [11] Y. Kanemitsu. Journal of Luminescence 100, 209 (2002).
- [12] Б.Н. Романюк, В.П. Мельник, В.Г. Попов, И.М. Хацевич, А.С. Оберемок. ФТП 44(4), 533 (2010).
- [13] A. Romanyuk, V. Melnik, Ya. Olikh, J. Biskupck, U. Kaiser, M. Feneberg, K. Thonke, P. Oelhafen. Journal of Luminescence 130, 87 (2010).
- [14] Э.Б. Каганович, И.П. Лисовский, Э.Г. Манойлов и др. ФТП 40(4), 449 (2006).
- [15] М.Я. Валах, В.О. Юхимчук, В.Я. Братусь та ін..УФЖ 46(10), 1065 (2001).
- [16] A. Perez-Rodriguez, O. Gonzalez-Varona, B. Garrido, et al., J. Appl. Phys 94(1), 254 (2003).
- [17] Б.М. Романюк, В.Г.Попов, В.П. Мельник, Д.В. Гамов, В.О. Юхимчук, О.С. Оберемок, А.А. Григор'єв, І.М. Хацевич, Г.В. Калістий. Оптоэлектроника и полупроводниковая техника 42, 96 (2007).
- [18] В.А. Данько, І.З. Индутный, К.В. Михайловська, П.Є. Шепелявий. Оптоэлектроника и полупроводниковая техника 45, 83 (2010).

V.G. Lytovchenko, V.P. Melnyk, V.G. Popov, G.V. Fedulov, V.A. Danko, I.Z. Indutnyi, K.V. Mykhaylovskaya, P.E. Shepelyavyi

## Photoluminescence nc-Si/SiO<sub>x</sub> Porous Structures Implanted Carbon Ions

*I. Lashkoryov Institute of Semiconductors Physics NAS of Ukraine, Kyiv, Ukraine.*

The influence of carbon ions implantation on photoluminescence (PL) of porous nc-Si/SiO<sub>x</sub> layers with columnar structure, formed by vacuum glance angle deposition and subsequent high temperature annealing of SiO<sub>x</sub> films. The PL spectra of the implanted structures covers almost the entire visible and near-infrared region, and includes two main components with maxima in the area 520-570 and 620-680 nm. Long wavelength PL band associated with silicon nanoparticles and radiation in the visible region of the spectrum can be caused by luminescence of carbon precipitates and SiC nanoclusters. As a result of the selective etching of these structures in HF vapor the intensity of PL throughout the spectral range increases significantly (up to two orders of magnitude) due to passivation of nonradiative recombination centers.

- [1] M. Molinary, H. Rinnert, H. Vergnat. Appl. Phys. Lett. 82(22), 3877 (2003).
- [2] В.Я. Братусь, В.А. Юхимчук, Л.И. Бережинский и др., ФТП 35(7), 854 (2001).
- [3] J. Heitmann, F. Müller, M. Zacharias, U. Gösele, Adv. Mater. 17, 795 (2005).
- [4] K.Sato, N.Kishimoto, K.J. Hirakuri, Appl. Phys. 102,104305 (2007).
- [5] D. Gamov, I. Khatsevych, V. Lytovchenko, V. Melnik, O. Oberemok, V. Popov, B. Romanyuk, V. Yukhimchuk, Український фізичний журнал 54(4), 413 (2009).
- [6] I.Z. Indutnyy, I.Yu. Maidanchuk, V.I. Min'ko, P.E. Shepeliavyi, V.A. Dan'ko. Journal of Optoelectronics and Advanced Materials 7(3), 1231 (2005).

УДК 621.315.592

ISSN 1729-4428

Д.М. Фреїк<sup>1</sup>, Г.Д. Матеїк<sup>2</sup>, Я.С. Яворський<sup>1</sup>, Г.М. Шімко<sup>2</sup>

## Структура, оптичні та термоелектричні властивості парофазних конденсатів PbTe:Sb/(0001) слюда

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

<sup>2</sup>Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу, вул. Карпатська, 15,  
Івано-Франківськ, 76001, Україна

<sup>3</sup>Інститут фізики імені Б.І. Степанова НАНБ Білорусі,

220072, Мінськ, проспект Незалежності, 68, Білорусь, E-mail: ivakin@ifanbel.bas-net.by

Проведено дослідження парофазних тонкоплівкових структур PbTe:Sb, отриманих у відкритому вакуумі на свіжих сколах (0001) слюди-мусковіт марки СТА. Методами атомно-силової мікроскопії (АСМ) встановлено, що зародження парофазних конденсатів здійснюється за механізмом Фольмера-Вебера із реалізацією синергетичних процесів пов'язаних із стадіями нуклеації острівців, їх агрегування та коалесценції, а сформовані нанокристаліти являють собою тригональні піраміди із гранями {100} і основою {111}, паралельною до поверхні підкладки. Показано, що інфрачервоні (ІЧ) спектри "поглинання-відбивання" конденсатів PbTe:Sb/(0001) слюда товщиною (0,27-2,43) мкм містять відбивання слюди, а також смуги інтенсивної інтерференції, а оптична ширина забороненої зони для вмісту 0,25 ат % Sb складає  $E_{g,300K}=(0,11-0,13)$  еВ, що у чотири рази менше у порівнянні з нелегованим матеріалом ( $E_{g,300K}=0,32$  еВ). Стабільний n-тип провідності і високу концентрацію електронів ( $10^{19}-10^{20}$ )  $см^{-3}$  у легованих конденсатах пояснено домінуванням заміщення йонами  $Sb^{3+}$  плюмбуму  $Pb^{2+}$  у катіонній підгратці основної матриці ( $Sb^{3+} \rightarrow Sb^{1+}_{Pb}$ ) які є ефективними донорами.

**Ключові слова:** тонкі плівки, плюмбум телурид, процеси структуроутворення, оптичні властивості, термоелектрика.

Стаття поступила до редакції 21.09.2013; прийнята до друку 15.12.2013.

### Вступ

Плюмбум телурид PbTe – ефективний термоелектричний матеріал для середньотемпературної області (500-750) К [1-3]. Отримання тонкоплівкового матеріалу у значній мірі розширює межі практичного застосування. Але ще зараз залишається до кінця нерозв'язаною проблема стабільності в часі термоелектричних параметрів. Так, зокрема, при контакті з киснем на поверхні конденсату швидко утворюється шар р-типу провідності, і як показали попередні роботи [4-6], отримати стабільний в часі матеріал n-типу на основі чистого плюмбум телуриду не вдається. Розв'язання цього питання на нашу думку можливе шляхом легування основної матриці.

У даній роботі досліджено особливості структурних характеристик та електричних властивостей тонких плівок PbTe:Sb, осаджених у відкритому вакуумі на свіжі сколи (0001) слюди-мусковіт.

### І. Методика експерименту

Плівки для дослідження отримували осадженням пари у вакуумі на свіжі сколи (0001) слюди-мусковіт із наперед синтезованого плюмбум телуриду легованого сурмою. Температура випарника під час осадження складала  $T_B=970$  К, а температура підкладок  $T_P=470$  К. Товщину плівок задавали часом осадження в межах (30-150) с та вимірювали за допомогою мікроінтерферометра МІИ-4 (табл. 1).

Отримані зразки досліджувалися методами атомно-силової мікроскопії (АСМ) Nanoscope 3a Dimension 3000 (Digital Instruments USA) у режимі періодичного контакту. Вимірювання проведені в центральній частині зразків з використанням серійних кремнієвих зондів NSG-11 із номінальним радіусом закруглення вістря до 10 нм (NTOMDT, Росія). За результатами АСМ досліджень крім морфології поверхні та профілограм у програмі WSxM 4.0 Developer 10.4 визначені розміри нанокристалів у латеральному напрямку, їх висоту та шорсткість поверхні.

Вимірювання електричних параметрів плівок проводилося на повітрі при кімнатних температурах у постійних магнітних полях. Вимірюваний зразок мав чотири холлівські і два струмові контакти. В якості омичних контактів використовувалися шівки срібла. Струм через зразки складав  $\approx 1$  мА. Магнітне поле було напрямлене перпендикулярно до поверхні плівок при індукції 1,5 Тл.

Інфрачервоні спектри реєструвалися ІЧ-Фур'є спектрометром Nexus (Thermo Nicolet, США) з приставкою для дзеркального відбивання під кутом 20 градусів в діапазоні (225-6000)  $см^{-1}$ , з роздільною здатністю 2  $см^{-1}$  при числі сканувань 128. Оскільки плівки нанесені на підкладки, зумовлюють Френслевську інтерференцію, одержані спектри назвали спектрами "відбивання-поглинання".

### II. Результати досліджень та їх обговорення

Технологічні фактори отримання парофазних конденсатів, їх структурні параметри та основні термоелектричні властивості представлені у таблицях 1, 2 та рис. 1-3, а оптичні характеристики на рис. 4, 5 відповідно.

**2.1. Структура плівок.** За результатами АСМ-досліджень крім морфології поверхні та її профілограм (рис. 1, 2) визначено розміри

нанокристалів, шорсткість та інші характеристики отриманих конденсатів (табл. 1).

Важливими факторами, що визначають морфологію наноструктур є температура  $T_P$  та час  $\tau$  осадження. Так, зокрема, із підвищенням температури осадження від  $T_P=420$  К до  $T_P=520$  К має місце суттєве збільшення латеральних розмірів наноутворень від  $\sim 50$  нм (рис. 1, 1 - а) до  $\sim 200$  нм (рис. 1, 1 - б) відповідно. Зауважимо, що якщо у першому випадку чітко формуються окремі наноструктури (рис. 1, 1 - а), то у другому – має місце їх зрощення і утворення згладжених конгломератів (рис. 1, 1 - б).

При цьому середня шорсткість поверхні значно зменшується: від 1,56 нм до 0,16 нм відповідно (рис. 3, в – крива 1). Останнє зумовлено зменшенням різниці у висотах наноструктур від  $\sim 30$  нм при  $T_P=420$  К до  $\sim 15$  нм при  $T_P=520$  К, що помітно із співставлення профілограм (рис. 1, 1) відповідно. Тобто має місце згладження вершин наноструктур (рис. 1, 1 – б).

Що стосується часу осадження  $\tau$ , то він більш динамічно впливає на характер формування як морфології окремих наноутворень, так і самого рельєфу поверхні (рис. 2). У досліджуваному часовому проміжку чітко проявляється три інтервали, що відповідають часу до 15 с ( $\tau_1$ );  $\tau_2 = (15-60)$  с і  $\tau_3 = (60-300)$  с. Якщо на початкових етапах осадження ( $\tau_1$ ) формуються окремі наноутворення стовпчастої форми висотою від  $\sim 24$  нм до  $\sim 53$  нм і

Таблиця 1

Основні технологічні фактори та морфологічні параметри наноструктур PbTe:Sb, осаджених на свіжі сколи (0001) слюди-мусковіт

№ зразка	Температура підкладки $T_P$ , К	Час осадження $\tau$ , с	Розміри нанокристалів в структурі				
			Середнє значення висоти $h_c$ , нм	Максимальне значення висоти $h_{max}$ , нм	Середнє значення латеральних розмірів $D_c$ , нм	Максимальне значення латеральних розмірів $D_{max}$ , нм	Середня шорсткість $R_a$ , нм
26	470	15	24	53	65	106	1,87
27	470	30	33	50	48	86	1,70
28	470	40	18	37	39	70	1,96
29	470	50	17	49	37	68	2,00
30	470	60	8	19	23	44	1,00
31	470	90	37	72	78	122	2,05
33	470	180	56	98	68	136	3,70
34	470	240	71	143	102	178	2,50
35	470	300	86	159	139	220	2,30
36	420	15	6	13	24	42	0,94
37	470	15	5	11	20	34	0,55
38	520	15	3	8	23	38	0,47
39	420	60	20	31	24	36	1,56
40	470	60	13	23	39	80	1,16
41	520	60	13	17	180	205	0,16

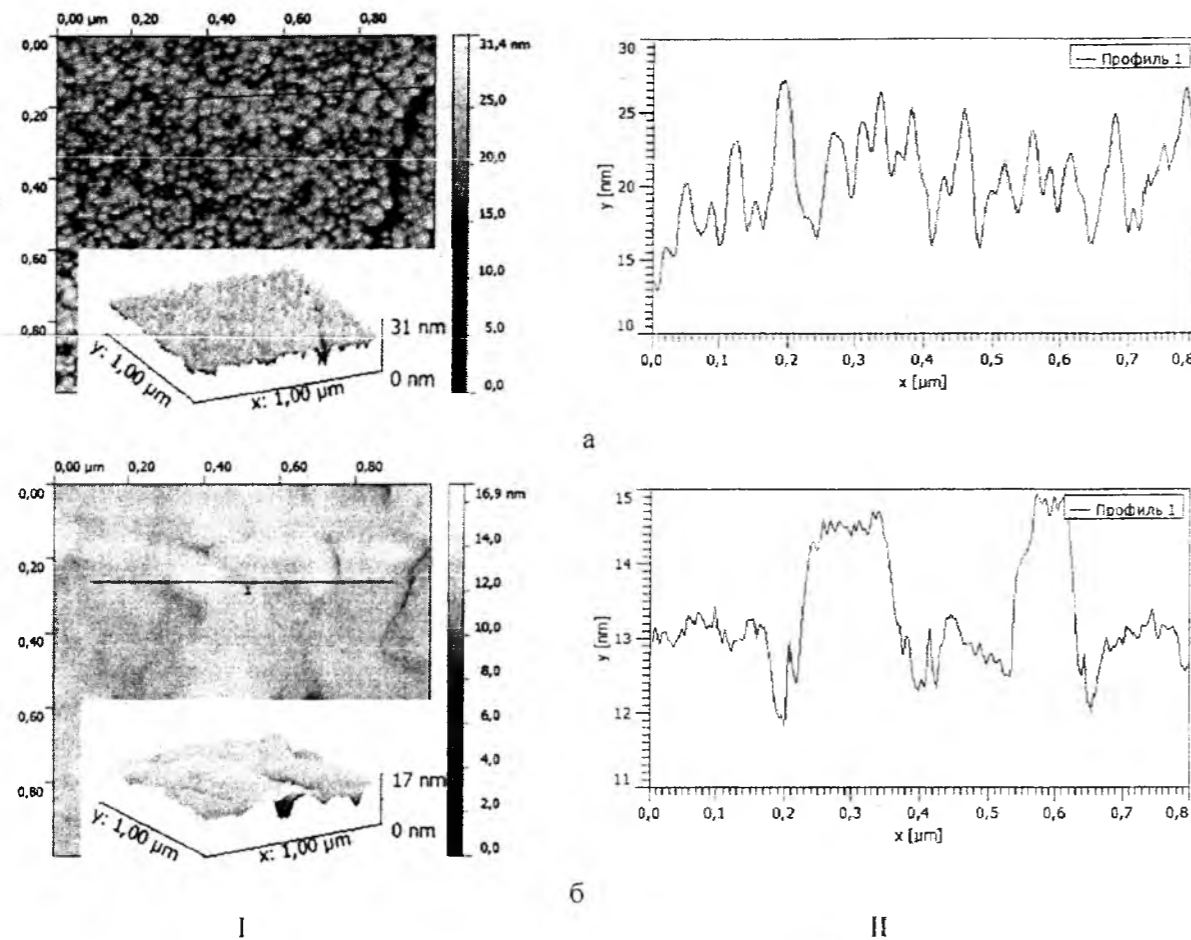


Рис. 1. 3D і 2D АСМ-зображення (I) та профілограми (II) конденсатів PbTe:Sb, отриманих на підкладках із сколів (0001) слюди при температурі осадження  $T_{пл}$ , К: 420(№39)-а; 450(№41)-б;  $\tau = 60$  с,  $T_B = 970$  К.

латеральними розмірами (65-106) нм (рис. 2 - а; табл. 1), то при подальшому осадженні пари ( $\tau_2$ ) густина наночасток зростає, а їх розміри зменшуються (рис. 2. I – б). У третьому часовому інтервалі осадження ( $\tau_3$ ) має місце формування окремих обмежених пірамідальних структур значних розмірів: висота до  $\sim 159$  нм; латеральні розміри до  $\sim 220$  нм (рис. 2 – в; табл. 1) наноутворень і знаходиться в межах (1.81-3.70) нм із тенденцією її збільшення при зростанні величини наноструктур (рис. 3 - а; табл. 1).

Тепер відносно інших характеристик отриманих наноструктур: середня шорсткість поверхні конденсату адекватно змінюється із розмірами (табл. 1).

Кінетика і механізм утворення самоорганізованих структур – складний багатостадійний процес [7]. Можна стверджувати, що їх формування є наслідком самочинної адсорбції і випаровування часток адсорбату за контакту парової фази з поверхнею твердотілого субстрату. Важливою є стадія утворення двовимірних кластерів, їх зародження або нуклеація. Вона пов'язана із певною міграцією адатомів (незакріплені атоми) і їх коалесценцією. При реалізації пошарової гомоепітаксії за механізмом Франка-Ван-дер-Мерве утворені двовимірні кластери розростаються і зливаючись між собою утворюють суцільний моношар. Гетероепітаксія за механізмом Фольмера-Вебера пов'язана із утворенням зразу

трьохвимірних окремих зародків наноструктури на поверхні підкладки. Проміжним, між відзначеними вище двома, є механізм зародження Странскі-Крастанова, який передбачає на початкових етапах осадження утворення так званого, змочуючого шару з подальшим ростом пірамідальних наноструктур за рахунок зняття пружних деформацій [8].

У нашому випадку PbTe:Sb/(0001) слюда-мусковіт за всіх технологічних умов зародження наноструктур реалізується за механізмом Фольмера-Вебера, що підтверджується результатами АСМ-зображень (рис. 1. 2). При цьому, у більшості випадків, формуються стовпчасті пірамідальні структури, розміри і структурні форми яких визначаються температурою і часом осадження (рис. 1, 2). За низьких ступенів покриття (на початкових стадіях осадження пари) має місце зародження (нуклеація) нової фази значних розмірів (рис. 1. I – а). Із збільшенням часу осадження процес нуклеації є головним джерелом збільшення ступеня покриття поверхні субстрату. Тут з'являються нові зародки і ступінь покриття збільшується, що веде до деякого зменшення розмірів окремих наночасток (рис. 2. I – б). У режимі агрегування нуклеація нових острівців припиняється, а адсорбовані на поверхні молекули будуть брати участь у рості вже сформованих структур. У режимі коалесценції (рис. 2, I – в) можна спостерігати злиття і внаслідок цього – зменшення щільності наноутворень: остаточно

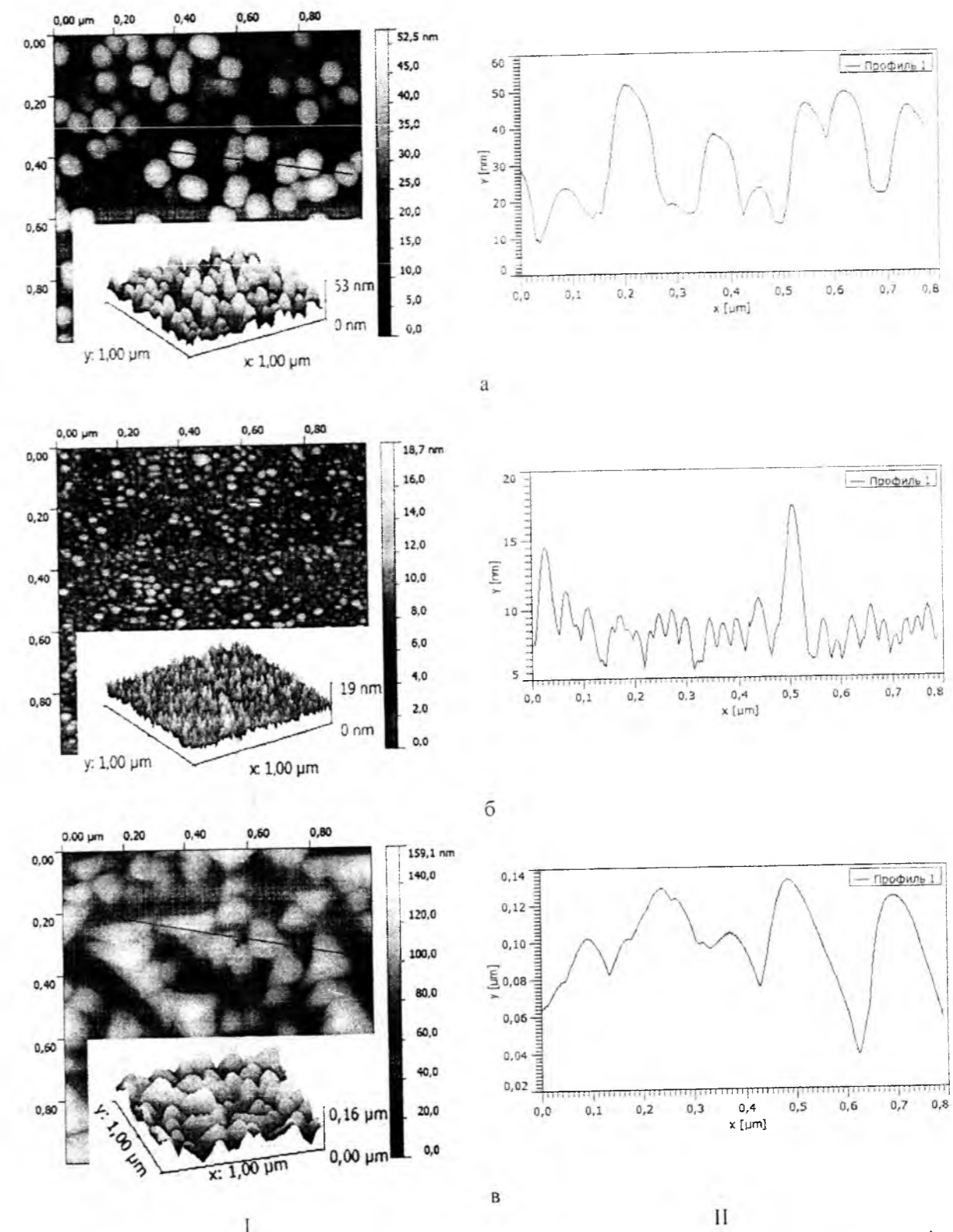


Рис. 2. 3D і 2D АСМ-зображення (I) та профілограми (II) структур PbTe:Sb, отриманих на підкладках із сколів (0001) слюди при різному часі осадження  $\tau$ , с: 15с (№26)-а; 60с (№30)-б; 300с (№35)-в;  $T_B = 970$  К,  $T_{пл} = 420$  К.

наноструктури стикаються і утворюється суцільний конденсат. У ряді випадків окремі нанокристаліти мають класичну пірамідальну форму із бічними гранями {100} і основою {111} із терасами росту. Відзначений орієнтаційний характер наноструктур PbTe:Sb/(0001) слюда-мусковіт підтверджується

гістограмами розподілу нахилів кутів. Така форма нанокристалів відповідає мінімальній вільній поверхневій енергії, яка є характерною для кристалів із структурою типу NaCl. Зауважимо, що якщо стадія нуклеації зародків структури відповідає мала шорсткість поверхні (1-2.5) нм, то для стадії

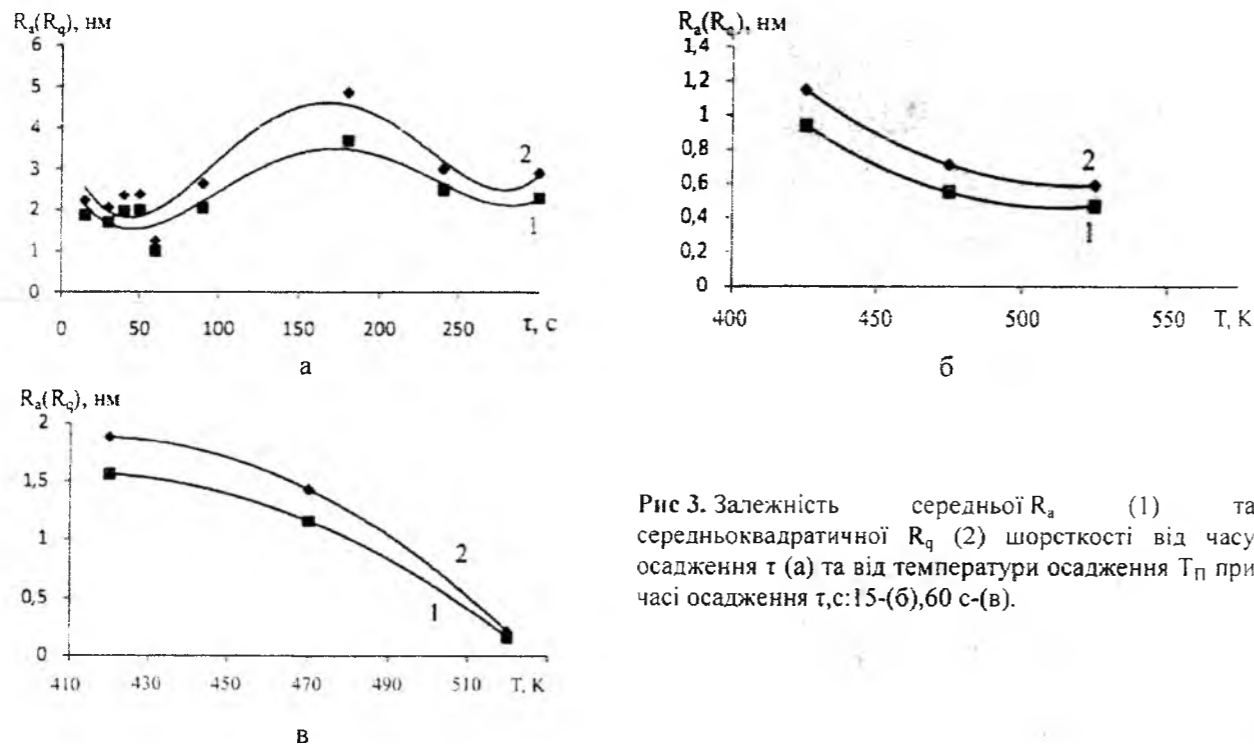


Рис 3. Залежність середньої  $R_a$  (1) та середньоквадратичної  $R_q$  (2) шорсткості від часу осадження  $t$  (а) та від температури осадження  $T_p$  при часі осадження  $t, c: 15$ -(б),  $60$  с-(в).

агрегування вона зростає (3-4,5) нм і набуває максимальних значень (рис. 3-а). Для сформованого суцільного конденсату, що характерно для пізніх стадій осадження, шорсткість знову зменшується (рис. 3-а). Відзначені особливості характерні для наноструктур при значних часах їх осадження.

**2.2 Спектральні оптичні властивості.** На рис. 4, а наведено загальний вид спектрів для зразків PbTe, легованого сурмою у всьому досліджуваному діапазоні частот. Як видно з рис. 4, а, аналіз отриманих даних утруднений наявністю в спектрах інтенсивних інтерференційних смуг. Розглянемо докладніше дані спектри в діапазоні  $(225-1500) \text{ cm}^{-1}$  (рис. 4, б). Видно, що для конденсату найменшої товщини  $d = 0.27 \text{ мкм}$  крім сигналу безпосередньо від нього у спектрі також спостерігаються інтенсивні лінії дзеркального відбивання слюди з  $\nu \approx 1030 \text{ cm}^{-1}$ , що відповідають коливанням зумовленим зв'язком між Si-O. При цьому з ростом товщини плівки, інтенсивність цієї лінії слюди падає і при  $d = 0.88 \text{ мкм}$  вона спостерігається у вигляді слабого плеча (рис. 4, в). Таким чином, оцінка оптичних параметрів плівок PbTe:Sb на слюдяних підкладках, товщиною менше  $d = 0.88 \text{ мкм}$  утруднена наявністю в ІЧ- спектрах ліній відбивання слюди, а також інтенсивної інтерференції.

Вимірявши спектр поглинання (або в нашому випадку спектр "поглинання - відбивання") можна визначити ширину забороненої зони  $E_g$  напівпровідника, використавши відому методику [9]. Якщо вершина валентної зони і дно зони провідності розташовані в одній і тій же точці k-простору, то електромагнітне випромінювання може викликати прямі міжзонного переходи електронів, що

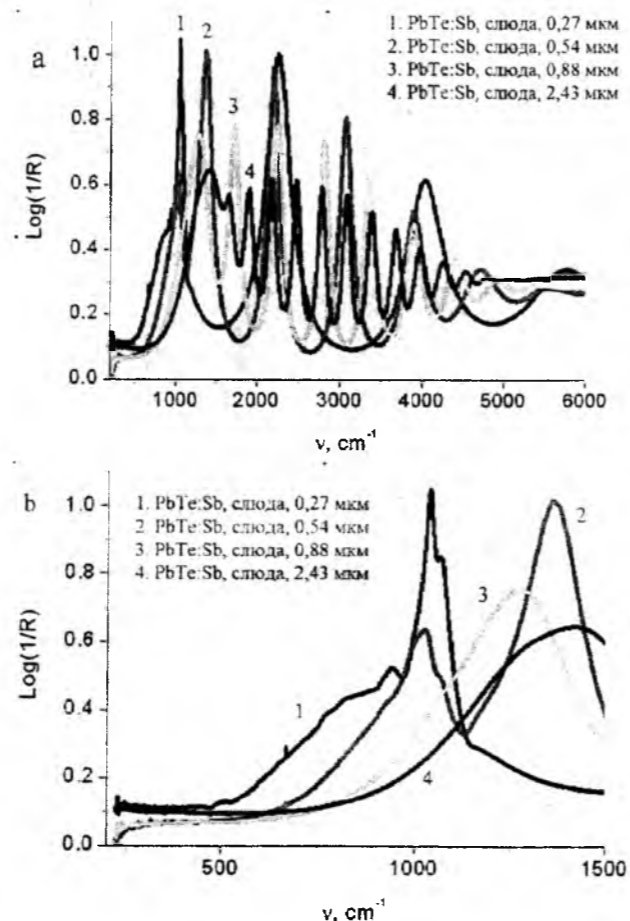


Рис 4. ІЧ спектри "відбивання-поглинання" плівок PbTe: Sb на підкладках із свіжих сколів (0001) слюди-мусковіт у діапазонах  $(225-6000) \text{ cm}^{-1}$  (а) і  $(225-1500) \text{ cm}^{-1}$  (б) із вмістом 0,25 ат. % Sb.

відбуваються з поглинанням фотона майже без зміни квазіімпульса електрона. Якщо при цьому матричний елемент оператора імпульсу за хвиловими функціями, які відповідають краям електронної та діркової зон, відмінний від нуля (дозволені переходи), то залежність коефіцієнта поглинання  $\alpha$  від енергії кванта поблизу краю зони виражатися формулою:

$$\alpha \sim \sqrt{h\nu - E_g} \quad (1)$$

Відкладаючи по осі ординат  $\alpha^2$  і по осі абсцис  $h\nu$ , отримаємо прямі лінії при значеннях коефіцієнта поглинання вище  $3000 \text{ cm}^{-1}$ , що відсікають на осі абсцис відрізки, рівні ширині забороненої зони (рис.5).

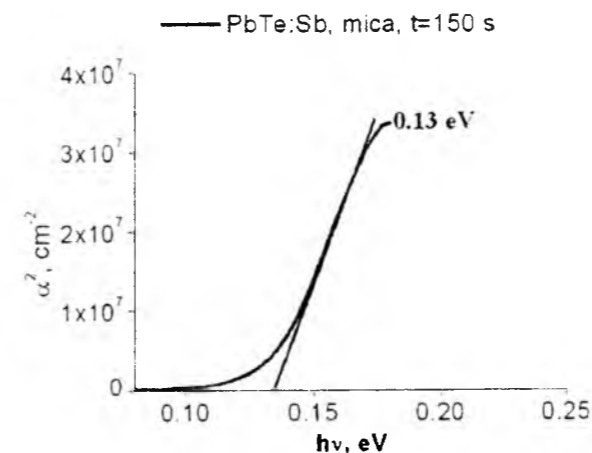


Рис. 5. Залежність квадрата коефіцієнта поглинання  $\alpha^2$  від енергії падаючого випромінювання  $h\nu$  для плівок PbTe:Sb/(0001) слюди товщиною  $d = 2.43 \text{ мкм}$  із вмістом 0,25 ат. % Sb.

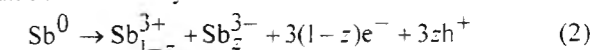
Зауважимо, що отримані значення ширини забороненої зони для конденсатів PbTe:Sb/(0001) слюди у діапазоні товщин  $d = (0.7-2.43) \text{ мкм}$

відрізняються мало і знаходяться в діапазоні  $(0,11-0,13) \text{ eV}$ .

Дослідження ІЧ-спектрів "поглинання - відбивання" плівок PbTe:Sb(0001) слюди мусковіт дозволяє зробити висновок про вплив легування елементами V групи на напівпровідникові властивості плюмбум телуриду. Зауважимо, що отримані значення ширини забороненої зони досліджуваних матеріалів у 2-3 рази менші, ніж значення  $E_g$  нелегованого плюмбум телуриду  $(0,32 \text{ eV})$ .

**2.3. Термоелектричні властивості.** Основні термоелектричні властивості парофазних конденсатів PbTe:Sb на свіжих сколах (0001) слюди-мусковіт, отриманих за різних технологічних факторів (табл. 1) наведено у таблиці 2. Аналіз цих результатів однозначно вказує на донорну легуючу дію атомів стибію, які формують матеріал n-типу провідності із достатньо високою концентрацією носіїв струму  $(10^{18}-10^{20}) \text{ cm}^{-3}$ .

Така поведінка концентрації електронів пов'язана із характером дефектної підсистеми кристалічної структури відом точкових дефектів та їх зарядовим станом [10]. Той факт, що стибій може займати як позиції плюмбуму, так і позиції телуру в кристалічній структурі PbTe, можна описати диспропорціонуванням його зарядового стану. Сتيبій, заміщуючи плюмбум у його підгратці, є донором. При цьому реалізується його йонізація із стану  $\text{Sb}^0(5s^25p^3)$  в стан  $\text{Sb}^{3+}(5s^25p^0) - 3e^-$ . Відносно підгратки  $\text{Pb}^{2+}$  домішка знаходиться у стані  $\text{Sb}_{\text{Pb}}^{1+}$ . У підгратці телуру стибій йонізується  $\text{Sb}^0(5s^25p^3) \rightarrow \text{Sb}^{3-}(5s^25p^0) + 3h^-$  і є акцептором, при цьому відносно підгратки  $\text{Te}^{2-}$  домішка знаходиться у стані  $\text{Sb}_{\text{Te}}^{1-}$ . Отже, диспропорціонування домішки запишеться наступним чином:



Таблиця 2

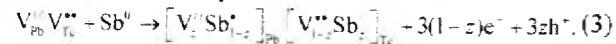
Термоелектричні параметри парофазних конденсатів PbTe:Sb на підкладки із свіжих сколів (0001) слюди-мусковіт при технологічних факторах згідно таблиці 1.

№ зразка	$\sigma, \text{ Ом}^{-1}\text{cm}^{-1}$	$R_H, \text{ см}^3/\text{Кл}$	$n, \text{ cm}^{-3}$	$\mu, \text{ cm}^2/\text{Вс}$	S, мкВ/К	$S^2\sigma, \text{ мкВт}/\text{K}^2\text{см}$
26	244.5	0,03	$1,93 \cdot 10^{20}$	7,92	66,6	1,08
27	19	0,77	$8,07 \cdot 10^{18}$	14,7	195	0,73
28	187,6	0,33	$1,92 \cdot 10^{19}$	61,0	154	4,44
29	895,4	0,04	$1,48 \cdot 10^{20}$	37,9	154	21,22
30	70,9	0,25	$2,55 \cdot 10^{19}$	17,4	195	2,71
31	10	5,33	$1,17 \cdot 10^{18}$	53,3	158	0,25
33	21	0,18	$3,44 \cdot 10^{19}$	3,83	99,8	0,21
34	20	0,13	$4,85 \cdot 10^{19}$	2,61	125	0,32
35	15,7	0,41	$1,54 \cdot 10^{19}$	6,37	183	0,53
36	0,9	5,02	$1,25 \cdot 10^{18}$	4,72	279	0,07
37	0,7	40	$1,56 \cdot 10^{17}$	30,7	258	0,05
38	231,4	0,09	$7,02 \cdot 10^{19}$	20,6	87,4	1,77
39	0,8	77,9	$8,02 \cdot 10^{16}$	61,4	162	0,02
41	1,8	0,04	$1,48 \cdot 10^{20}$	0,07	49,9	0,01

Тут  $z$  – величина диспропорціонування зарядового стану  $Sb$ , яка визначає долю йонів у стані  $Sb^{3+}$ .

Співвідношення між концентраціями  $Sb^{3+}$  та  $Sb^{2+}$  і визначатиме донорну чи акцепторну дію легуючої домішки.

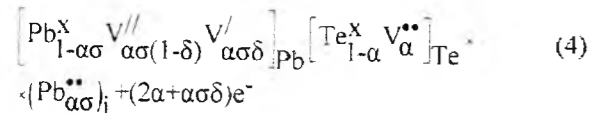
Кристалохімічний механізм легування з погляду кристалоквазіхімічного підходу, який ґрунтується на понятті антиструктури, легуючий кластер для домішки  $Sb$  за умови розміщення йонів стибію як у катіонній, так і аніонній підґратках буде представлено наступним чином:



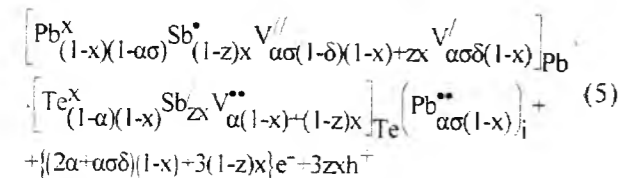
Тут  $V_{Pb}^{**}, V_{Te}^{**}$  – антиструктура  $PbTe$ ,  $V_{Pb}^{**}, V_{Te}^{**}$  –

вакансії  $Pb$  і  $Te$  відповідно,  $e^-$  – електрон,  $h^+$  – дірка, „ $+$ “, „ $-$ “, „ $x$ “ – негативний, позитивний та нейтральний заряди відповідно.

Кристалоквазіхімічна формула  $n$ - $PbTe$  зі складним спектром точкових дефектів у катіонній підґратці (одно- і двозарядні вакансії плюмбуму  $V_{Pb}^{\cdot}, V_{Pb}^{**}$ ), згідно [11], має вигляд:

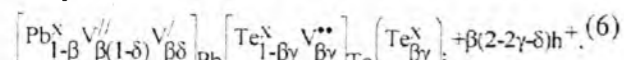


Її суперпозиція з легуючим кластером представить кристалоквазіхімічну формулу  $n$ - $PbTe:Sb$ :

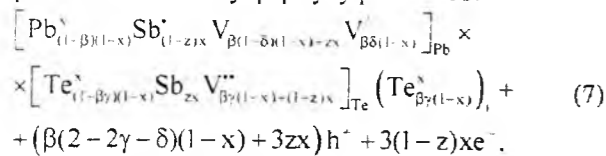


Тут  $x$  – атомна частка  $Sb$ ,  $\alpha$  – величина початкового відхилення від стехіометрії на боці  $Pb$ ,  $\delta$  – коефіцієнт диспропорціонування зарядового стану вакансій плюмбуму,  $\sigma$  – частка міжвузлових атомів плюмбуму.

Кристалоквазіхімічна формула  $p$ - $PbTe$  із врахуванням комплексу точкових дефектів у катіонній підґратці (одно- та двозаряджені вакансії  $Pb$ ) буде відповідно:



Суперпозиція кристалоквазіхімічної формули  $p$ - $PbTe$  (6) і легуючого кластера (3) являє собою кристалоквазіхімічну формулу  $p$ - $PbTe:Sb$ :



де  $x$  – атомна частка домішки ( $Sb$ ),  $\beta$  – величина часткового відхилення від стехіометрії на стороні  $Te$ ,  $\delta$  – коефіцієнт диспропорції заряджених станів катіонних вакансій,  $\gamma$  – частка між вузлового телуру,

$Te_i^x$  – міжвузловий телур,  $Pb_{Pb}^x, Te_{Te}^x$  – атоми винцю та телуру у вузлах ґратки.

Запропонований механізм легування, а також отримані кристалоквазіхімічні формули дають можливість знайти аналітичні залежності як концентрації окремих точкових дефектів, так і носіїв струму від величини відхилення від стехіометричного складу у базовій сполуці ( $\alpha$ ), значення диспропорціонування зарядового стану атомів стибію ( $z$ ) та її вмісту ( $x$ ) (рис. 6).

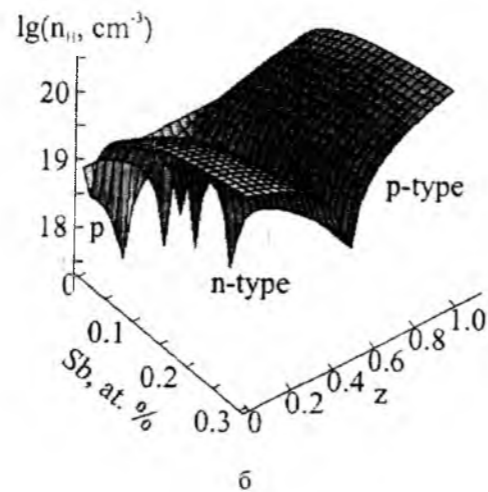
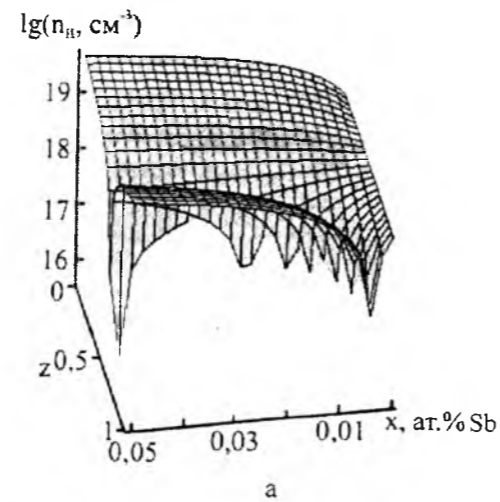


Рис. 6. Просторова діаграма залежності холлівської концентрації носіїв струму  $nH$   $n$ - $PbTe:Sb$  (а) та  $p$ - $PbTe:Sb$  (б) від вмісту  $Sb$  ( $x$ ) та величини диспропорціонування її зарядового стану ( $z$ ).

З розрахунку холлівської концентрації видно, що при значенні  $z < 0,5$  домішка чинить донорну дію ( $[Sb_{Pb}^{2+}] > [Sb_{Te}^{1+}]$ ), а при переважанні йонів стибію в позиціях телуру ( $z > 0,5$ ) – акцепторну. У нашому випадку реалізується стан із чітко вираженою донорною дією стибію, який забезпечує стабільний  $n$ -тип провідності конденсату  $PbTe:Sb$  із високою концентрацією носіїв ( $10^{19}$ - $10^{20}$ )  $cm^{-3}$ .

## Висновки

1. Встановлено механізми росту та процеси формування парофазних тонко плівкових структур  $PbTe:Sb$  на свіжих сколах (0001) слюди-мусковіт.

2. Показано, що домінує механізм зародження Фольмера-Вебера за реалізації стадій нуклеації, агрегування та коалесценції нанокристалітів із орієнтацією тригранних пірамід з бічними площинами  $\{100\}$  та основою  $(111)$  паралельною до поверхні підкладки.

3. Досліджено інфрачервоні спектри “поглинання - відбивання” у діапазоні частот (250–6000)  $cm^{-1}$  та визначено ширину забороненої зони, яка складає  $E_g = (0.11-0.13)$   $eV$ , що значно менша ніж чистого  $PbTe$ .

4. Встановлено, що стабільний  $n$ -тип провідності і високу концентрацію електронів ( $10^{19}$ - $10^{20}$ )  $cm^{-3}$  у

конденсатах  $PbTe:Sb$  зумовлені заміщенням йонами  $Sb^{3+}$  плюмбуму  $Pb^{2+}$  у катіонній підґратці основної матриці ( $Sb^{3+} \rightarrow Sb^{2+}Pb$ ).

Робота виконана у рамках наукових проектів МОН України (державний реєстраційний номер 01134000185) та та ДФФД України (державний реєстраційний номер 0113U003689).

**Фреїк Д.М.** – заслужений діяч науки і техніки України, доктор хімічних наук, професор, директор Фізико-хімічного інституту, завідувач кафедри фізики і хімії твердого тіла;  
**Матеїк Г.Д.** – кандидат фізико-математичних наук, доцент;  
**Яворський Я.С.** – кандидат фізико-математичних наук, молодший науковий співробітник;  
**Шімко Г.М.** – науковий співробітник.

- [1] К. Когарт. Материалы, используемые в полупроводниковых приборах (Мир, Москва, 1968).
- [2] С. П. Зимин, Е. С. Горлачев. Наноструктурированные халькогениды (ЯрГУ, Ярославль, 2011).
- [3] Д.М. Фреїк, М.А. Галушак, Л.И. Межиловская Физика и технология полупроводниковых пленок (Вища школа, Львів, 1988).
- [4] J.N. Zemel, J. Luminescence, 7, 524. (1973).
- [5] Я.С. Яворський. Фізика і хімія твердого тіла, 14(2), 427 (2013).
- [6] Д.М. Фреїк, Я.С. Яворський, І.С. Біліна, П.М. Литвин, І.М. Лішинський, В.Б. Марусяк. Фізика і хімія твердого тіла. 13(4), 934 (2012).
- [7] Р.А. Андриевский. Наноструктурные материалы (Москва, Академия, 2005).
- [8] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов. УФН. 168(2), 1083 (1998).
- [9] Ю.М. Равич, Б.А. Ефимова, Н.А. Смирнов. Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца  $PbTe$ ,  $PbSe$ ,  $PbS$  (Москва, Наука, 1968).
- [10] Д.М. Фреїк, В.В. Прокопів, М.О. Галушак. Кристалохімія і термодинаміка дефектів у сполуках  $AIVBVI$ . (Плай, Івано-Франківськ, 1999).
- [11] В.М. Бойчук, О.В. Ткачик, Л.В. Туровська, Н.І. Дикун. Фізика і хімія твердого тіла. 8(2), 366 (2007).

D.M. Freik<sup>1</sup>, G.D. Mateik<sup>2</sup>, Ya.S. Yavorskiy<sup>1</sup>, G.D. Shimko<sup>3</sup>

## The Structure, Optical and Thermoelectric Properties of Vapor-Phase $PbTe:Sb/(0001)$ Mica Condensates

<sup>1</sup> Ivasyl Stefanyk Precarpathian National University, 57 Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine. E-mail: freik@pu.if.ua

<sup>2</sup> Ivano-Frankivsk National Technical University of Oil and Gas, 15, Carpathian Str., Ivano-Frankivsk, 76001, Ukraine

<sup>3</sup> Institute of Physics of B.I. Stepanova N.A.S of Belarus

220072, Minsk, Independence Avenue 70, Belarus. E-mail: ivakin@ifanbel.bas-net.by

There is spending the study of vapor-phase thin film  $PbTe:Sb$  structures, which have been obtained in open vacuum on (0001) mica - muscovite brand MTA. Using atomic force microscopy (AFM) there is revealed that the origin of the vapor-phase condensates have been done by Folmera-Weber mechanism of synergistic implementation processes associated with stages of nucleation islands, their aggregation and coalescence, and formed nanocrystals are trigonal pyramids with  $\{100\}$  facets and  $(111)$  base, parallel to the substrate surface. It is shown that the infrared (IR) “absorption – reflection” spectra of  $PbTe:Sb/(0001)$  mica condensates with thickness (0.27-2.43) micron are containing reflection of mica and intense band interference. Optical bandgap of 0.25 atomic %  $Sb$  is  $E_{g300K} = (0.11-0.13)$   $eV$ , which is four times less in comparison with the undoped material ( $E_{g300K} = 0.32$ )  $eV$ . Stable  $n$ -type conductivity and high concentration of electrons ( $10^{19}$ - $10^{20}$ )  $cm^{-3}$  doped condensates have been explained by the dominance of substitution of lead  $Sb^{3+}$  ions of  $Pb^{2+}$  in the cationic sublattice of the basic matrix ( $Sb^{3+} \rightarrow Sb^{2+}Pb$ ) that are effective donors.

**Keywords:** Thin Films, Lead Telluride, the Processes of Structure, Optical Properties, Thermoelectricity.

УДК 621.315.592.

ISSN1729-4428

Б.С. Дзундза, І.І. Чав'як, Л.Й. Межиловська, О.Б. Костюк

## Приповерхневі шари і термоелектричні властивості тонких плівок станум телуриду

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

Досліджено термоелектричні властивості плівок телуриду олова, отриманих конденсацією пари у відкритому вакуумі на ситалові та слюдяні підкладки. На основі двошарової моделі Петріца визначено електричні параметри приповерхневих шарів. Отримані результати інтерпретуються процесами адсорбції кисню на поверхні та його дифузії в глиб конденсату.

**Ключові слова:** тонкі плівки, телурид олова, поверхня, термоелектричні властивості.

Стаття постуила до редакції 11.10.2013; прийнята до друку 15.12.2013.

### Вступ

Станум телурид широко застосовуються в напівпровідниковій техніці. Також він є перспективним як термоелектричний матеріал для середньотемпературної області (500-750) [1,2]. Отримання тонкоплівкового матеріалу у значній мірі розширює межі практичного застосування. Ще до тепер залишається до кінця нерозв'язаною задача про стабільність у часі електричних параметрів. Крім того, при витримці плівок на повітрі завдяки акцепторній дії кисню, на поверхні утворюється шар збагачений носіями р-типу провідності [3].

У даній роботі досліджено закономірності зміни термоелектричних параметрів плівок станум телуриду отриманих із парової фази їх товщини на ситалових та слюдяних підкладках.

### І. Методика експерименту

Плівки для дослідження отримували осадженням пари синтезованого матеріалу SnTe у вакуумі на підкладки із свіжих сколів (0001) слюди-мусковіт та ситалу. Температура випарника складала  $T_v = 870$  К, а температура підкладок  $T_p = 470$  К. Товщину плівок задавали часом осадження в межах (5-480) с та вимірювали за допомогою мікроінтерферометра МІІ-4.

Вимірювання електричних параметрів плівок проводилося на повітрі при кімнатних температурах у постійних магнітних полях на розробленій автоматизованій установці, яка забезпечує як процеси вимірювання електричних параметрів, так і реєстрацію і первинну обробку даних, з можливістю

побудови графіків часових і температурних залежностей. Вимірюваний зразок мав чотири холлівські і два струмові контакти. В якості омичних контактів використовувалися плівки срібла. Струм через зразки складав  $\approx 1$  мА. Магнітне поле було напрямлене перпендикулярно до поверхні плівок при індукції 1,5 Тл.

Результати досліджень і залежності питомої електропровідності  $\sigma$  і холлівської концентрації носіїв струму  $n_H$  та коефіцієнта Зеебека  $S$  від товщини представлені на рис. 1-3.

### ІІ. Елементи теорії

У плівках при їх витримці на повітрі завдяки акцепторній дії кисню, на поверхні утворюється шар збагачений носіями р-типу.

Для оцінки провідності приповерхневого шару у плівках аналіз електричних властивостей доцільно використати двошарову модель Петріца [4]. Тонку плівку у цій моделі представляють складеною з двох шарів: приповерхневого (І) (область поверхневого заряду) завтовшки  $d_s$ , концентрація носіїв струму в якому  $p_s$ , а їх рухливість  $\mu_s$ , і об'ємного (ІІ), що характеризується аналогічними величинами:  $d_b$ ,  $p_b$ ,  $\mu_b$  які з'єднані паралельно. Товщина плівки  $d = d_s + d_b$ .

У цьому випадку згідно [4]:

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

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

$$\mu = \sigma R = \frac{\sigma_s^2 d_s R_s + \sigma_b^2 d_b R_b}{\sigma_s d_s + \sigma_b d_b}; \quad (3)$$

$$S = \frac{S_s \sigma_s d_s + S_b \sigma_b d_b}{\sigma_s d_s + \sigma_b d_b}; \quad (4)$$

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

### ІІІ. Результати дослідження та їх аналіз

Плівки станум телуриду характеризується значною концентрацією дірок, яка для товстих плівок досягає значень  $10^{20}$   $\text{см}^{-3}$ , і при зменшенні товщини зростає більш ніж на порядок. Така поведінка концентраційних залежностей пов'язана з адсорбцією кисню поверхнею та його дифузиею в глиб плівки. Провідність та коефіцієнт Зеебека також значно зростають при зменшенні товщини плівки досягаючи значень  $5 \cdot 10^3$   $\text{Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$  і  $70$  мкВ/К відповідно (рис. 1, 3), що забезпечує високі значення термоелектричної потужності  $S^2 \sigma \approx 20$  мкВт/К<sup>2</sup>см. Товсті плівки мають значно нижчі значення термоелектричних параметрів  $\sigma = 1.5 \cdot 10^3$   $\text{Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$  і  $S = 20$  мкВ/К,  $S^2 \sigma \approx 0.5$  мкВт/К<sup>2</sup>см.

$\sigma, 10^3 \text{Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$

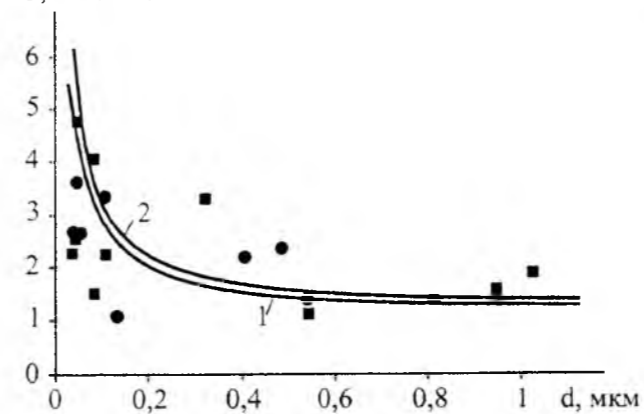


Рис. 1. Залежності питомої електропровідності  $\sigma$  від товщини  $d$  плівок SnTe на підкладках слюди (1, ●) та ситалу (2, ■). Точки – експеримент, суцільні лінії – розрахунок згідно моделі Петріца.

Параметри приповерхневого шару, оцінені згідно моделі Петріца (1) – (4), наведені в таблиці. Розраховані криві задовільно описують експериментально отримані результати (рис. 1-3) за визначених значень приповерхневих електричних параметрів  $d_s$ ,  $\sigma_s$ ,  $R_s$ ,  $p_s$ ,  $\mu_s$ ,  $S_s$  (табл.).

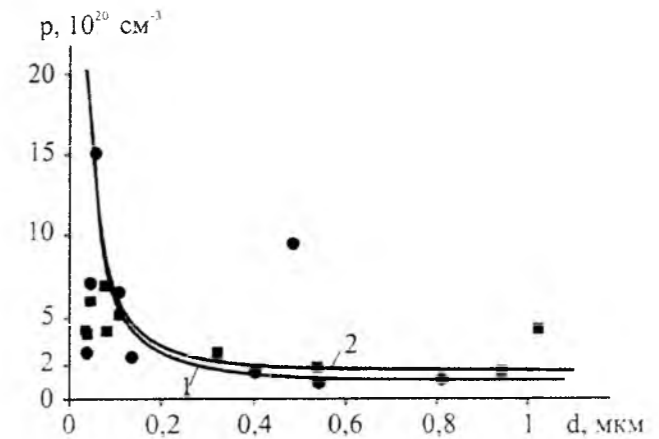


Рис. 2. Залежності холлівської концентрації носіїв струму  $p$  від товщини  $d$  плівок SnTe на підкладках слюди (1, ●) та ситалу (2, ■). Точки – експеримент, суцільні лінії – розрахунок згідно моделі Петріца.

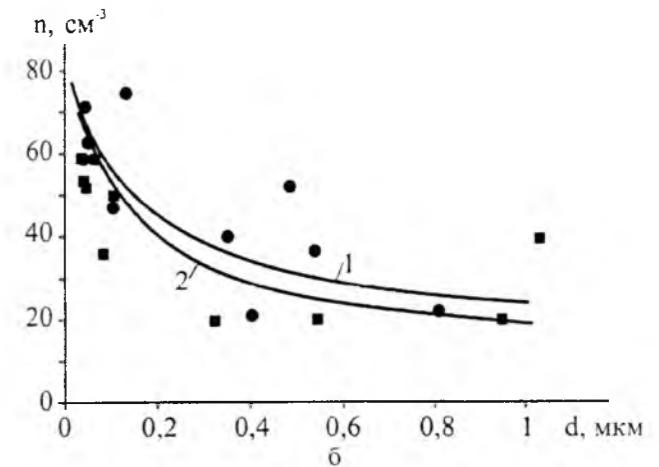


Рис. 3. Залежності коефіцієнта Зеебека  $S$  від товщини  $d$  плівок SnTe на підкладках слюди (1, ●) та ситалу (2, ■). Точки – експеримент, суцільні лінії – розрахунок згідно моделі Петріца.

Таблиця

Значення параметрів приповерхневого шару (a) і об'єму (b) для плівок SnTe, розраховані згідно двошарової моделі Петріца

Параметри	Вид підкладки	
	Слюда	Ситал
$d_s$ , мкм	0,029	0,031
$\sigma_s$ , $\text{Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$	7000	7000
$\sigma_b$ , $\text{Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$	1070	1250
$R_s$ , $\text{см}^3\text{Кл}^{-1}$	0,002	0,002
$R_b$ , $\text{см}^3\text{Кл}^{-1}$	0,075	0,055
$p_s$ , $\text{см}^{-3}$	$3,1 \cdot 10^{21}$	$3,1 \cdot 10^{21}$
$p_b$ , $\text{см}^{-3}$	$8,3 \cdot 10^{19}$	$1,1 \cdot 10^{20}$
$\mu_s$ , $\text{см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$	14	14
$\mu_b$ , $\text{см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$	80	69
$S_s$ , мкВ/К	70	70
$S_b$ , мкВ/К	15	10

Видно, що концентрація дірок приповерхневого шару  $p_s$  більш ніж на порядок вища за об'ємну для всіх зразків незалежно від роду підкладки. Це пов'язано з процесом адсорбції кисню вільною

поверхнею конденсатів. Товщина приповерхневого шару дуже слабо залежить від роду підкладки, і є дещо більшою для плівок отриманих на ситалових підкладках, що можна пояснити їх меншою структурною досконалістю у порівнянні з зразками на слюді у яких завдяки впорядкованій структурі процес дифузії кисню вглиб плівки дещо повільніший.

Зауважимо, що спостережуване зростання концентрації основних носіїв у приповерхневих шарах SnTe, тобто утворення р-областей і зумовлює їх високу питому провідність ( $\sigma_s = 7 \cdot 10^3 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ ) з однієї сторони, а з іншої зменшення рухливості дірок ( $\mu_s = 14 \text{ см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$ ) у порівнянні із відповідними значеннями об'єму конденсату ( $\sigma_b = (1,07-1,25) \cdot 10^3 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ ,  $\mu_b = (69-80) \text{ см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$ ) відповідно (табл.).

Таким чином, високі значення провідності у поєднанні із значною величиною коефіцієнта Зеебека плівок SnTe (рис. 1-3, табл.) дозволяють отримувати стабільний в часі термоелектричний матеріал р-типу провідності який є перспективним для побудови пліткових мікромодулів термоелектричного перетворення енергії.

## Висновки

1. Досліджено термоелектричні властивості парофазних тонких плівок станум телуриду отриманих на підкладках ситалу та слюди.
2. З використанням моделі Петріца визначено термоелектричні параметри приповерхневого шару.
3. Показано, що тонкі плівки SnTe р-тип провідності мають покращені термоелектричні параметри у порівнянні із масивними зразками.

*Робота виконана згідно комплексного наукового проекту МОН України (державний реєстраційний номер 0113U000185, та ДФФД України (державний реєстраційний номер 0113U003689).*

**Дзундза Б.С.** – кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник;  
**Чав'як І.І.** – викладач;  
**Межиловська Л.Й.** – кандидат фізико-математичних наук, доцент;  
**Костюк О.Б.** – студентка фізико-технічного факультету.

- [1] В.М. Шперун, Д.М. Фрейк, Р.І. Запхляк. Термоелектрика телуриду свинцю та його аналогів (Плай, Івано-Франківськ, 2000).
- [2] Д.М. Фрейк, М.А. Галушак, Л.Й. Межиловская. Физика и технология тонких пленок. (Вища школа, Львов, 1988).
- [3] Ю.В. Кланічка, Б.С. Дзундза, Л.Й. Межиловська, Я.С. Яворський. Фізика і хімія твердого тіла. 12, 346 (2011).
- [4] R.L. Petritz. Phys. Rev. (110), 1254 (1958).

B.S. Dzundza, I.I. Chaviyuk, L.Yo. Mezhylovska, O.B. Kostyuk

## Surface Layers and Thermoelectric Properties of Thin Films of Tin Telluride

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

The thermoelectric properties of tin telluride films obtained by vapor condensation on the high vacuum on ceramics and mica substrate are researched. Based on a two-layer Petritz's model defined electrical parameters of surface layers. The results are interpreted by adsorption of oxygen on the surface and its diffusion into the interior of the condensate.

**Keywords:** thin film, tin telluride, surface, thermoelectric properties.

УДК 24621.472.629.78

ISSN 1729-4428

## І.І. Чав'як, Л.Й. Межиловська, В.І. Маковишин, В.В. Прокопів Термоелектричні властивості і дефектна підсистема парофазних конденсатів станум телуриду на ситалових підкладках

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,  
буль. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76000, Україна. E-mail: treik@pu.if.ua*

Досліджено термоелектричні властивості тонких плівок SnTe товщиною (40-900) нм, отриманих конденсацією пари у відкритому вакуумі на підкладках із ситалу за різних технологічних факторів вирощування: температур випаровування  $T_b$  і осадження  $T_n$  та тиску пари телуру  $P_{Te}$ . Показано, що за вибраних умов отримання конденсат має тільки р-тип провідності і характеризується значною концентрацією носіїв ( $10^{20}-10^{21} \text{ см}^{-3}$ ). Встановлені тенденції у змінах кінетичних коефіцієнтів (питома провідність  $\sigma$ , коефіцієнт Зеебека  $S$ , термоелектрична потужність  $S^2\sigma$ , концентрація носіїв  $P$  і рухливість носіїв  $\mu$ ) конденсатів із товщиною  $d$  та зміною  $T_n$ ,  $T_b$ ,  $P_{Te}$ . Отриманні експериментальні результати пояснено особливостями дефектної підсистеми точкових дефектів, домінуючими серед яких є дво- $[V_{Sn}^{2-}]$  і чотири- $[V_{Sn}^{4-}]$  зарядні вакансії стануму, співвідношення між якими  $k = [V_{Sn}^{2-}] / [V_{Sn}^{4-}]$  визначає весь комплекс властивостей за різних умов їх формування. Визначено, що тонкоплівковий конденсат станум телуриду на відміну від масивних зразків, має високі значення коефіцієнта Зеебека  $S \approx 80 \text{ мкВ/К}$  та  $S^2\sigma \approx 18 \text{ мкВт/К}^2\text{см}$ , що робить перспективним їх використання для р-віток у термоелектричних мікромодулях.

**Ключові слова:** станум телурид, парофазні конденсати, термоелектрика, точкові дефекти.

*Стаття поступила до редакції 04.11.2013; прийнята до друку 15.12.2013.*

## Вступ

У системі Sn-Te утворюється тільки одна проміжна фаза SnTe, область гомогенності якої лежить у межах від (50,1±0,1) ат.% Te до (50,5±0,1) ат.% Te, тобто вона міститься повністю лише на боці телуру. Станум телурид кристалізується у структурі типу NaCl, параметр ґратки якої зменшується із збільшенням вмісту телуру від 6,304 Å до 6,302 Å в області гомогенності сполуки SnTe [1-3]. При збільшенні вмісту телуру число йонів в елементарній комірниці зменшується, що зумовлено появою вакантних вузлів у кристалічній ґратці SnTe яка зменшується із збільшенням вмісту телуру. Наявністю вакансій із зміною їхнього числа у межах області гомогенності можна пояснити високу діркову провідність станум телуриду і збільшення концентрації носіїв із ростом телуру. При цьому встановлено, що основними точковими дефектами структури SnTe є катіонні вакансії. При цьому введенний надстехіометричний телур у кристалічній структурі SnTe добудовує аніонну підґратку,

визначаючи появу вакантних вузлів у катіонній підґратці [2,4]. Порівняно низька температура плавлення SnTe (1078 K), а також незначна його дисоціація на атоми при випаровуванні сприяє використанню термічних вакуумних методів одержання парофазних конденсатів [5]. Не дивлячись на багаточисленні дослідження тонких плівок SnTe [6], ще зараз залишаються до кінця нез'ясованими умови формування термоелектричних властивостей, що є вкрай необхідним з точки зору їх практичного використання. У роботі акцентована увага на результатах дослідження впливу умов вирощування та товщини конденсатів на комплекс їх кінетичних параметрів та дефектну підсистему.

## 1. Методика експерименту

Плівки для дослідження отримували осадженням пари із синтезованої сполуки у вакуумі на ситалові підкладки. Температура випарника під час осадження складала  $T_b=(720-970 \text{ K})$ , а температура підкладок  $T_n=(420-620 \text{ K})$ . Товщину плівок задавали часом

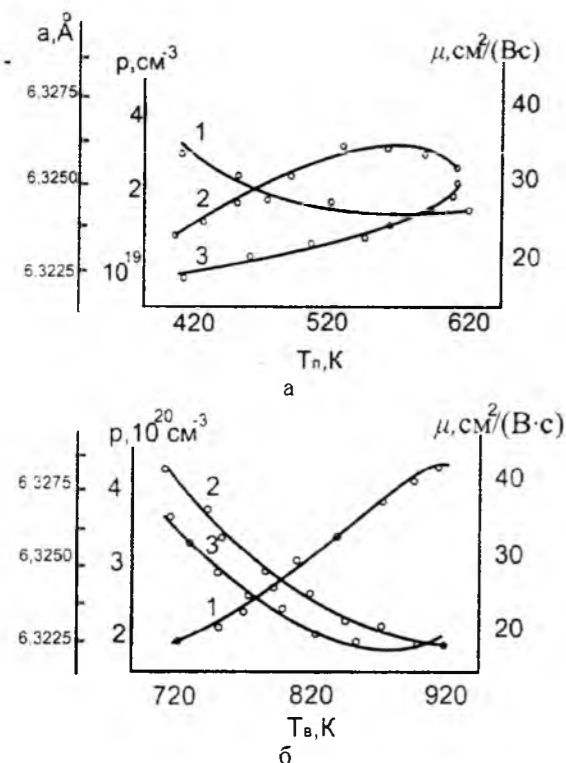


Рис. 1. Типові залежності концентрації  $\rho$  (1) і рухливості  $\mu$  (2) носіїв заряду та параметра ґратки (3) плівок станум телуриду від температури осадження  $T_n$  (а) та температури випаровування  $T_v$  (б).

(рис.1,а-крива-2). Підвищення температури випаровування  $T_v$  наважки за сталої  $T_n$  зумовлює протилежні зміни у параметрах конденсатів: концентрація зростає, а параметр ґратки і рухливість носіїв зменшуються (рис.1,б).

Що стосується залежностей термоелектричних параметрів плівок SnTe від товщини, то для них характерні наступні зміни (рис.2): якщо питома електропровідність ( $\sigma$ ), холлівська рухливість ( $\mu$ ) і стала Холла ( $R_H$ ) мають тенденцію до зростання (рис.2,а,г,е), то коефіцієнт Зеебека ( $S$ ), термоелектрична потужність ( $S^2\sigma$ ) і концентрація носіїв спадають (рис.2,б,в,д) відповідно.

Отримані експериментальні результати (рис.1,рис.2) ми пов'язуємо із особливостями  $T$ - $P_{Te}$ -х діаграм сполуки та конденсаційними процесами, що модифікують дефектну підсистему конденсату.

### III. Квазіхімічні рівняння утворення точкових дефектів

Ми вважали, що вакансії металу є двократними акцепторами, а вакансії халькогену – двократними донорами. Про міжвузловий атом стануму в SnTe є суперечливі дані, а міжвузловий Te, скоріше, електронейтральний. За даними мессбауерівської спектроскопії частина атомів стануму може бути в чотирьохвалентному стані  $Sn^{4+}$ . Вилучення таких атомів з кристалічної ґратки може призвести крім того до утворення чотирикратно йонізованих вакансій стануму  $V_{Sn}^{4-}$  [7-9].

Процес дефектоутворення у парофазних конденсатах SnTe можна описати системою квазіхімічних реакцій наведених у таблиці. Тут  $K = K_0 \exp(-\Delta H/kT)$  – константа рівноваги реакції, де  $K_0$  – передехпоненційний множник, що мало залежать від температури,  $\Delta H$  – ентальпія реакції;  $P_{Te}$  – парціальний тиск пари телуру;  $e^-$  – електрон;  $h^+$  – дірка;  $n$  і  $p$  – концентрації електронів і дірок відповідно. "S" – тверде тіло. "V" – пара.

Реакція (I) описує утворення нейтральних вакансій за Шоттки; (II) – проникнення атомів телуру з парової фази у плівку з утворенням нейтральної  $V_{Sn}^0$  металічної вакансії; (III)-(V) – йонізацію утворених дефектів. Реакція (VI) описує збудження власної провідності, а (VII) – описує сублимацію твердого станум телуриду із розкладом на компоненти. Реакція (VIII) існування умови повної електронейтральності. Слід відмітити, що реакції (I)-(VI) проходять на підкладці і їх константи рівноваги є функціями температури підкладки  $T_n$ , а реакція (VII) відбувається у випарнику і її константа рівноваги є функцією температури випаровування  $T_v$ .

Система рівнянь (I)-(VIII) (табл.) дозволяє розрахувати концентрацію носіїв струму і дефектів, якщо відомі значення констант рівноваги реакцій  $K_b, K_a, K_s, K_{Te_2,V}, K_{SnTe}$ . Концентрацію дірок можна

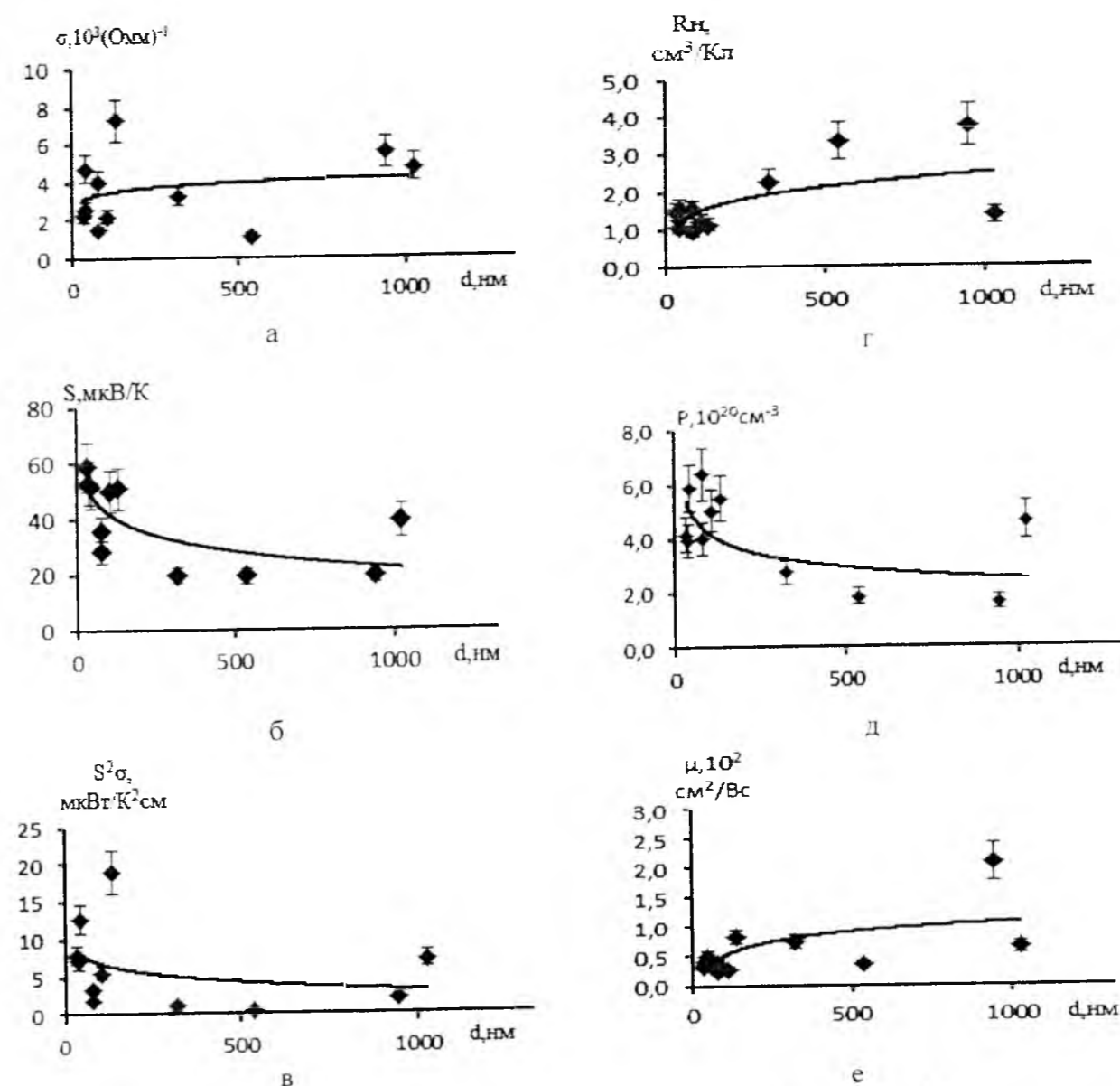


Рис. 2. Залежність термоелектричних параметрів (а- питома провідність  $\sigma$ , б- коефіцієнт Зеебека  $S$ , в- термоелектрична потужність  $S^2\sigma$ , г- коефіцієнт Холла  $R_H$ , д- концентрація носіїв  $P$ , е- рухливість  $\mu$ ) від товщини парофазних конденсатів SnTe ситал.

### II. Експериментальні результати

Деякі із отриманих результатів експериментів наведено на рис.1,рис.2. Встановлено, що за всіх умов вирощування парофазні конденсати мають p-тип провідності. При цьому із збільшенням температури осадження  $T_n$  концентрація дірок зменшується (рис.1,а-крива-1), а їх рухливість дещо зростає

знайти розв'язуючи систему рівнянь (I)-(VIII). Для цього з рівнянь (I)-(VII) визначають концентрації стануму  $[V_{Sn}^{2-}]$ ,  $[V_{Sn}^{4-}]$  і телуру  $[V_{Te}^{2+}]$  через константи рівноваги  $K$  і концентрацію дірок  $p$ :

$$[V_{Sn}^{2-}] = K'_b K_{Te_2,V} K_{SnTe} \cdot p^{-2}; \quad (1)$$

$$[V_{Sn}^{4-}] = K''_b K_{Te_2,V} K_{SnTe} \cdot p^{-4}; \quad (2)$$

$$[V_{Te}^{2+}] = K'_a K_s (K_1^2 K_{Te_2,V} K_{SnTe})^{-1} \cdot p^2. \quad (3)$$

Концентрація електронів згідно (VI) буде рівна:

$$n = K_1 \cdot p \quad (4)$$

Підставляючи одержані вирази в рівняння електронейтральності (VIII), одержимо рівняння  $n$  ятого степеня:

$$Ap^4 + Bp^4 - Cp^2 - Dp + F = 0. \quad (5)$$

Тут

$$A = 2K'_a K_s (K_1^2 K_{Te_2,V} K_{SnTe})^{-1};$$

$$B = I; \quad C = K_i + K_{Te_2,V} K_{SnTe} K_b; \quad (6)$$

$$D = 2K'_b K_{Te_2,V} K_{SnTe};$$

$$F = 4K''_b K_{Te_2,V} K_{SnTe}.$$

Знайшовши із виразу (5) концентрацію дірок  $p$  можемо визначити згідно (1)-(4) концентрації дефектів і носіїв струму- $n$ -р.

Холлівська концентрація дірок  $p_h$  визначається із виразу:

$$p_h = p - n = p - K_1 \cdot p. \quad (7)$$



Таблиця

Квазіхімічні реакції утворення власних точкових дефектів у парофазних конденсатах SnTe

№ п/п	Рівняння реакції	Константа рівноваги	$K^0$ (см <sup>-3</sup> ·Па)	$\Delta H$ , еВ	Література
I	"0" = $V_{Te}^0 + V_{Sn}^0$	$K_S = [V_{Sn}^0] \cdot [V_{Te}^0]$	$1,1 \cdot 10^{48}$	2,38	[13]
II	$\frac{1}{2} Te_2^y = V_{Sn}^0 + Te_{Te}^0$	$K_{Te, y} = [V_{Sn}^0] \cdot P_{Te_2}^{-1/2}$	$4,0 \cdot 10^{17}$	-0,38	[13]
III	$V_{Te}^0 = V_{Te}^{2-} + 2e^-$	$K'_a = [V_{Te}^{2-}] \cdot n^2 / [V_{Te}^0]$	$1,46 \cdot 10^{32} \cdot T^3$	0,02	[12]
IV	$V_{Sn}^0 = V_{Sn}^{2+} + 2h^+$	$K'_b = [V_{Sn}^{2+}] \cdot p^2 / [V_{Sn}^0]$	$1,46 \cdot 10^{32} \cdot T^3$	0,02	[12]
V	$V_{Sn}^0 = V_{Sn}^{4+} + 4h^+$	$K'_c = [V_{Sn}^{4+}] \cdot p^4 / [V_{Sn}^0]$	$2,14 \cdot 10^{64} \cdot T^6$	0,04	
VI	"0" = $e^- + h^+$	$K_i = n \cdot p$	$3,66 \cdot 10^{31} \cdot T^3$	0,18	[12]
VII	$SnTe^S = Sn^S + \frac{1}{2} Te_2^y$	$K_{SnTe} = P_{Te_2}^{-1/2}$	$1,75 \cdot 10^7$	1,53	[12]
VIII	$4[V_{Sn}^{4+}] + 2[V_{Sn}^{2+}] + n = 2[V_{Te}^{2-}] + p$				

Деякі результати розрахунків залежностей концентрації носіїв струму і дефектів від

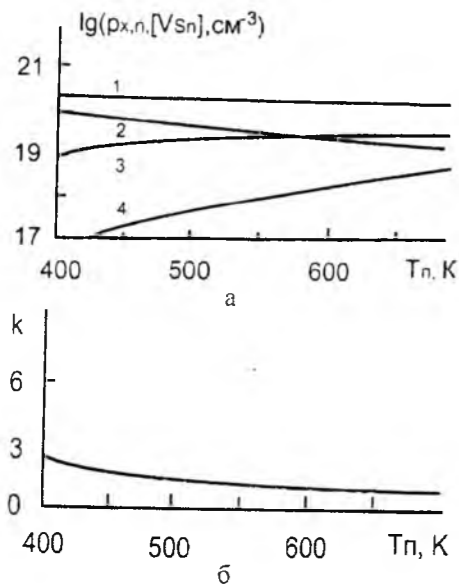


Рис. 3. Типові залежності концентрації дірок p (1), електронів n (4), вакансій стануму  $[V_{Sn}^{2-}]$  (2) та  $[V_{Sn}^{4+}]$  (3) (а) та відношення концентрації вакансій стануму  $k = [V_{Sn}^{2-}] / [V_{Sn}^{4+}]$  (б) у плівках станум телуриду від температури підкладки  $T_{п}$ .

температури підкладки  $T_{п}$ , температури

випаровування  $T_{в}$  і парціального тиску пари телуру  $P_{Te_2}$  наведено на рис. 3-рис.6.

#### IV. Обговорення результатів дослідження

З рис.3 видно, що з підвищенням температури підкладки  $T_{п}$ , при постійній температурі випаровування  $T_{в}$  і парціальному тиску пари телуру  $P_{Te_2}$  додаткового джерела, концентрація дірок p зменшується (рис. 3,б-крива-1), що якісно узгоджується з експериментом (рис. 1.а-крива-1). Розрахунок концентрації дефектів показав, що у плівках SnTe вакансії телуру  $V_{Te}^{2-}$  утворюються у незначних кількостях (на рисунках не показано) і концентрація носіїв струму визначається в основному концентрацією вакансій стануму  $[V_{Sn}^{2+}]$  та  $[V_{Sn}^{4+}]$ . При цьому, зі збільшенням температури підкладки, при постійній температурі випаровування  $T_{в}$  і парціальному тиску пари телуру  $P_{Te_2}$ , концентрація двократно йонізованих вакансій стануму  $[V_{Sn}^{2+}]$  спадає, а чотирикратно йонізованих  $[V_{Sn}^{4+}]$  зростає (рис. 3.а-криві 2,3), тому й їх відношення  $k = [V_{Sn}^{2-}] / [V_{Sn}^{4+}]$  зменшується (рис. 3,б).

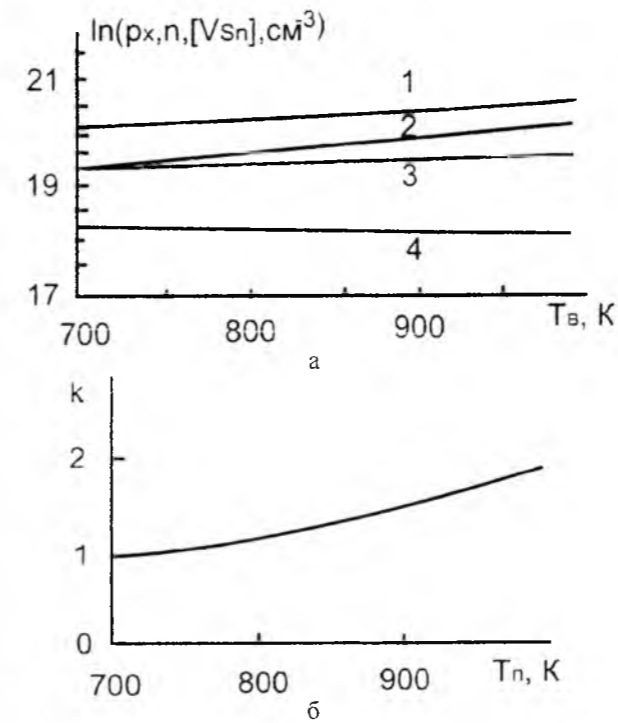


Рис. 4. Типові залежності концентрації дірок p (1), електронів n (4), вакансій стануму  $[V_{Sn}^{2-}]$  (2) та  $[V_{Sn}^{4+}]$  (3) (а) та відношення концентрації вакансій стануму  $k = [V_{Sn}^{2-}] / [V_{Sn}^{4+}]$  (б) у плівках станум телуриду від температури випаровування  $T_{в}$ .

Підвищення температури випаровування  $T_{в}$ , при низьких значеннях парціального тиску пари телуру  $P_{Te_2}$  і незмінній температурі підкладки  $T_{п}$ , призводить до незначного зростання концентрації дірок p (рис. 4.а-крива-1), що також якісно узгоджується з експериментом (рис. 1.б-крива-1). Концентрації вакансій стануму при цьому зростають, а концентрації вакансій телуру  $[V_{Te}^{2-}]$  і електронів n спадають (рис. 4. а). Причому, концентрація вакансій стануму  $[V_{Sn}^{2+}]$  зростає в більшій мірі ніж чотирикратно йонізованих  $[V_{Sn}^{4+}]$  тому і їх відношення  $k = [V_{Sn}^{2-}] / [V_{Sn}^{4+}]$  зростає (рис. 4, б).

Зміна температури випаровування  $T_{в}$ , при високих значеннях парціального тиску пари телуру  $P_{Te_2}$  і сталій температурі підкладки  $T_{п}$ , істотно не впливає на концентрацію як дефектів (вакансій  $[V_{Sn}^{2-}]$ ,  $[V_{Sn}^{4+}]$ ,  $[V_{Te}^{2-}]$ ), так і вільних носіїв заряду (дірок p і електронів n). Зрозуміло, що і відношення  $k = [V_{Sn}^{2-}] / [V_{Sn}^{4+}]$  при цьому залишається незмінним.

Зміна парціального тиску пари телуру  $P_{Te_2}$ , при постійній температурі підкладки  $T_{п}$  і температурі випаровування  $T_{в}$  та при малих значеннях тиску телуру ( $P_{Te_2} < 10^{-3}$  Па), не впливає на концентрацію

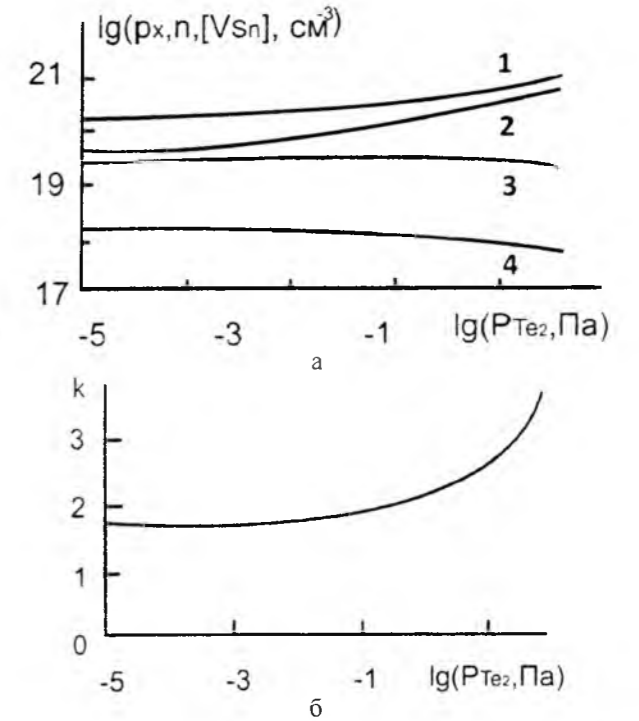


Рис. 5. Типові залежності концентрації дірок p (1), електронів n (4), та вакансій стануму  $[V_{Sn}^{2-}]$  (2)  $[V_{Sn}^{4+}]$  (3) (а) відношення концентрації вакансій стануму  $k = [V_{Sn}^{2-}] / [V_{Sn}^{4+}]$  у плівках станум телуриду від парціального тиску пари телуру  $P_{Te_2}$ .

вільних носіїв заряду і дефектів (рис. 5,а). Подальше

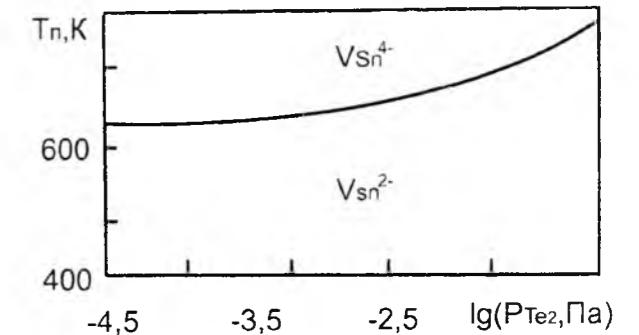


Рис. 6. Области переважання чотирикратно  $[V_{Sn}^{4+}]$  і двократно  $[V_{Sn}^{2+}]$  йонізованих вакансій стануму на  $T - P_{Te_2}$  діаграмі, у парофазних конденсатах SnTe за температури випаровування  $T_{в} = 800$  К.

ж збільшення  $P_{Te_2}$  призводить до зростання концентрації дірок p та двократно йонізованих вакансій стануму  $[V_{Sn}^{2-}]$  і спадання концентрації чотирикратно йонізованих вакансій стануму  $[V_{Sn}^{4+}]$ , вакансій телуру  $[V_{Te}^{2-}]$  та електронів n (рис.5.а). Відношення концентрації вакансій стануму  $k = [V_{Sn}^{2-}] / [V_{Sn}^{4+}]$  також залишається незмінним при

малих значеннях тиску пари телуру  $P_{Te_2}$  і зростає при подальшому його збільшенні (рис. 5,б).

Область, де концентрації вільних носіїв заряду і дефектів не залежать від парціального тиску пари телуру  $P_{Te_2}$  розширюється із збільшенням температури випаровування  $T_B$ .

Таким чином, у плівках станум телуриду, вищених при низьких значеннях температури підкладки  $T_{II}$  і високих значеннях парціального тиску пари телуру  $P_{Te_2}$ , переважаючими дефектами будуть

двократно йонізовані вакансії стануму  $[V_{Sn}^{2-}]$ . У плівках вищених при високих значеннях температури підкладки  $T_{II}$  і низьких значеннях парціального тиску пари телуру  $P_{Te_2}$  будуть переважати чотирикратно йонізовані вакансії стануму  $[V_{Sn}^4]$ . Области переважання чотирикратно  $[V_{Sn}^4]$  чи двократно  $[V_{Sn}^{2-}]$  йонізованих вакансій стануму при температурі випаровування  $T_B = 800$  К зображені на рис.6.

Отримані експериментальні (рис.1, рис.2) та теоретичні (рис.3,рис.6) залежності характерних параметрів парофазних конденсатів SnTe від технологічних факторів зумовлені особливостями  $T-P_{Te_2}$ -х-діаграм. Так, зокрема, підвищена температура випаровування наважки  $T_B$  веде до збагачення пари більш летючою компонентою-телуrom і, відповідно до зміщення складу конденсату на бік халькогену. Останнє є причиною спостережуваного зменшення сталої ґратки (рис.1,б-крива 3) і зростання конденсації дірок (рис.1,б-крива 1; рис.4,а-крива 1). Це характерно також і для зміни концентрації дірок із ростом  $P_{Te_2}$  (рис.5,а-крива 1). Парціальний тиск пари олова є незначними ( $P_{Sn} < 10^{-10}$  Па), тому у процесах осадження пари і росту конденсату суттєвої ролі відігравати не буде. Підвищення температури осадження  $T_{II}$  веде до часткового ревіпаровування надлишкового телуру, що і є причиною зміщення області гомогенності конденсату на бік металу і, відповідно зменшенню конденсації дірок і параметра ґратки (рис.1,а-криві 1,3)

Що стосується зміни рухливості носіїв від технологічних параметрів – зростання при підвищенні  $T_{II}$  (рис.1,а-крива 2), зменшення при підвищенні  $T_B$  (рис.1,б-крива 2)- то це зумовлено концентраційною залежністю (рис.1,а,б-криві-1).

Тепер відносно товщинних  $d$ -залежностей термоелектричних параметрів (рис.2). Звертаємо увагу в першу чергу на те, що для початкових етапів отримання-малий час випаровування і осадження пари відповідно, тонкі плівки завжди характеризуються значно більшою концентрацією дірок, ніж при значних часах осадження -«товсті» плівки.(рис.2,д). Це пов'язано із збагаченням пари телуrom на першому етапі випаровування наважки і її збільшенням на телур при тривалому випаровуванні. Останнє призводить до зміщення області гомогенності у конденсаті на бік металу і зменшенню концентрації вакансій стануму  $V_{Sn}$  та холівської концентрації відповідно(рис.2,д). Менші рухливості носіїв струму «тонких» плівок (рис.2,е) зумовлено домінуванням впливу поверхні на їх розсіювання.

При цьому слід відзначити порівняно високі значення термоелектричних параметрів досліджуваних парофазних конденсатів станум телуриду порівняно із масивними зразками. Так, зокрема, коефіцієнт Зеебека досягає значень  $\sim 60$  мкВ/К, а питома термоелектрична потужність  $\sim 18$  мкВт/К<sup>2</sup>см (рис.2). Останнє робить їх перспективним у термоелектричних мікромодулях для створення р-віток.

## Висновки

1. Представлено результати дослідження комплексу термоелектричних властивостей парофазних конденсатів р-SnTe/ситал, вищених за температур випаровування наважок  $T_B=(720-970)$  К, температур осадження  $T_{II}=(420-620)$  К) для товщин  $d=(40-900)$  нм.
2. Отримані змінам концентрації носіїв, їх рухливості, параметра ґратки SnTe від  $T_{II}$  та  $T_B$ , а також інших термоелектричних параметрів від товщини  $d$  р-SnTe/ситал дано кристалохімічне пояснення, пов'язане із утворенням дво- і чотиризарядних вакансій стануму.

*Автори висловлюють вдячність проф. Фреїку Д.М. за постановку задачі та обговорення результатів.*

*Робота виконана згідно наукових проектів відділу публічної дипломатії НАТО програми «Наука заради миру» (NUKR, SEPP 984536), та НАН України (Державний реєстраційний номер 0110U006281).*

- [6] Фізико-хімічні проблеми напівпровідникового матеріалознавства. Том II. Тонкі плівки A<sup>IV</sup>B<sup>VI</sup>. За заг. ред. Д.Фреїка. (Плай, Івано-Франківськ, 2009).
- [7] Д.М. Фреїк, В.В. Прокопів, В.В. Борик, Я.І. Дроняк. ФХТТ 2(4), 543 (2001).
- [8] Д.М. Фреїк, В.В. Прокопів. ФХТТ 2(2), 223 (2001).
- [9] В.В. Прокопів. ФХТТ 3(2), 281 (2002).

I.I. Chav'yak, L.Y. Mezhylovska, V.I. Makovyshyn, V.V. Prokopiv

## Thermoelectric Properties and Defect Subsystem Vapor-Phase Condensates Tin Telluride on Glass-Ceramic Substrates

Investigated the thermoelectric properties of SnTe thin films with thickness ( 40-900 ) nm obtained by condensation of vapor on the high vacuum on substrates of glass ceramics under different growing technological factors : evaporation temperature  $T_e$  and  $T_d$ , deposition and pressure of tellurium  $P_{Te_2}$ . Showing that selected the conditions for receiving condensate has only p-type conductivity and it is characterized by a large concentration of carriers ( $10^{21}$  - $10^{23}$ ) cm<sup>-3</sup>. Established trend in the changes of the kinetic coefficients (conductivity  $\sigma$ , Seebeck coefficient  $S$ , thermoelectric power  $S^2\sigma$ , carrier concentration  $P$  and mobility of carriers  $\mu$ ) condensates with thickness  $d$  and the variable  $T_s$ ,  $T_e$ ,  $P_{Te_2}$ . The obtained experimental results are explained by the peculiarities of the defect subsystem of point defects, dominant among which are two- $[V_{Sn}^{2-}]$  and four- $[V_{Sn}^4]$  charge vacancies

stanum, the ratio between them  $k = [V_{Sn}^{2-}] / [V_{Sn}^4]$  determines the full range of properties under different conditions of their formation. Determined that the thin-film condensation tin telluride unlike bulk samples have high Seebeck coefficient  $S \approx 80$   $\mu$ W/K та  $S^2\sigma \approx 18$   $\mu$ W/K<sup>2</sup>cm, which makes them perspective for use of p-branches in thermoelectric micromodules.

**Keywords:** Tin telluride, vapor-phase condensates, thermoelectricity, point defects.

- [1] Н.Х. Абрикосов, Л.Е. Шелимова. Полупроводниковые материалы на основе соединений A<sup>IV</sup>B<sup>VI</sup> (Наука, Москва, 1975).
- [2] Д.М. Фреїк, В.В. Прокопів, М.О. Галушак, М.В. Пиц, Г.Д. Матеїк. Кристалохімія і термодинаміка дефектів у сполуках A<sup>IV</sup>B<sup>VI</sup>. (Плай, Івано-Франківськ, 2000).
- [3] В.Л. Кузнецов, *Неорганические материалы*, 32(3), 261 (1996).
- [4] Д.М. Заячук, В.А. Шендеровський, *УФЖ*, 36(11), 1692 (1991).
- [5] Д.М. Фреїк, М.А. Галушак, Л.И. Межиловская. Физика и технология полупроводниковых пленок (Вища школа, Львів, 1988).

PACS 61.46.-w; 81.05.Rm; 82.47.Aa

ISSN 1729-4428

В.І. Мандзюк, В.М. Сачко, І.Ф. Миронюк

## Анодні матеріали літєвих джерел струму на основі кремнію та кремнійвмісних сполук (огляд)

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76018  
Україна, e-mail: [mandzyuk\\_vova@rambler.ru](mailto:mandzyuk_vova@rambler.ru)

В огляді проаналізовані сучасні тенденції використання кремнієвих та кремнійвмісних матеріалів, що застосовуються як електроди літєвих джерел струму (ЛДС). Вказано причини, що не дозволяють ефективно використовувати їх для промислового виробництва ЛДС та окреслено основні шляхи для їх усунення. Наведено основні експлуатаційні параметри ЛДС на основі кремнію і кремнійвмісних сполук та з'ясовано їх взаємозв'язок із технологією отримання, структурою та способами подальшої модифікації електродних матеріалів.

**Ключові слова:** літєві джерела струму, кремнійвмісні анодні матеріали, об'ємні зміни, питома ємність.

Стаття постуїла до редакції 24.11.2013; прийнята до друку 15.12.2013.

### Вступ

1. Анодні матеріали на основі кремнію
2. Композиційні аноди на основі Si та пасивної матриці
3. Композиційні аноди на основі Si та активної матриці
  - 3.1. Композиційні аноди типу Si-метал
  - 3.2. Композиційні аноди типу Si / C

### Висновки

### Вступ

На сьогоднішній день літєві джерела струму (ЛДС) широко використовуються як вторинні гальванічні елементи для портативних електронних пристроїв. Порівняно із традиційними водними перезаряджуваними гальванічними елементами (нікель-кадмієвими чи нікель-метал-гідридними), ЛДС володіють більшими значеннями густини енергії, робочої напруги, меншим саморозрядом та є надійнішими в експлуатації [1]. Проте, подальший прогрес, що пов'язаний із розширенням використання портативних електроприладів в побути, аерокосмічній та військовій техніці, розвитком електромобілебудування, ставить вимогу щодо створення джерел електричної енергії з дуже високими енергетичними параметрами.

Як відомо [2], загальна ємність  $C_{\text{за}}$  (мА·год/г) ЛДС може бути розрахована через ємності аноду  $C_A$  і катоду  $C_K$  за формулою:

$$C_{\text{за}} = \frac{1}{\frac{1}{C_A} + \frac{1}{C_K} + \frac{1}{Q_M}} = \frac{C_A C_K Q_M}{C_A Q_M + C_K Q_M + C_A C_K} \quad (1)$$

де  $C_A$  і  $C_K$  – теоретичні питомі ємності відповідно катодного і анодного матеріалів,  $1/Q_M$  – питома маса інших компонентів джерела (електроліту, сепаратора, струмовідводів, корпусу та ін.), виражена в г/(мА·год). Величина  $1/Q_M$  буде змінюватися при зміні розмірів і геометрії елемента. У формулі можуть враховуватися чинники, які зумовлюють відхилення від теоретичних значень питомої ємності, наприклад, утворення поверхневого твердотільного шару (ПТШ) в матеріалі аноду. Зокрема, для вуглецю  $C_A$  становить 372 мА·год/г, а для  $\text{LiCoO}_2$   $C_K$  рівне 135 мА·год/г. Для ЛДС типу Sony 18650G8 (2550 мА/г, 46 г), значення  $Q_M$ , розраховане за формулою (1), становить 130,4 мА·год/г.

Таким чином, при використанні нових катодних систем, зокрема  $\text{LiMn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$  [3],  $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Co}_{1-2x}\text{Mn}_x]\text{O}_2$  [4], дефектних Li-Mn-O шпінелей [5], олівінів [6, 7], можна отримати значення питомих ємностей, що лежать в межах від 160 до 200 мА·год/г. Це відповідає підвищенню загальної ємності сьогонішніх елементів на 9-18 %, що є недостатнім для задоволення усіх вимог, що ставляться перед ЛДС. Знаходження придатних катодних матеріалів, що володіють високою ємністю, є складною задачею, тому виші характеристики ЛДС можуть бути досягнуті насампе-

ред за рахунок нових анодних матеріалів, що володіють більшими значеннями ємності, ніж, наприклад, ємність вуглецевих матеріалів чи графітів.

Зазначена проблема створила передумови до пошуку нових анодних матеріалів з ємністю порядку 1000 ÷ 1200 мА·год/г [8]. Серед неорганічних матеріалів, які можуть бути перспективними для виготовлення анодів ЛДС є кремній та кремнійвмісні сполуки. В останні десятиліття до даних речовин привернута особлива увага з боку дослідників.

### 1. Анодні матеріали на основі кремнію

Перші експериментальні роботи по дослідженню анодів на основі хімічних елементів, які формують сплави з літєм, почалися на початку 1960 рр. У 1971 р. було встановлено [9], що при кімнатній температурі літій може електрохімічно формувати сплави з рядом металів, наприклад, Sn, Pb, Al, Au, Pt, Zn, Cd, Ag і Mg. Проте, процес утворення сплавів приводить до повного розпаду електроду і втрати електричного контакту. У роботі [10] також вказувалося на формування сплавів Li-Si в елементах, що працюють в діапазоні температур 400 ÷ 500°C. Авторами [11] було зазначено, що процес утворення сплавів у кремнієвих анодах приводить до формування сполук  $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ ,  $\text{Li}_{14}\text{Si}_6$ ,  $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$  та  $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ . У бінарній системі Li-Si [10-12] кожен атом кремнію може акумулювати 4,4 атоми літію. Це зумовлює формування сплаву  $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ , теоретична питома ємність якого є найвищою серед усіх сполук і становить 4200 мА·год/г. Крім високої питомої ємності, кремній є другим найбільш поширеним елементом на Землі. Завдяки цьому значна увага дослідників була привернута до використання кремнію в якості аноду ЛДС. Проте, автори [13-15] зазначали, що оборотність процесу формування сплавів Li з Si при кімнатних температурах є невисокою. Зокрема, у роботі [16] показано, що під час першого циклу питома зарядна ємність елемента становила 3260 мА·год/г, а розрядна – 1170 мА·год/г, що відповідало кулонівській ефективності ~ 35 %. При подальшому циклюванні спостерігалось швидке падіння ємності – після 5 циклу величина оборотної ємності не перевищувала 500 мА·год/г. Процес впровадження Li в Si супроводжується формуванням неперервного ряду Li-Si сплавів, в яких відбувається поступове збільшення об'єму кристалічної ґратки кремнію. Вплив впровадженого літію на параметри кристалічної структури вихідного кремнію показаний в табл. 1. Об'єм комірки в перерахунку на один атом кремнію для сплаву складу  $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ , більш ніж у 4 рази перевищує об'єм для вихідної структури, тобто спостерігається 400 % об'ємне розширення ґратки кремнію. Такий результат приводить до розтріскування та руйнування електроду. В об'ємі аноду відбувається втрата електричного контакту між частинками активного матеріалу і, як наслідок, різке падіння ємності. Раніше дослідники вважали, що низька кулонівська ефективність кремнієвих анодів пов'язана із слабкою

реакційною взаємодією між Li і Si при кімнатній температурі. Проте дослідження показали, що саме поганий електричний контакт між частинками кремнію, зумовлений значними змінами об'єму під час впровадження / екстракції іонів літію в кремній, є дійсною причиною падіння і втрати питомої ємності анодного матеріалу.

Таблиця 1  
Параметри кристалічної структури Li-Si сплавів [11]

Електродний матеріал	Об'єм елементарної комірки, Å <sup>3</sup>	Об'єм комірки в перерахунку на один атом кремнію, Å <sup>3</sup>
Si (кубічна)	160,2	20,0
$\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ (орторомбічна)	243,6	58,0
$\text{Li}_{14}\text{Si}_6$ (ромбоєдрична)	308,9	51,5
$\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ (орторомбічна)	538,4	67,3
$\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ (кубічна)	659,2	82,4

Для зменшення об'ємних змін і забезпечення таким чином кращого збереження ємності і збільшення кількості заряд / розрядних циклів кремнієвих анодів були запропоновані різні способи подолання вказаної проблеми.

Одним із таких способів є трансформація структури чистих кремнієвих анодів, яка полягає у зменшенні розмірів частинок кремнію і, як результат, зменшення їх об'ємного розширення.

Проте, як показали подальші дослідження, перехід до мікрометричних розмірів частинок кремнію не приніс значних успіхів у покращенні ємнісних характеристик Si-анодів. Для з'ясування причин поганої циклічної стабільності мікрочастинок кремнієвих анодів у роботі [16] проводилося дослідження внутрішнього опору кремнієвих анодів з використанням методу гальваностатичного переривчастого титрування. Як показали результати досліджень, процес формування літій-кремнієвих сплавів призводить до зменшення їх внутрішнього опору, оскільки такі сплави володіють більшою електронною провідністю, ніж чистий кремній. Під час оборотного процесу опір матеріалу збільшується за рахунок зменшення об'єму частинок, що приводить до порушення електричного контакту між ними з одночасним збільшенням контактного опору і опору перенесення заряду. Внаслідок цього обмежується вилучення іонів літію з кремнієвої матриці кремнію. Ці результати підтвердили, що процес делітіювання приносить значно більшу шкоду циклюваності кремнієвих анодів, ніж процес літіювання.

Ще одним способом, який дозволяє підвищити питомі енергетичні характеристики кремнієвих анодів, є покращення електричного контакту між частинками кремнію, що досягається введенням струмопровідних добавок в мікро-Si аноди, наприклад, графіту і / або нанорозмірної вуглецевої сажі [17]. Зростання вмісту струмопровідної добавки значно збільшує кількість заряд / розрядних циклів і необо-

ротну ємність кремнієвих анодів за рахунок покращеного електричного контакту між частинками, що, у свою чергу, обмежує агломерацію частинок кремнію. Буферна дія м'яких частинок струмопровідної добавки також перешкоджає, в певній мірі, значним змінам об'єму частинок кремнію і послаблює механічні напруження всередині аноду. Поряд із введенням струмопровідних добавок у даній роботі для підвищення характеристик аноду також запропоновано зменшити ступінь впровадження екстракції іонів літію шляхом звуження вікна потенціалів, в якому відбувається циклювання.

Загалом, значних змін об'єму не можна уникнути повністю, проте ступінь його змін можна ефективно зменшити при використанні в якості анодів матеріалів, що містить впорядковані пори. У цьому випадку вони будуть діяти як буферні шари, що перешкоджають змінам об'єму або зводять їх до мінімуму. До таких матеріалів, насамперед, можна віднести мезопористі нанодротини, 3D пористі матеріали і кремнієві нанотрубки.

Для покращення ємності і часу життя кремнієвих анодів було досліджено інкапсуляцію частинок кремнію в матрицю, яка забезпечує транспорт іонів літію та електронів [18-22]. Такий підхід представляє інтерес, оскільки він володіє механічною гнучкістю. Проте, при використанні агрегованих частинок, покритих вуглецем, це, як правило, призводить до сегрегації пошкоджених частинок кремнію і частинок вуглецю [23, 24]. Аноди, виготовлені на основі кремнієвих нанокристалів (n-Si) із середнім розмір частинок 30 нм, є недостатньо ефективними. Установлено, що хоча їх зарядна ємність після екстракції літію становить 3311 мА·год/г, збереження ємності після 5 циклів є нижчим за 200 мА·год/г, що становить 5% вихідної ємності. Такий результат вказує на те, що в такому матеріалі не забезпечується ефективного електричного контакту між частинками n-Si. Отже, мінімізація розмірів частинок, а також нанесення на їх поверхню провідної для іонів літію активної фази є ключовим моментом технології [25-27].

З іншої сторони можна вважати, що коли структура масивних зразків чи нанодротин містить впорядковані однорідно розділені пори, то вони можуть діяти як буферні шари, що перешкоджають об'ємним змінам матеріалу. Одним із таких прикладів є мезопористий SnO<sub>2</sub> і мезопористі фосфати олова, отримані з використанням твердого чи м'якого темплату [28-30]. Дані матеріали продемонстрували хороше збереження ємності, що вказує на роль мезопор у процесах циклювання.

Найбільш ефективним способом синтезу кремнієвих нанодротин чи масивних частинок з впорядкованими порами є використання темплатів. Серед них досить часто застосовуються мезопористі кремнезему чи Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (рис. 1). У роботах [31-33] для отримання нанодротин і нанотрубок були використані кремнезем SBA-15 [34], що володіє *рбтт* симетрією і містить двохрозмірні паралельні циліндричні пори, для яких характерна гексагональна симетрія, та Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> темплати. Після просочування та відпалу прекурсорів в темплатах дані батьківські темплати селективно

вилучалися у концентрованому розчині NaOH (для Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) чи HF (для кремнезему).

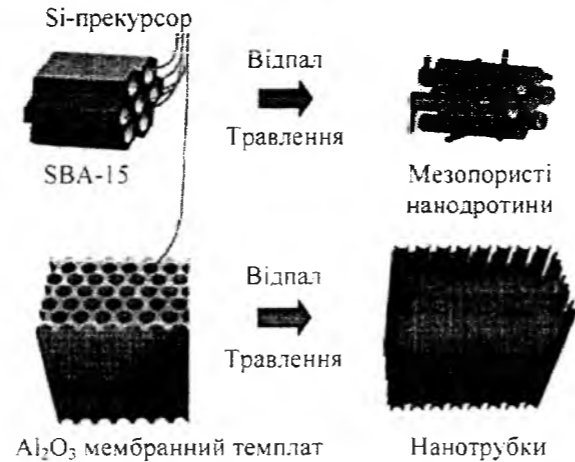


Рис. 1. Схематичне зображення процесу синтезу мезопористих нанодротин і нанотрубок з використанням темплату SBA-15 (а) і Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (б) [34].

**Анодні матеріали на основі 3D пористих частинок кремнію**

Осадження металів на пористі бімінеральні темплати (діатомові водорості з пористим кремнеземним остовом) дозволяє отримати метало-пористі 3D-структури [35]. Такий підхід був використаний для одержання спеціальних матеріалів, що застосовуються у пристроях фотоніки. Він передбачає інфільтрацію (просочення) матеріалу в мікросферичний кремнеземний темплат [36, 37]. Залежно від масового співвідношення SiO<sub>2</sub>-темплату і металевих прекурсорів можуть бути отримані 0D пустотілі і 3D пористі ансамблі наночастинок [38]. Як правило, при зростанні масової частки прекурсорів відносно SiO<sub>2</sub> ансамбль 0D пустотілих наночастинок перетворюється на ансамбль 3D пористих наночастинок (рис. 2).

Для запобігання утворення нижчих оксидних фаз SiO<sub>x</sub> на поверхні кремнієвих частинок використовують прекурсор, що забезпечують утворення кремній-вуглецевого (с-Si) матеріалу [39, 40]. Одержані в такий спосіб кремнієві частинки містять значну кількість пор, що демонструє рис. 3, а і б. СЕМ-аналіз поперечного перерізу с-Si частинок дозволяє виявити взаємозв'язані між собою пори, розміри яких становлять 200 нм, а товщина стінок пор – приблизно 40 нм (рис. 3, в) [41].

Порівняно з непористими наночастинками кремнію, збереження ємності для с-Si матеріалів при струмах 0,2С після 100 циклів рівне 99% (від 2820 до 2780 мА·год/г), тоді як при 1С – 90% (від 2668 до 2434 мА·год/г). Крім того, кулонівська ефективність с-Si частинок при обох струмах перевищувала 98% [42]. Збереження ємності 3D пористого кремнію є значно вищим, ніж для нанорозмірних Si-C композитів чи наночастинок кремнію [18-22]. СЕМ зображення також виявили незмінність вихідної морфології частинок навіть після циклювання. Високороздільний ТЕМ-аналіз дозволив встановити, що кристалічні наночастинки кремнію діаметром

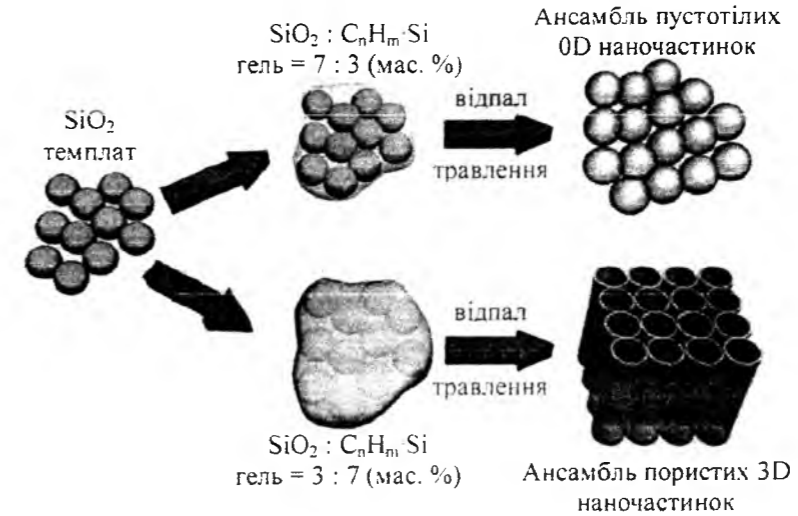


Рис. 2. Схематична діаграма отримання ансамблю 0D пустотілих і 3D пористих наночастинок [38].

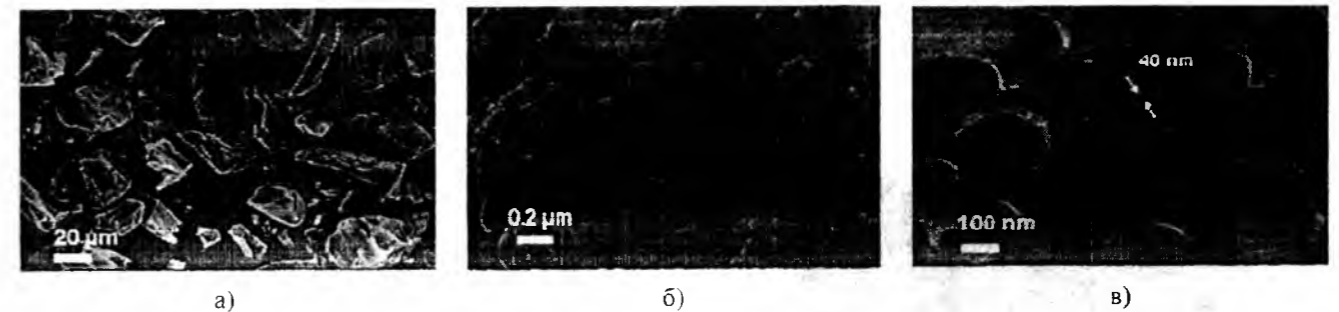


Рис. 3. СЕМ-зображення 3D пористих с-Si частинок після травлення [41].

менше 5 нм є розподілені всередині аморфної кремнієвої матриці. Як тільки ця аморфна кремнієва матриця сформується, вона також виконує функцію буферного шару, який запобігає змінам об'єму. Розміри кристалітів у цикльованих зразках зменшуються від 100 нм до 2-5 нм. Даний результат вказує на те, що вихідна кристалічна фаза кремнію не повністю трансформується в аморфну фазу навіть після інтенсивного циклювання. Така пориста структура забезпечує відкритий простір для нагромадження об'ємних змін у кремнії і передбачає легку релаксацію напруг без механічних пошкоджень під час впровадження літію. Крім того, хоча спостерігається нуклеація наночастинок кремнію після довготривалого циклювання, основна частина матеріалу залишається аморфною, що призводить до значних ізотропних змін об'єму.

**Анодні матеріали на основі нанодротин кремнію**

Мезопористі нанодротини кремнію отримують шляхом просочення темплату SBA-15 кремній-вмісним прекурсором (рис. 4) [43]. При цьому формуються мезопористі канали, розділені кремнієвими стінками, а також утворюється тонкий аморфний шар вуглецю, вміст якого становить 6 мас. %. Структура вуглецевого шару за даними раманівської спектроскопії є розвпорядкованою. Ізотерма адсорбції/десорбції азоту отриманого матеріалу належить до IV

типу з петлею гістерезису H1-типу, що характерно для мезопористих матеріалів [27]. Кристалічні розміри зразка, обчислені з використанням формули Шеррера, становлять приблизно 6,5 нм.



Рис. 4. ТЕМ-зображення нанодротин Si-C [43].

Аноди на основі мезопористих нанодротин кремнію демонструють початкову зарядну ємність 3163 мА·год/г при густині струму C/5 і кулонівську ефективність 86%. Необоротну ємність аноду (14%) пов'язують із формуванням ПТШ на поверхні нанодротів. Ємність аноду після 80 циклів знижується до 2738 мА·год/г, що складає 87% від початкової ємності. Згідно ТЕМ-аналізу вихідного і цикльованого (80 циклів) зразків, деякі мезопористі нанодро-

тини після циклювання зазнавали руйнування. Автори [44-47] нанодротини кремнію отримували безтемпературним методом.

#### Анодні матеріали на основі нанотрубок кремнію

Пористі кремнієві нанодротини і 3D пористі кремнієві наночастинки як анодні матеріали також придатні до циклювання. Це зумовлено тим, що обидва типи структур містять порожнечу, які здатні накопичувати об'ємні зміни в кремнії і дозволяють плавну релаксацію напруг без механічного пошкодження частинок під час впровадження в них літію. Але дані матеріали виявляють підвищену поляризацію при вищих рівнях струму і деяке зменшення ємності впродовж багатьох циклів. Причиною цього, найбільш ймовірно, може бути обмежена площа поверхні, яка доступна до електроліту, і безперервний ріст ПТШ на міжфазній границі кремній / електроліт [48].

Для уникнення цього пропонується використовувати кремнієві нанотрубки [48], сформовані в пористому об'ємі оксиду алюмінію. Зазначеним способом отримують ансамблі однорідних кремнієвих нанотрубок із зовнішнім діаметром ~ 200-250 нм і товщиною стінок ~ 40 нм (рис. 5).

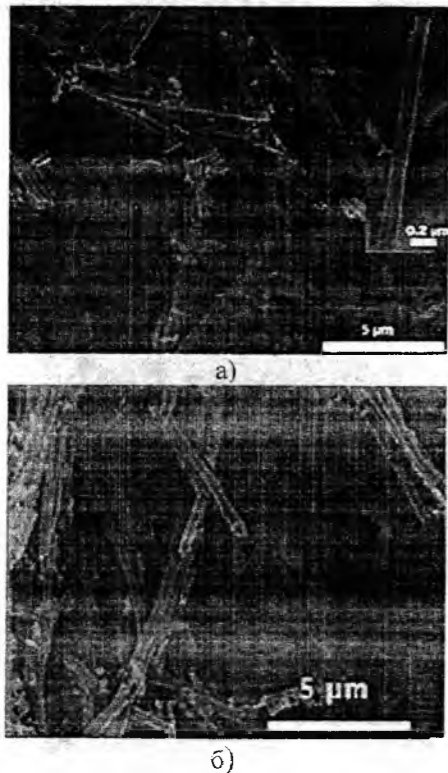


Рис. 5. СЕМ-зображення кремнієвих нанотрубок після ультразвукової обробки (а) та після 200 циклів (б) [48].

При використанні даного матеріалу, як аноду, у парі з  $\text{LiCoO}_2$ , як катода, початкова ємність при струмах 3С і 5С становила більше 3000  $\text{mA}\cdot\text{год}/\text{г}$ , а після 200 циклів збереження ємності при струмі 1С рівне 89%. Ці результати можна порівняти із результатами, отриманими для електрохімічного джерела на основі комерційного графіту. Морфологічні зміни

кремнієвих нанотрубок після 200 циклів впровадження / екстракції іонів літію досліджувалися методом СЕМ. За даними цих досліджень вихідна морфологія анодного матеріалу, як правило, зберігалася. ТЕМ-дослідження виявило наявність нанокристалів кремнію із розмірами, меншими за 5 нм. У наночастинках кремнію енергетичний бар'єр для нуклеації є меншим, оскільки значна частка атомів на поверхні знаходиться у високоенергетичних станах [48-50]. Отже, завдяки своїй високо розпорядкованій природі аморфна кремнієва матриця має багато дефектів, які можуть діяти як нуклеаційні стани для утворення нанокластерів кремнію.

Перспективними щодо практичного використання в ЛДС є відкриті кремнієві нанотрубки і взаємозв'язані кремнієві сфери [51, 52].

При розрядженні джерела з анодом на основі відкритих нанотрубок кремнію його ємність впродовж 10 циклів становить ~ 3000  $\text{mA}\cdot\text{год}/\text{г}$ , однак після 50 циклів вона зменшується на 50% [51]. Використання нанотрубчастих конструкцій забезпечує простір для накопичення об'ємних змін, що виникають при впровадженні / екстракції іонів літію, тоді як на обмеженій площі поверхні, що контактує з електролітом, відбувається формування ПТШ. Автори використали жертвний темплат з подальшим осадженням кремнію з парової фази і вилученням темплату шляхом високотемпературного відновлення. Таким способом були отримані полікристалічні кремнієві нанотрубки з внутрішнім радіусом 30 нм, товщиною 30 нм і висотою 3-5  $\mu\text{m}$ .

Іншою геометрією наноструктурованого кремнію є взаємозв'язані порожнечі сфери [52]. Матеріал, що мав однорідні за розміром частинки, був синтезований з використанням темплатного методу шляхом хімічного осадження кремнію з парової фази  $\text{SiH}_4$ . При циклюванні струмами С/10 початкова розрядна ємність становила 2725  $\text{mA}\cdot\text{год}/\text{г}$  і її значення зменшувалося на 8% на кожні 100 циклів. Для порівняння матеріалу до і після циклювання були використані *ex situ* ТЕМ- і СЕМ-методи. Зростання товщини оболонки від 25 до 46 нм і зовнішнього діаметра від 200 до 237 нм вказувало на 240% розширення об'єму. Жодного розтріскування сфер не було виявлено, що вказує на зменшену дифузію, викликану напругами, порівняно з кремнієвими нанодротинами. Оскільки поверхня сфер після 40 циклів стає шорсткою, порожнечі центри зменшують площу контактної поверхні з електролітом і, як наслідок, це приводить до утворення ПТШ. Особливістю даного анодного матеріалу є те, що міжчастинкове зрощення виключає необхідність використання при його виготовленні зв'язуючих і струмопровідних добавок.

## II. Композиційні аноди на основі Si та пасивної матриці

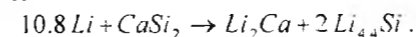
Іншою технологією, яка використовується для подолання об'ємного розширення частинок кремнію під час інтеркаляції / деінтеркаляції іонів літію, є

створення композитних структур, що складаються з неактивної матриці-«господаря», в якій дисперговано частинки кремнію. Неактивна матриця, яка використовується в аноді, діє як амортизатор і накопичує об'ємні зміни в активному кремнієвому матеріалі, запобігаючи розтріскуванню аноду. Така активна матриця повинна володіти високою механічною міцністю, а також, в ідеалі, високою електронною провідністю для забезпечення реакцій переносу заряду. Із цією метою було використано ряд металічних сполук, таких як  $\text{TiN}$  [53],  $\text{TiB}_2$  [54],  $\text{SiC}$  [55] і  $\text{TiC}$  [56]. Під час циклювання в діапазоні напруг від 0,05 до 1,2 В такі аноди володіли стабільною оборотною ємністю 300 ÷ 400  $\text{mA}\cdot\text{год}/\text{г}$  впродовж 15 циклів. Дані значення були меншими порівняно до їх теоретичного значення, яке становило 700 ÷ 900  $\text{mA}\cdot\text{год}/\text{г}$ . Для покращення електрохімічних характеристик  $\text{Si-TiN}$  чи  $\text{Si-TiB}_2$  композиційних анодів досліджувалась технологія покриття частинок вуглецем [57, 58]. Незалежно від матриці всі кремнієві аноди володіли подібними заряд / розрядними характеристиками. Вуглецеве покриття, яке діє як еластична зв'язуюча сітка, покращує циклічні характеристики за рахунок зростання електронної провідності і механічної цілісності. Крім цього, інкапсуляція кремнію у композиційну структуру призводить до кращої акомодатії його об'ємних змін. При використанні в якості анодів Si-M-C композитів [58] початкове значення оборотної ємності при циклюванні у діапазоні напруг 0,05 ÷ 1,5 В становило 800  $\text{mA}\cdot\text{год}/\text{г}$ , а після 35 циклів значення оборотної ємності – близько 90% від ємності другого циклу (600  $\text{mA}\cdot\text{год}/\text{г}$ ).

Поряд з нітридами і карбідами металів досліджувалися оксиди металів, наприклад  $\text{TiO}_2$  і  $\text{ZrO}_2$ , які наносилися на частинки кремнію з використанням золь-гель методу [59]. Значення необоротної ємності для вказаних матеріалів впродовж 16 циклів становило 800 і 900  $\text{mA}\cdot\text{год}/\text{г}$  (циклювання проводилося в діапазоні напруг 0,0 ÷ 1,2 В).

Були також досліджені ряд інших сполук кремнію, що містили неактивну матрицю-«господаря» М, наприклад  $\text{SiB}_3$ ,  $\text{CaSi}_2$ ,  $\text{CoSi}_2$ ,  $\text{FeSi}_2$  і  $\text{NiSi}_2$  [60]. Дані, приведені в табл. 2, засвідчують, що найбільшим значенням оборотної ємності володіє система на основі  $\text{CaSi}_2$  і  $\text{NiSi}_2$ , а найменшим –  $\text{CoSi}_2$  і  $\text{FeSi}_2$ .

Для з'ясування причин досягнення високого значення оборотної ємності  $\text{CaSi}_2$  аноду були проведені подальші дослідження [61]. Грунтуючись на фазовій діаграмі стану системи Ca-Si-Li при кімнатній температурі, авторами була запропонована наступна реакція для впровадження іонів літію в  $\text{CaSi}_2$  анод:



Очевидно, що металічний літій в цій сполучі утворює сплав з кремнієм, формуючи ряд Li-Si сплавів. При циклюванні в діапазоні напруг 0,005 ÷ 1,5 В зарядна ємність становить більше 1500  $\text{mA}\cdot\text{год}/\text{г}$ , а після 10 циклів вона зменшується до 310  $\text{mA}\cdot\text{год}/\text{г}$ . Причиною високої втрати ємності при циклюванні є, на думку авторів, механічні властивості матриці

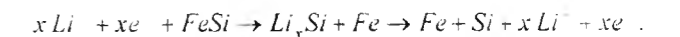
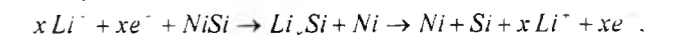
сплаву, зокрема температура плавлення, модуль Юнга і в'язкість. Оскільки модуль Юнга і в'язкість є відповідно прямо і обернено пропорційними до температури плавлення, а сплави Ca-Si загалом володіють низькою температурою плавлення, високими значеннями модуля пружності і в'язкості, то це означає, що вони не можуть витримувати значні об'ємні зміни, в результаті чого спостерігається значне падіння ємності під час циклювання.

Таблиця 2

Питомі енергетичні параметри анодних матеріалів [60]

Матеріал аноду	Молярна маса матеріалу, г/моль	Перше делітіювання, Лі/моль	Ємність делітіювання, $\text{mA}\cdot\text{год}/\text{г}$
$\text{CoSi}_2$	115,11	0,25	58
$\text{FeSi}_2$	112,03	0,25	6
$\text{NiSi}_2$	114,87	0,85	198
$\text{CaSi}_2$	96,26	1,15	320
$\text{SiB}_3$	60,52	1	443
$\text{SiO}$	44,09	1,1	669
$\alpha\text{-Si}$	28,09	1,05	1002

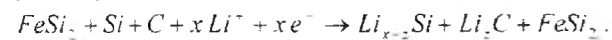
Було також запропоновано використовувати в якості анодів ЛДС сполуки кремнію з високопровідними компонентами, наприклад Ni [62], Fe [63] і Cu [13]. Авторами були запропоновані наступні реакції процесу впровадження / екстракції іонів літію в матеріалах NiSi і FeSi:



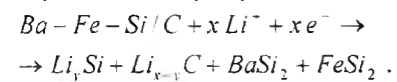
Теоретичне значення ємності для NiSi становить 1360  $\text{mA}\cdot\text{год}/\text{г}$  при умові, що весь кремній реагує з літієм, формуючи сполуку  $\text{Li}_{4.4}\text{Si}$ . Встановлено, що після першого заряду / розряду Ni і Fe перебувають в атомарному стані і можуть діяти як буферна матриця, яка перешкоджає об'ємним змінам кремнію. Хоча обидва ці аноди володіють близьким значенням початкової оборотної ємності, анод на основі NiSi продемонстрував краще збереження ємності, ніж анод на основі FeSi [63].

Для покращення циклічної стабільності FeSi-сплавів було запропоновано отримувати їх шляхом прожарювання порошоків Fe і Si при температурі 1000°C з подальшим їх перемелюванням [64]. Відпал призводить до зростання енергії зв'язку між Fe і Si. Отримані механічним перемелюванням порошки Fe і Si змішувалися з графітом для покращення буферної дії при роботі аноду, а потім отримана суміш також піддавалася перемелюванню в млині. За даними X-променевої дифрактометрії отримані FeSi-сплави містять фази  $\alpha\text{-FeSi}_2$  і  $\beta\text{-FeSi}_2$ . Припускалося, що частинки кремнію інкапсулюються в  $\text{FeSi}_2$ , що буде діяти як буферна матриця. Проте, такі FeSi-сплави продемонстрували низьку оборотність і погану циклічну поведінку. Остання пов'язується із малою кількістю наявної в аноді  $\text{FeSi}_2$ -фази, яка не повністю покриває всі частинки кремнію. Додавання графіту при формуванні сплаву дозволяє отримати значення

зарядової ємності на рівні 800 мА·год/г. Після 25 циклів зарядна ємність становила 550 мА·год/г. Таким чином, додавання графіту зумовлює зростання оборотної ємності аноду і покращує його циклічні характеристики. Хоча анод типу Fe-Si/графіт продемонстрував кращі електрохімічні параметри, він також володіє достатньо високою необоротною ємністю, що є його потенційним недоліком. Подібні результати були отримані в роботі [65] при дослідженні аноду на основі композиційного матеріалу Fe-Si/C, отриманого перемелюванням сплаву Fe-Si і графіту. За даними X-променевої фотоемісійної спектроскопії Fe-Si/C-анод володіє композитною структурою, в якій графіт виконує функцію зовнішньої оболонки, а FeSi сплав містить в собі дисперговані частинки кремнію. Авторами також була запропонована струмоутворююча реакція виду:



Покращені циклічні характеристики даного електродного матеріалу пов'язані з його "сандвічевою" структурою, яка запобігає значним об'ємним змінам. Для подальшого підвищення циклічної стабільності сполуки Fe-Si-графіт автори [66] запропонували додавати до цього сплаву в процесі перемелювання барій. За даними X-променевої дифрактометрії на дифрактограмі Ba-Fe-Si/C-аноду виявлені рефлекси, що належать фазам BaSi<sub>2</sub> і FeSi<sub>2</sub>. На основі даних результатів і результатів X-променевої фотоемісійної спектроскопії була запропонована реакція струмоутворюючого процесу за участю даного електродного матеріалу:



Порівняно із чистими кремнієвими анодами, Ba-Fe-Si-аноди володіють кращими циклічними характеристиками. Це зумовлено наявністю BaSi<sub>2</sub> і FeSi<sub>2</sub> сплавів, які відіграють роль неактивної буферної матриці, що компенсує об'ємні зміни в частинках кремнію. Проте, після 15 циклів оборотна ємність Ba-Fe-Si анодів становить менше 400 мА·год/г. При додаванні графіту значення оборотної ємності після 15 циклів становило 420 мА·год/г. Збільшення ємності анодного матеріалу пов'язують з графітом, який запобігає агрегації частинок кремнієвої фази.

У роботі [67] автори досліджували композит типу Ni-Si/C, отриманий методом дугового плавлення з його подальшим високоенергетичним механічним перемішуванням. Залежно від масового співвідношення між сплавом Si/Ni та графітом C питома оборотна ємність досліджуваних анодів становила 780 мА·год/г (Si/Ni: C=7:3) після 40 циклів, 785 мА·год/г (Si/Ni: C=6:4) після 50 циклів, 725 мА·год/г (Si/Ni: C=5:5) після 50 циклів і 680 мА·год/г (Si: C=5:5) після 50 циклів. Високі значення оборотної ємності автори пов'язують із кращою акомодатією об'ємних змін за рахунок наявності у матеріалі фаз NiSi, NiSi<sub>2</sub> та розупорядкованих графітових шарів. Для покращення циклічних характеристик Ni-Si/C анодів у роботі [68] було запропоновано проводити покриття частинок сплаву вуглецем.

Як неактивні матриці для анодів ЛДС досліджені також сполуки типу C-B-Si-N [69]. При циклюванні невисокими густинами струмів (0.01 мА/см<sup>2</sup>) питома оборотна ємність даного матеріалу становила 500 мА·год/г, а кулонівська ефективність – 73 %.

Хоча циклічна стабільність анодів на основі порошкоподібних матеріалів, отриманих з кремнію, покритого неактивною матрицею, є кращою за стабільність чистих кремнієвих анодів, вона все ще є недостатньою для їх практичного використання. У 2005 р. корпорація Sony випустила на ринок ЛДС марки "Nexelion" на основі олово-вмісної аморфної складової [70]. Даний елемент володіє на 30 % більшою ємністю за рахунок використання сплаву загальної формули  $SnM^1_xM^2_yM^3_z$ , де  $M^1$ ,  $M^2$ ,  $M^3$  – Co, Cr та In відповідно. Це дозволило подолати значні об'ємні зміни в анодах на основі олова, що мають місце під час впровадження та екстракції іонів літію. Після тестування анодів за умови  $M = 0.2 < x < 1$  для всіх трьох композицій було досягнуто значення оборотної ємності на рівні 92 %. Оскільки Co, Cr та In не реагують з літієм, вони можуть обмежувати зміни у формі та розмірах частинок олова, що, у свою чергу, призводить до підвищення циклічної стабільності анодів на їх основі.

Таким чином, використання як анодів кремнію, покритого неактивною матрицею, призводить до зменшення оборотної ємності. У випадку заміни частинки неактивної матриці активною, наприклад у вигляді графіту чи піролітичного вуглецю, відбувається зростання як оборотної ємності, так і кулонівської ефективності.

### III. Композиційні аноди на основі Si та активної матриці

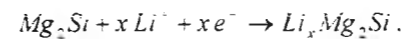
У даному розділі розглянемо використання як анодів ЛДС матеріалів на основі композитів Si-метал і Si-вуглець.

#### 3.1. Композиційні аноди типу Si-метал

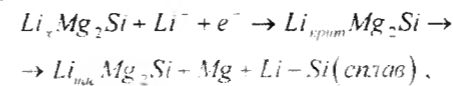
Оскільки срібло та магній при кімнатній температурі можуть оборотно взаємодіяти з іонами літію і формувати сплави, то природно, постало питання, чи можуть застосовуватися сплави на основі даних металів із кремнієм як аноди ЛДС. У роботі [71] як аноди досліджувалися сплави типу Mg<sub>2</sub>Si. У процесі заряду/розряду в діапазоні напруг 0,0 ÷ 1,5 В при струмі 10 мА/г їх зарядна ємність становила 1370 мА·год/г, а розрядна – 1074 мА·год/г. Зарядова ємність була еквівалентна впровадженню 3,9 атомів літію а одне атомне угруповання Mg<sub>2</sub>Si. Після 10 заряд-розрядних циклів зарядна ємність швидко спадала і становила тільки 100 мА·год/г. Для з'ясування причин швидкого спаду ємності авторами досліджувалися механізми процесу впровадження іонів літію методами X-променевої дифрактометрії та атомної емісійної спектроскопії. Грунтуючись на

результатах даних досліджень, у роботі [72] були запропоновані наступні механізми взаємодії іонів літію з Mg<sub>2</sub>Si:

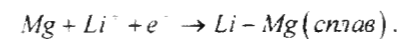
перший етап:



другий етап:



третій етап:



На першому етапі літій впроваджується в октапозити Mg<sub>2</sub>Si, формуючи Li<sub>x</sub>Mg<sub>2</sub>Si. Коли концентрація літію в Li<sub>x</sub>Mg<sub>2</sub>Si досягає критичного значення 0.17, сполука розпадається на фазу Li<sub>max</sub>Mg<sub>2</sub>Si і Li-Si-сплав (другий етап). На третьому етапі здійснюється впровадження літію в магній з утворенням Li-Mg сплаву. Під час екстракції літію відбуваються оборотні реакції з формуванням Mg<sub>2</sub>Si. А на завершальній стадії екстракції кількість магнію є незначною. Порівнюючи фазовий склад свіжого і цикльованого анодів виявили наявність фаз Li-Mg і Mg наприкінці екстракції. Неповне вилучення іонів літію за рахунок його попадання в пастки в середині аноду є причиною падіння ємності. Впровадження літію в залишкову фазу магнію призводить до змін об'єму, які накладаються на об'ємні зміни в результаті впровадження літію в Mg<sub>2</sub>Si, що призводить до розтріскування та руйнування електроду.

Як аноди ЛДС також досліджувалися SiAg-сполуки, отримані перемелюванням порошоків Si і Ag впродовж 2, 15 і 50 год [73]. X-променевий дифракційний аналіз виявив, що частинки кремнію є нанорозмірними, а СЕМ-дослідження засвідчили однорідний розподіл кремнію і срібла в об'ємі аноду. Проте механічне розтріскування електроду за рахунок значних об'ємних змін призводить до погіршення циклічних характеристик джерела струму. У роботі [74] були досліджені SiAg аноди, отримані хімічним відновленням частинок срібла на кремнії. X-променевий енергодисперсійний аналіз виявив, що поверхня кремнію повністю була покрита сріблом. Покращені характеристики таких анодів пов'язували із формуванням плівки ПТШ, утворення якої не спостерігалось на поверхні частинки чистого кремнію. Припускалося, що ПТШ плівка підтримує контакт між частинками кремнію у процесі впровадження літію, зберігаючи при цьому цілісність аноду.

Іншим металом, в який можлива оборотна інтеркаляція іонів літію, є олово. У зв'язку з цим ряд Si-Sn-сплавів були досліджені як аноди ЛДС. Серед тестованих зразків можна виділити аморфні плівки a-Si<sub>0.66</sub>Sn<sub>0.34</sub>, які володіють високою електропровідністю. Під час циклювання у діапазоні напруг 0,0 ÷ 1,3 В початкова зарядна ємність даних анодів становила 2000 мА·год/г, а розрядна – ~1900 мА·год/г [75]. Заряд-розрядні криві за своїм виглядом були монотонно спадними і не містили жодного плато. Також не було виявлено змін на залежностях диференціальної ємності, що у

поєднанні з попереднім фактом вказує на фазову стабільність матеріалу в процесі циклювання. Для встановлення механізмів перебігу струмоутворюючих реакцій автори використали метод X-променевої дифрактометрії у процесі циклювання аноду. За їх результатами плівка залишалась завжди аморфною. На кінцевій стадії заряду формувалася сполука a-Li<sub>4.4</sub>Si<sub>0.66</sub>Sn<sub>0.34</sub>.

Для покращення електричного контакту між струмовідводом і кремнієвим активним матеріалом автори [76] сформували багатшарову структуру, в якій частинки кремнію знаходилися в середині, шар інтерметаліду – посередині, а синтетичний графіт – на зовні. Отриманий матеріал містив від 30 до 70 мас. % кремнію. Як інтерметаліди застосовувалися Mg<sub>2</sub>Si, CoSi<sub>2</sub>, NiSi<sub>2</sub>. Середній шар запобігав значним об'ємним змінам, тоді як зовнішній шар збільшував електронну провідність. Отримана конфігурація матеріалу дала можливість підвищити значення збереженої ємності до рівня 80 % впродовж 300 циклів.

Були також зроблені спроби капсулювати кремній в метал (Sn, Zn, Al), який виконував функцію активної матриці і містив також меншу частку інших неактивних металів (Cu, Co, Ni, Ti, B, Sb) [77-79]. Поєднання вказаних металів з кремнієм здійснювалося через їх сплавлення і подальше подрібнення. Отримані порошки містили частинки кремнію, які були рівномірно розподілені в активній металевій матриці та інтерметалідній сполуці, наприклад Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>, Cu<sub>5</sub>Zn<sub>8</sub>, Ni<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub> та ін. За даними гальваностатичних досліджень, які проводилися у діапазоні напруг 0,0 ÷ 1,2 В впродовж 30 циклів, вказані аноди володіли значенням оборотної ємності в межах 1100 ÷ 1700 мА·год/г. Крім того, сплав Si-Sn-Ni продемонстрував достатньо високе значення збереженої ємності [77]. Для ЛДС з анодом на основі даного сплаву і з катодом на основі LiCoO<sub>2</sub> її значення на 100 циклі становило 75 %. Авторами пов'язують таку поведінку системи із мінімізацією об'ємних змін за рахунок дисперсного стану кремнію в складній матриці.

#### 3.2. Композиційні аноди типу Si/C

Хоча циклічні характеристики анодів на основі композитів типу Si-металічна активна/неактивна матриця є значно кращими, ніж для анодів на основі чистого кремнію, проте падіння ємності при циклюванні все ж залишається неминучим. Навіть використання відносно міцних металів не в змозі запобігти 400 % змінам об'єму кремнію та їх розтріскуванню, що призводить до втрати електричного контакту між частинками. Для подолання вказаної проблеми функцію активної матриці для частинок кремнію може виконувати вуглець, який має малу молярну масу, достатню електропровідність, високу сорбційну ємність щодо іонів літію та мале об'ємне розширення.

У зв'язку з цим матеріали, отримані шляхом диспергування частинок кремнію у вуглецевій матриці, також досліджувалися як аноди ЛДС. Як правило, для отримання композиційних матеріалів даного

типу застосовуються різні методи, серед яких найбільш поширеними є піроліз органічних речовин: хіміко-термічне осадження з газової фази: поєднання піролізу та механічного перемелювання компонентів: золь-гель технології та ін.

Перші роботи по дослідженню композитів Si/C для їх використання як анодів ЛДС були розпочаті на початку 1990 рр. Уперше композит Si/C був отриманий термічним піролізом кремній- і вуглець-вмісних полімерів (поліметилфенілсилоксану і поліфенілсесквісилоксану) в діапазоні температур  $900 \pm 1300^\circ\text{C}$  [80]. Обидва матеріали були аморфними. Їх оборотна ємність становила  $550 \text{ mA}\cdot\text{год}/\text{г}$ , а необоротна – близько  $300 \text{ mA}\cdot\text{год}/\text{г}$ . При проведенні піролізу при  $1300^\circ\text{C}$  і вище аноди характеризувалися низькою оборотною ємністю (менше  $200 \text{ mA}\cdot\text{год}/\text{г}$ ) та великою необоротною ємністю, що зумовлено повним виділенням кисню з одночасним формуванням карбїду кремнію.

У роботі [81] як аноди досліджувалися матеріали, отримані із суміші полімерів загальної формули  $(R^1R^2R^3SiO_{0.5})_m (R^4R^5SiO)_x (R^6SiO_{1.5})_y (SiO_{4.2})_z$ , де  $R^1 - R^6$  являють собою водневі та алкілові групи, а  $m, x, y, z$  – молярні частки. Електрохімічні властивості отриманих матеріалів вдалося пояснити на основі побудови трикутника Гіббса для Si, C і O. Більшість зразків лежать поблизу лінії, яка з'єднує вуглець і  $SiO_{1.5}$ . Вздовж цієї лінії оборотна ємність зростає від  $340 \text{ mA}\cdot\text{год}/\text{г}$  для чистого вуглецю до максимального значення  $890 \text{ mA}\cdot\text{год}/\text{г}$  для складу 25 мас. % Si, 45 мас. % C і 30 мас. % O. Якщо вміст вуглецю далі зменшується, то це призводить до спаду необоротної ємності, практично до нульового значення. Дані результати вказують на важливу роль вуглецю у підвищенні оборотної ємності. За даними X-променевої дифрактометрії матеріалу складу 25 мас. % Si, 45 мас. % C і 30 мас. % O встановлено, що він складається з аморфного скла Si-C-O, диспергованого в розпорядкованому вуглеці. Авторі також зробили висновок, що збільшення вмісту кисню зумовлює зростання необоротної ємності та розрядного потенціалу.

Для отримання анодів бажаного складу (при якому досягається максимальне значення питомої ємності), у роботі [82] автори досліджували поведінку анодів на основі композиту Si/C, отриманого із епоксидної смоли та 3-гліцидоксипропілтриметоксисилану. Піроліз епоксидної смоли дав можливість отримати розорієнтований вуглець у формі окремих графенових шарів; піроліз силану – сполуку у вигляді аморфного скла  $C_{0.5}Si_{0.19}O_{1.31}$ . Оптиміальний склад аноду був одержаний при використанні 50 % силану і 50 % смоли. Значення оборотної ємності для аноду вказаного складу становило  $770 \text{ mA}\cdot\text{год}/\text{г}$ .

Вплив вмісту кисню та сірки у прекурсорах на величину необоротної ємності з'ясувався авторами [83, 84]. При застосуванні анодів на основі ПВХ-смола спостерігалось значне зменшення необоротної ємності. Проте, це також призводило до зниження оборотної ємності за рахунок втрати активної Si- та неактивної Si-C-фаз. При наявності значної кількості

Si і S відбувається впровадження значної кількості іонів літію: паралельно має місце зростання необоротної ємності, оскільки частина літію захоплюється сіркою.

У роботі [85] при дослідженні Si/C анодів, отриманих піролізом кам'яновугільної смоли та силанових полімерів, значення оборотної ємності знаходилося в межах від 320 до  $450 \text{ mA}\cdot\text{год}/\text{г}$ , а необоротної –  $300 \text{ mA}\cdot\text{год}/\text{г}$ .

Використання Si/C-анодів, отриманих із поліметакрилітрїл/дивїнілбензолного (ПМАН ДВБ) сополїмеру як прекурсорю вуглецю, і тетраметилсилану (ТМС) чи гетравїнілсилану (ТВС) як прекурсорю кремнію, дало можливість отримати значення оборотної ємності відповідно  $394 \text{ mA}\cdot\text{год}/\text{г}$  (ПМАН ДВБ-ТМС) і  $363 \text{ mA}\cdot\text{год}/\text{г}$  (ПМАН ДВБ-ТВС) та необоротної ємності  $576 \text{ mA}\cdot\text{год}/\text{г}$  і  $601 \text{ mA}\cdot\text{год}/\text{г}$ . Кулонівська ефективність після першого заряд/розрядного циклу становила лише 26 %, що не дозволило ефективно використовувати їх як аноди ЛДС [86].

Отже, наявність значного вмісту кисню в анодах зумовлює високе значення необоротної ємності. Для подолання вказаних недолїків автори [87, 88] використовували матеріали, що не містили кисень: бензол, як прекурсор вуглецю, та  $SiCl_4$  і  $(CH_3)_2Cl_2Si$ , як прекурсор кремнію. У даному випадку оборотна та необоротна ємності Si/C композиту становили відповідно  $640$  і  $120 \text{ mA}\cdot\text{год}/\text{г}$ .

У роботі [89] частинки кремнію термічно осаджували з пари силану ( $SiCl_4$ ) на частинки мезовуглецевих мікробус при температурах  $450$  і  $500^\circ\text{C}$ . Методом раманівської спектроскопії встановлено, що кристалїчний кремній покриває частинки вуглецю, проте в незначній кількості ( $0.036$  і  $0.05$  мас. % при  $450$  і  $500^\circ\text{C}$  відповідно). Хоча матеріал аноду, отриманий при  $450^\circ\text{C}$ , володїв вищою оборотною ємністю ( $462 \text{ mA}\cdot\text{год}/\text{г}$ ), ніж матеріал на основі чистого вуглецю ( $290 \text{ mA}\cdot\text{год}/\text{г}$ ), його кулонівська ефективність становила тільки 45 % порівняно із 77.5 % для вуглецевого аноду. Низьке значення кулонівської ефективності автори приписували формуванню ПТШ плївки, необоротному утримуванию іонів літію та втраті активного матеріалу.

Аналогічні дослідження були проведені в роботах [90, 91], де проводили осадження наночастинок кремнію на графіт марки Timcal KS-6. За даними СЕМ-аналїзу в результаті піролізу одержувався композит Si/C, в якому сферичні частинки кремнію розміром  $10 \pm 20 \text{ nm}$  зв'язувалися із поверхнею графіту. За даними мікрозондового аналізу вміст кремнію становив 7,1 мас. %. Під час першого заряду/розряду аноду відбувалося одночасне впровадження іонів літію в наночастинки кремнію і графіт. У процесі подальшого циклювання в діапазонї напруг  $0.005 \pm 1.0 \text{ V}$  втрати ємності становили 0,15 % за один цикл. При збільшенні вмісту кремнію до 20 мас. % початкова зарядна і розрядна ємності складали 1350 і  $1000 \text{ mA}\cdot\text{год}/\text{г}$  відповідно. Після 100 циклу оборотна ємність аноду була вищою за  $900 \text{ mA}\cdot\text{год}/\text{г}$ , тобто спад ємності не перевищував 1 %. Хороші циклічні характеристики аноду автори

пов'язували із малим розміром частинок кремнію (50 nm) та їх сильною адгезією до графіту. Вважалося, що аморфний оксидний шар на поверхні частинок кремнію відіграє важливу роль у покращенні циклічних параметрів аноду.

Оскільки вуглець володїє меншою питомою поверхнею, ніж кремній, то для зменшення необоротної ємності за рахунок формування ПТШ плївки були зроблені спроби осадити вуглець на частинки кремнію. Використовуючи дані підходи, у роботах [92-95] були отримані і протестовані як аноди ЛДС композиційні матеріали типу Si/C. Осадження вуглецю на частинки кремнію проводили шляхом піролізу бензолу в потоці азоту при температурі  $1000^\circ\text{C}$ . Значення заряд/розрядної ємності аноду для перших 50 циклів були дуже близькими, що вказувало на високу кулонівську ефективність даного аноду. Крім того, обмеження впровадження літію нижче  $Li_{1-x}Si$  також підвищило збереження ємності. Було встановлено також, що незалежно від режимів циклювання гратка кремнію зазнає поступового руйнування у процесі впровадження/екстракції іонів літію, а вуглецеве покриття є неефективним для запобігання цих процесів [93]. Для покращення циклічних параметрів анодів у роботі [94] запропоновано при їх формуванні додавати графіт. Кремній і графіт у масовому співвідношенні 1:1 перемїшувалися для досягнення однорїдної сумїші, після чого на частинки сумїші осаджувався вуглець. Анод мїстив два типи вуглецю – графіт та розорїєнтований вуглець, отриманий методом термічного розпаду парів бензолу. На заряд/розрядній кривї було виявлено одиничне плато, яке автори не змогли приписати жодній із чотирьох Li-Si фаз. Згідно кривих диференціальної ємності [94] та *in-situ* X-променевого дифракційного аналізу [95] було встановлено, що під час першого заряду іони літію спочатку насичують вуглець, а потім утворюють аморфні фази з кремнієм. Під час другого циклу літїй одночасно утворює сполуки з вуглецем і аморфним кремнієм. На подальших циклах відбувається зменшення інтенсивності рефлексів, що відповідають кремнію. За даними *ex-situ* X-променевої дифракції [94] анод мїстить тільки фази кремнію та вуглецю. Досліджувані аноди характеризувалися кращими циклічними характеристиками порівняно з анодом на основі чистого кремнію, проте чїтко спостерїгалось падіння ємності після тривалого циклювання. Для встановлення причин спаду ємності були досліджені аноди із різним вмістом води. Як виявилось, наявність води вносить негативний вплив на циклічну поведінку анодів. Аноди з низьким вмістом води ( $< 20 \text{ ppm}$ ) володїють оборотною ємністю  $800 \text{ mA}\cdot\text{год}/\text{г}$  впродовж 30 циклів, після чого відбувається швидкий її спад (загальна необоротна ємність аноду становить  $1000 \text{ mA}\cdot\text{год}/\text{г}$ ). При вмісті води 250 ppm вдалось здїйснити трохи більше 10 заряд/розрядних циклів.

У роботі [96] для з'ясування причин падіння ємності анодів на основі чистого кремнію та композиту Si/C, до яких додавали струмопровідні добавки (графїт марки KS-6 і ацетиленову сажу марки

Super B), проводили тестування електродів до встановлення певного значення зарядної ємності. Зокрема, при обмеженні зарядної ємності значеннями 800 і  $1000 \text{ mA}\cdot\text{год}/\text{г}$  для анодів на основі чистого кремнію протяжність першої ділянки становила 52 і 12 циклів відповідно, тоді як розрядна ємність спадала, починаючи з 26 і 9 циклу. Така поведінка пов'язана із поганим електричним контактом між частинками кремнію і втратою цілісності аноду під час циклювання. Для аноду на основі композиту Si/C ситуація є зовсім іншою. Для обох вказаних ємностей перехід від першої ділянки до другої відбувався після 55 циклу, що зумовлено, в першу чергу, стабільністю структури електроду за рахунок осадження вуглецю та відсутності локальної деградації аноду внаслідок формування провідного каркасу з графіту та ацетиленової сажи. Вимїрювання опору аноду дало значення 26 мкОм для композиту Si/C і 55 мкОм для чистого кремнію, що також підтверджує переваги використання осадження вуглецю при формуванні анодів.

У роботі [97] досліджували поведінку Si/C анодів, отриманих піролізом нано-Si, смоли і графіту (1:3:1) при температурі  $900^\circ\text{C}$  впродовж 1 год. Пориста структура нано-Si/C-аноду не тільки дала можливість підвищити ємнісні характеристики матеріалу, але й покращити його механїчну стабільність за рахунок послаблення напруг, що виникають внаслідок змін об'єму при циклюванні. Для підвищення циклічних параметрів ЛДС автори [98] запропонували до Si/C композиту додавати  $CaCO_3$ . Указана добавка зумовлює формування у процесі циклювання сполук  $CaSi_2$  і  $Ca_2Si$ , які підвищують механїчну стїйкість аноду і запобігають наслідкам від об'ємних змін кремнію.

Автори [99] для виготовлення кремній-вуглецевого аноду використали полівїнілхлорид, розчин якого змішували із нано-Si і графітом, а отриману сумїш нагрївали при температурі  $900^\circ\text{C}$  впродовж 2 год. Хоча циклічна стабільність аноду була такою ж, як і аноду без графіту, проте початкове значення оборотної ємності та кулонівської ефективності було вищим за рахунок додавання графіту, який підвищує однорїдність розподїлу кремнію в піролізному вуглеці. При заміні частини піролізного вуглецю на графіт вдалось зменшити гістерезис напруг між зарядною і розрядною кривими. Крім того, за рахунок меншої пористості анодного матеріалу вдалось досягнути його кращої циклічної стабільності, ніж у випадку анодів, досліджуваних у роботі [98].

Одним із недолїків Si/C-анодів є те, що структуру, розміри частинок і фазовий склад композиційного матеріалу важко контролювати. Не піддається контролю і морфологія частинок. Для отримання бажаного складу, розміру частинок і структури матеріалу використовують механо-хімічні технології. Авторі [100] досліджували поведінку Si/C аноду, отриманого перемелюванням графіту і кристалїчного кремнію в різних атомних співвідношеннях ( $C_{1-x}Si_x$ ,  $x = 0, 0.1, 0.2$  і  $0.5$ ) впродовж 150 год. Вони з'ясували, що при низькому вмісті кремнію ( $x = 0.1$ ) відбувається агрегування частинок графіту. Зростання вмісту кремнію дозволяє уникнути

такої агрегації. Виготовлені аноди продемонстрували високу оборотну ємність. Анод із вмістом кремнію 20 мас. % володів оборотною ємністю 1039 мА·год/г та найбільшою кількістю заряд/розрядних циклів. Незважаючи на високе значення оборотної ємності, дані аноди володіли серйозним недоліком – значення необоротної ємності перевищувало 100 % внаслідок втрати цілісності аноду та незворотного впровадження літію.

Для зменшення необоротної ємності та збільшення кулонівської ефективності Si/C анодів у роботі [101] запропонували додавати під час перемелювання частинок кремнію і графіту сполуку  $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$ . Такий підхід дозволив збільшити початкову кулонівську ефективність від 44 % до 90 %. Крім цього, під час розряду спостерігається плато в околі 1.0 В, яке відповідає процесу екстракції іонів літію із  $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$ . Додавання  $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$  також зменшує гістерезис між зарядною і розрядною кривими.

Механо-хімічні методи одержання кремній-вуглецевих анодів використовувалися також у роботах [102-110]. Зокрема, автори [110] вихідну шихту, що містила SiO і графіт, перемелювали впродовж 18 год. після чого отриману суміш змішували з фурфуроловим спиртом, етанолом і водою. Для полімеризації середовища до пульпи додавали хлоридну кислоту. Із метою карбонізації зв'язуючий матеріал прожарювали при температурі 850, 1000 і 1100°C. За даними X-променевого, СЕМ- і ТЕМ-аналізів встановлено, що досліджуваний композит містив наночастинки кремнію розміром 5 – 10 нм, які входили у фазу оксидного матеріалу  $\text{SiO}_x$ . У свою чергу частинки оксидної фази знаходилися у вуглецевій матриці. Найкращими параметрами серед трьох зразків володів анод, отриманий при температурі 1000°C. При циклюванні в діапазоні напруг 0.01 ÷ 1.5 В початкова оборотна ємність даного зразка становила 700 мА·год/г, а після 200 циклу – 620 мА·год/г. Однак зростання необоротної ємності при циклюванні аноду внаслідок утворення в його об'ємі літій-силікатних фаз  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  і  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  обмежує практичне використання даного композиційного матеріалу.

Композиційні Si/C-аноди виготовляють також за золь-гель технологіями. Зокрема, у роботі [111] для одержання вуглецевого аерогелю автори використали резорцин і формальдегід. Спочатку обидва компоненти змішувалися у певному співвідношенні і нагрівали до температури 85°C. Коли отримана суміш ставала в'язкою, до неї додавали нанокристалічний кремній і витримували при вказаній температурі впродовж 10 год. для формування вуглецевого аерогелю. За даними X-променевого аналізу в отриманому композиті виявлено Si і аморфний вуглець. При циклюванні в діапазоні напруг 0.02 ÷ 2,0 В анод володів оборотною ємністю 1450 мА·год/г та необоротною ємністю 550 мА·год/г. Під час подальшого циклювання композит продемонстрував високу стабільність при значенні оборотної ємності 1400 мА·год/г після 50 циклів. Автори пов'язують таку поведінку композиційного аноду з однорідним розподілом нано-

розмірного кремнію у вуглецевій матриці. Подібним способом був отриманий Si/C-анод і в роботі [112].

Більшість композиційних анодів типу Si/C одержують в результаті прожарювання прекурсорів при температурах вище 600°C. Для здешевлення композиційного матеріалу автори [113] суміш кремнію і сахарози збуджували ультразвуком з одночасною дією інфрачервоного випромінювання для отримання сиропу, після чого проводили його дегідратацію сірчаного кислотою при кімнатній температурі впродовж 2 год. Отриманий композит містив аморфний вуглець і наночастинки кремнію розміром < 30 нм. При циклюванні анодів в діапазоні напруг 0.02 ÷ 1.5 В початкова розрядна ємність становила 1115 мА·год/г, а кулонівська ефективність 82 %. Після 75 циклів їх оборотна ємність становила 560 мА·год/г. Покращені циклічні параметри даного композиту, у порівнянні з анодами на основі чистого кремнію, пов'язані із наявністю аморфного вуглецю, який не тільки запобігає агломерації частинок кремнію, але й зменшує об'ємні зміни при циклюванні. Додавання графіту в композит підвищує циклічну стабільність аноду, а також покращує ємнісні характеристики [114]. Проте, кількість заряд/розрядних циклів для такого аноду зменшується до 50.

В останні роки увага дослідників зосереджена на дослідженні композиційних Si/C-анодів, одержаних з використанням вуглецевих наночастинок у вигляді нанодротів, наносфер, нанопорожнин або інших форм.

Концепція використання вуглецевих нанодротів в анодах є перспективною, оскільки дана морфологія передбачає релаксацію напруг в матеріалі, покращує його електропровідність, кінетику дифузійних процесів, а також забезпечує надійний контакт електроду зі струмовідводом. Зокрема, у роботі [115] продемонстровано переваги структури C/Si типу "ядро-оболонка", одержаної на основі комерційних вуглецевих нанодротів, нанесених на колектор із нержавіючої сталі, і покритих кремнієм шляхом хімічного осадження з газової фази  $\text{SiH}_4$  при співвідношенні Si/C, рівному 3 : 1. Даний композиційний анод володіє високою накопичувальною ємністю 2000 мА·год/г при струмі 0.2С впродовж 30 циклів і 800 мА·год/г при струмі 1С. Його кулонівська ефективність для першого циклу становить 90 %, а для наступних циклів – 98-99.6 %. Енергетична ємність аноду зберігається на рівні 90% після 100 заряд/розрядних циклів. Використання електродів на основі вуглецевих нанодротів дозволяє інтенсифікувати процеси зарядження/розрядження джерел, оскільки вони спроможні як приймати, так і віддавати велику кількість електричної енергії.

Високими ємнісними параметрами володіють анодні матеріали у формі гніздоподібних кремнієвих наносфер [116]. Зокрема, при густинях струму 400 (0.1С), 800 (0.2С) і 2000 мА/г (0.5С) їх питома ємність становила відповідно 3628; 3291 і 3052 мА·год/г. У процесі циклювання при густині струму 2000 мА/г ємність електроду після 48 циклів зменшувалася до 1095 мА·год/г. Автори пояснюють, що такі високі показники накопичення і збереження

Таблиця 3  
Значення питомої розрядної ємності композиційних Si/C-анодів

Матеріал	Густина струму	Питома розрядна ємність, мА·год/г	Посилання
C-Si нанодротини типу "ядро-оболонка"	0.2С	2000 (30 циклів)	[115]
	1С	800 (100 циклів)	
Гніздоподібні кремнієві наносфери	0.1С	3628	[116]
	0.2С	3291	
	0.5С	3092	
Кремній, покритий вуглецем	0.075С	2000 (48 циклів)	[117]
		1000 (50 циклів)	
Матеріал Si / графен	0.025С	2158	[118]
		1168 (30 циклів)	
Композит наночастинка кремній-графеновий папір	0.25С	2200 (50 циклів)	[119]
		1500 (200 циклів)	
Графіт / Si (15%)	0,1С	512 (10 циклів)	[120]
Трубки типу Si-в-С	0,05С	4200 (9 % Si)	[121]
		3800 (33 % Si)	
		2100 (46 % Si)	

ємності обумовлені гніздоподібною морфологією кремнієвих наносфер. Така форма наночастинок запобігає їх агрегації, збільшує густину активних станів для оборотного електрохімічного накопичення іонів літію і зумовлює, таким чином, високу кулонівську ефективність матеріалу на рівні ~ 100 %.

У роботі [117] зазначалося, що покриття частинок кремнію графітізованим шаром вуглецю має значний вплив на процес формування ПТШ, який допомагає зберегти частинки кремнію неушкодженими після циклювання.

Крім графіту, вуглецевих нанотрубок і мезопористих вуглецевих матеріалів для одержання композиційних Si/C-анодів використовується графен [118, 119]. За даними [118] анодний матеріал Si / графен демонструє ємність 1168 мА·год/г і середню кулонівську ефективність 93 % після 30 циклів. Композит типу "кремнієві наночастинки-графеновий папір" володіє високою здатністю до накопичення іонів літію більше 2200 мА·год/г після 50 циклів та більше 1500 мА·год/г після 200 циклів, що відповідає втратам ємності менше 0.5 % за цикл [119]. Дані роботи створюють простий і реальний фундамент для подальших досягнень в області формування композитів на основі графену.

У табл. 3 приведені заряд/розрядні характеристики композиційних Si/C анодів.

Автори [122, 123] досліджували електроди на основі наночастинок кремнію та вуглецевого нановолокна (ВНВ). Спочатку наночастинки кремнію і порошок полівінілхлориду змішували із тетрагідрофураном, висушували, потім прожарювали в середовищі 2 %  $\text{H}_2\text{-Ar}$  при температурі 900°C впродовж 2 год. У карбонізований матеріал добавляли ВНВ і з одержаної суміші формували електроди. Після 50 заряд/розрядних циклів ЛДС не було виявлено тріщин на поверхні електроду, проте методом імпедансної спектроскопії зафіксовані розриви між електродом і струмовідводом. Низьке значення опору

перенесення заряду забезпечує ефективний перебіг процесів впровадження/екстракції іонів літію [124]. Збереження ємності при цьому становило близько 75 % після 30 циклів.

У роботі [125] розглянуто методику отримання кремнієвих анодів для ЛДС з пористим вуглецем, що володіє структурою типу перехрещеної сітки, всередині якої знаходяться частинки кремнію (рис. 6).

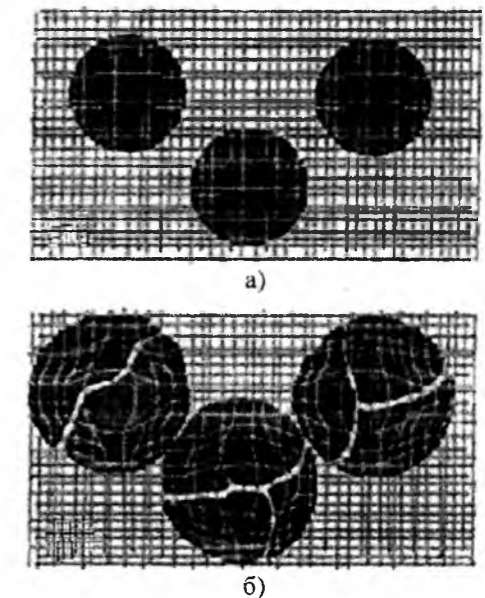


Рис. 6. Схематична структура анодного матеріалу у вигляді перехрещеної вуглецевої сітки із частинками кремнію в середині неї до (а) та після (б) впровадження кремнію [125].

Такі аноди отримувалися шляхом карбонізації пористих Si-PVdF (полівініліденфторид) прекурсорів, які безпосередньо осаджувалися на струмовідвід. При струмах 0,05С зарядна ємність аноду після



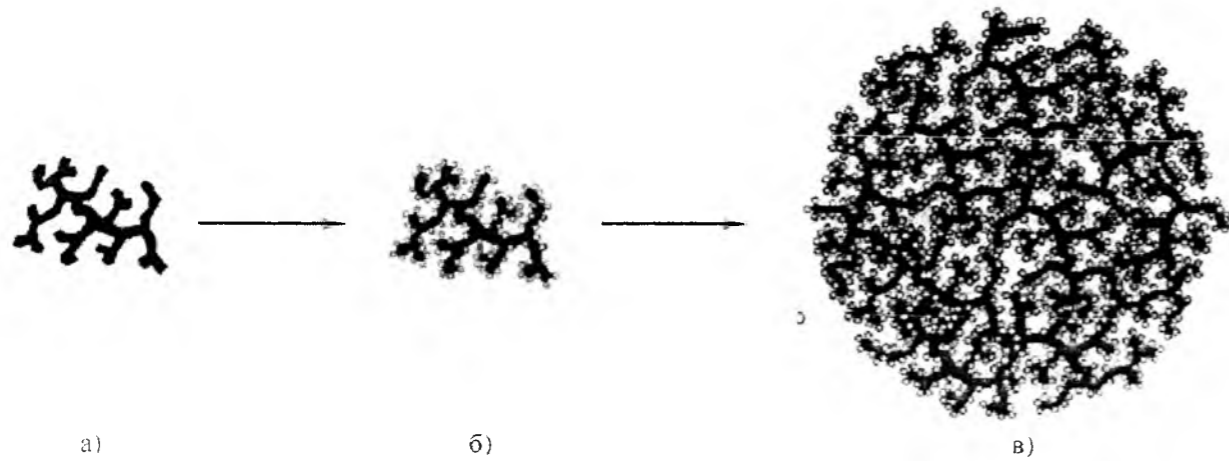


Рис. 7. Схема одержання композиційного кремній-вуглецевого матеріалу з фрактальною структурою: а) відпалені частинки вуглецевої сажі у формі дендритів; б) ансамбль наночастинок кремнію на поверхні відпаленої вуглецевої сажі; в) ансамбль частинок вуглецевої сажі, покритих кремнієм, в жорстких сферичних гранулах [127].

123 циклів становила 1792 мА·год/г (81,3 % початкової ємності). При струмі 0,1С ємність після 142 циклів складала 1337 мА·год/г (60,9 %), а при 0,2С після 112 циклів – 1403 мА·год/г (68,8%). Необоротна ємність в першому заряд/розрядному циклі при струмах 0,05С, 0,1С і 0,2С становила відповідно 34,6; 31,6; і 32,8 %. Кулонівська ефективність швидко зростала до 95 % на другому циклі, а потім досягала 99,9 % після 5 циклів. Автори також проводили тестування анодів і при вищих значеннях струмів. Наприклад, значення ємності при 1,5С становило 1379 мА·год/г впродовж 11 циклів при умові, що до цього аноди заряджалися впродовж 66 циклів при нижчих струмах. Така поведінка анодів вказує на їх здатність демферувати об'ємні зміни, що мають місце у частинках кремнію при впровадженні/екстракції іонів літію. В іншому дослідженні [126] автори з'ясували, що зазначена морфологія анодів може бути ефективною й при використанні кремнієвих частинок мікрметричного масштабу.

Інший підхід щодо формування Si/C-аноду використали дослідники [127]. Вони отримали композиційний матеріал із фрактальною будовою. У ньому ієрархічна структура сформована з розгалужених коротких ланцюжків сажі, які покриті кремнієм шляхом хімічного осадження з газової фази (рис. 7). Розвинена пориста структура аноду забезпечувала простір для стійкого об'ємного розширення під час формування сплаву Li-Si. Тестування матеріалу проводилося в гудзикових літєвих джерелах струму. Значення оборотної ємності елемента становило 1950 мА·год/г при струмі С/20. Розрахована питома ємність наночастинок кремнію складала 3670 мА·год/г, а кулонівська ефективність – 100 %. При струмах 1С і 8С ємність була рівна відповідно 1590 і 870 мА·год/г.

Зазначимо, що подальші дослідження дизайну нових композиційних матеріалів для анодів на основі кремнію з покращеними електрохімічними властивостями є, без сумніву, необхідними. Ефективним

матеріалом для виготовлення анодів ЛДС може стати пористий кремній з жорсткою зовнішньою оболонкою, що володітиме високою ємністю і стабільними характеристиками. Використання методу формування великомасштабного ієрархічного висхідного ансамблю дає можливість отримати ідеальну Si-C структуру, що містить жорсткі і міцні сфери з нерегулярними каналами для впровадження чи екстракції іонів літію. Якщо анодний матеріал з такою структурою буде сформований, то проблема об'ємних змін буде розв'язана.

## Висновки

Підсумовуючи викладене, можна зробити висновок, що кремній є одним із найбільш перспективних анодних матеріалів ЛДС, перш за все через рекордне значення теоретичної ємності (4200 мА·год/г). Незважаючи на це, його використання, як аноду, на даний час залишається обмеженим у зв'язку із значним падінням ємності під час циклювання. Причиною цього є 400 % зміни об'єму при максимальному навантаженні літію ( $\chi \sim 4.4$ ), які призводять до виникнення значних внутрішніх напруг, розтріскування частинок і втрати електричного контакту між частинками. Для подолання вказаних проблем запропоновано ряд методів, які дозволяють уповільнити падіння ємності, підвищити значення оборотної ємності та кулонівської ефективності. Рекомендовані методи передбачають зменшення розмірів частинок кремнію від мікро- до нанометрового масштабу та надання їм форми нанодротин, нанотрубок або наносфер. Проте, вказані підходи не дозволяють у повній мірі запобігти втратам ємності.

Капсулювання частинок кремнію в неактивній або активній матрицях забезпечує зменшення об'ємних змін при циклюванні, підвищення електронної провідності матеріалу. Слід зазначити, що робота анодного матеріалу може бути

ефективною при відсутності в його складі фаз, здатних необоротно взаємодіяти з літєм. При заміні неактивної металевої матриці вуглецем спостерігається зростання значення збереженої ємності.

**Мандзюк В.І.** – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри комп'ютерної інженерії та електроніки;  
**Сачко В.М.** – аспірант кафедри органічної і аналітичної хімії;  
**Миронюк І.Ф.** – доктор хімічних наук, старший науковий співробітник, завідувач кафедри органічної і аналітичної хімії.

- [1]. J.-M. Tarascon, M. Armand, Nature 414 (6861), 359 (2001).
- [2]. U. Kasavajjula, C. Wang, A. J. Appleby, J. Power Sources. 163 (2), 1003 (2007).
- [3]. P. Suresh, A. K. Shukla, N. Munichandraiah, J. Electrochem. Soc. 152 (12), A2273 (2005).
- [4]. Z. Lu, D. D. MacNeil, J. R. Dahn, Electrochem. Solid-State Lett. 4 (12), A200 (2001).
- [5]. M. R. Mancini, L. Petrucci, F. Ronci, P. P. Prosini, S. Passerini, J. Power Sources 76 (1), 91 (1998).
- [6]. S.-H. Wu, K.-M. Hsiao, W.-R. Liu, J. Power Sources 146 (1-2), 550 (2005).
- [7]. S.-Y. Chang, J. T. Blocking, Y.-M. Chiang, Nat. Mater. 1 (2), 123 (2002).
- [8]. M. Yoshio, T. Tsumura, N. Dimov, J. Power Sources 146, 10 (1-2) (2005).
- [9]. A. N. Dey, J. Electrochem. Soc. 118 (10), 1547 (1971).
- [10]. R. A. Sharma, R. N. Seefurth, J. Electrochem. Soc. 123 (12), 1763 (1976).
- [11]. B. A. Boukamp, G. C. Lesh, R. A. Huggins, J. Electrochem. Soc. 128 (4), 725 (1981).
- [12]. C. van der Marel, G. J. B. Vinke, W. van der Lugt, Solid State Commun. 54 (11), 917 (1985).
- [13]. J. W. Kim, J. H. Ryu, K. T. Lee, S. M. Oh, J. Power Sources. 147 (1-2), 227 (2005).
- [14]. W. J. Weydanz, M. Wohlfahrt-Mehrens, R. A. Huggins, J. Power Sources. 81-82, 237 (1999).
- [15]. B. Gao, S. Sinha, L. Fleming, O. Zhou, Adv. Mater. 13 (11), 816 (2001).
- [16]. J. H. Ryu, J. W. Kim, Y.-E. Sung, S. M. Oh, Electrochem. Solid-State Lett. 7 (10), A306 (2004).
- [17]. W.-R. Liu, Z.-Z. Guo, W.-S. Young, D.-Z. Shein, H.-C. Wu, M.-H. Yang, N.-L. Wu, J. Power Sources. 140 (1), 139 (2005).
- [18]. H. Li, X. Huang, L. Chen, Z. Wu, Y. Liang, Electrochem. Solid-State Lett. 2 (11), 547 (1999).
- [19]. I.-S. Kim, P. N. Kumta, J. Power Sources. 136 (1), 145 (2004).
- [20]. H. Uono, B.-C. Kim, T. Fuse, M. Ue, J. Yamaki, J. Electrochem. Soc. 153 (9), A1708 (2006).
- [21]. N. Dimov, S. Kugino, M. Yoshio, J. Power Sources. 136 (1), 108 (2004).
- [22]. H. Kim, J. Cho, J. Electrochem. Soc. 154 (5), A462 (2007).
- [23]. Y. Know, J.-S. Park, J. Cho, Electrochim. Acta. 52 (14), 4663 (2007).
- [24]. Y. Know, J. Cho, Chem. Commun. 9, 1109 (2008).
- [25]. Y.-S. Hu, R. Demir-Cakan, M.-M. Titirici, J.-O. Müller, R. Schögl, M. Antonietti, J. Maier, Angew. Chem. Int. Ed. 47, 1645 (2008).
- [26]. H. Ma, F. Cheng, J.-Y. Chen, J.-Z. Zhao, C.-S. Li, Z.-L. Tao, J. Liang, Adv. Mater. 19 (22), 4067 (2007).
- [27]. H. Kim, J. Cho, Nano Lett. 7 (9), 2638 (2007).
- [28]. H. Kim, J. Cho, J. Mater.Chem. 18, 771 (2008).
- [29]. H. Kim, G.-S. Park, E. Kim, J. Kim, S.-G. Doo, J. Cho, J. Electrochem. Soc. 153 (9), A1633 (2006).
- [30]. E. Kim, Y. Kim, M. G. Kim, J. Cho, Electrochem. Solid State Lett. 9 (3), A156 (2006).
- [31]. D. Deng, M. G. Kim, J. Y. Lee, J. Cho, Energy Environ. Sci. 2, 818 (2009).
- [32]. M. G. Kim, J. Cho, Adv. Funct. Mater. 19 (10), 1497 (2009).
- [33]. A. Ruplecker, F. Kleitz, E.-L. Salabas, F. Schüth, Chem. Mater. 19 (3), 485 (2007).
- [34]. K. P. Gierszal, T.-W. Kim, R. Ryoo, M. Jaroniec, J. Phys. Chem. B. 109 (49), 23263 (2005).
- [35]. Z. Bao, E. M. Ernst, S. Yoo, K. H. Sandhage, Adv. Mater. 21 (4), 474 (2009).
- [36]. O. D. Velev, S. Gupta, Adv. Mater. 21 (19), 1897 (2009).
- [37]. A. Esmanski, G. A. Ozin, Adv. Funct. Mater. 19 (12), 1999 (2009).
- [38]. A. P. Philipse, A. Vrij, J. Colloid Interface Sci. 128 (1), 121 (1989).
- [39]. H. Lee, M. G. Kim, C. H. Choi, Y. K. Sun, C. S. Yoon, J. Cho, J. Phys. Chem. B. 109 (44) 20719 (2005).
- [40]. J. Cho, Electrochim Acta. 54 (2), 461 (2008).
- [41]. F. Tuinstra, J. L. Koenig, J. Chem. Phys. 53, 1126 (1970).
- [42]. H. Kim, B. Han, J. Choo, J. Cho, Angew. Chem. Int. Ed. 47 (52), 10151 (2008).
- [43]. H. Kim, J. Cho, Nano Lett. 8 (11), 3688 (2008).
- [44]. C. K. Chan, H. Peng, G. Liu, K. McIlwrath, X. F. Zhang, R. A. Huggins, Y. Cui, Nat. Nanotechnol. 3 (1), 31 (2008).
- [45]. L.-F. Cui, Y. Yang, C.-M. Hsu, Y. Cui, Nano Lett. 9 (9), 3370 (2009).
- [46]. L.-F. Cui, R. Ruffo, C. K. Chan, H. Peng, Y. Cui, Nano Lett. 9 (1), 491 (2009).

- [47]. K. Q. Peng, J. S. Jie, W. J. Zhang, S. T. Lee. *Appl. Phys. Lett.* 93 (3), 033105 (2008).
- [48]. M.-H. Park, M. G. Kim, J. Choo, K. Kim, J. Kim, S. Ahn, Y. Cui, J. Cho. *Nano Lett.* 9 (11), 3844 (2009).
- [49]. J. Graetz, C. C. Ahn, R. Yazami, B. Fultz. *Electrochem. Solid State Lett.* 6 (9), A194 (2003).
- [50]. M. J. Gordon, T. Baron, F. Dhalluin, P. Gentile, P. Ferret. *Nano Lett.* 9 (2), 525 (2009).
- [51]. T. Song, J. Xia, J.-H. Lee, D. H. Lee, M.-S. Kwon, J.-M. Choi, J. Wu, S. K. Doo, H. Chang, W. I. Park, D. S. Zang, H. Kim, Y. Huang, K.-C. Hwang, J. A. Rogers, U. Park. *Nano Lett.* 10 (5), 1710 (2010).
- [52]. Y. Yao, M. T. McDowell, I. Ryu, H. Wu, N. Liu, L. Hu, W. D. Nix, Y. Cui. *Nano Lett.* 11 (7), 2949 (2011).
- [53]. I.-S. Kim, P. N. Kumta, G. E. Blomgren. *Electrochem. Solid-State Lett.* 3 (11), 493 (2000).
- [54]. I.-S. Kim, G. E. Blomgren, P. N. Kumta. *Electrochem. Solid-State Lett.* 6 (8), A157 (2003).
- [55]. I.-S. Kim, G. E. Blomgren, P. N. Kumta. *J. Power Sources.* 130 (1-2), 275-280 (2004).
- [56]. Z. P. Guo, Z. W. Zhao, H. K. Liu, S. X. Dou, J. Power Sources. 146 (1-2), 190-194 (2005).
- [57]. Y. Liu, K. Hanai, T. Matsumura, N. Imanishi, A. Hirano, Y. Takeda. *Electrochem. Solid State-Lett.* 7 (12), A492 (2004).
- [58]. K. Hanai, Y. Liu, A. Hirano, M. Matsumura, T. Ichikawa, Y. Takeda. *J. Power Sources.* 146 (1-2), 156 (2005).
- [59]. H.-C. Wu, M.-H. Yang, N.-L. Wu, W.-R. Liu. Anode materials of lithium secondary battery and method of fabricating the same US Pat. Applic. 2006/0147797 (July 2006).
- [60]. A. Netz, R. A. Huggins, W. Weppner. *J. Power Sources.* 119-121, 95 (2003).
- [61]. J. Wolfenstine. *J. Power Sources.* 124 (1), 241 (2003).
- [62]. G. X. Wang, L. Sun, D. H. Bradhurst, S. Zhong, S. X. Dou, H. K. Liu. *J. Alloy Compd.* 306 (1-2), 249 (2000).
- [63]. G. X. Wang, L. Sun, D. H. Bradhurst, S. Zhong, S. X. Dou, H. K. Liu. *J. Power Sources.* 88 (2), 278 (2000).
- [64]. H.-Y. Lee, S.-M. Lee. *J. Power Sources.* 112 (2), 649 (2002).
- [65]. H. Dong, R. X. Feng, X. P. Ai, Y. L. Cao, H. X. Yang. *Electrochim. Acta.* 49 (28), 5217 (2004).
- [66]. H. Dong, X. P. Ai, H. X. Yang. *Electrochem. Commun.* 5 (11), 952 (2003).
- [67]. M. S. Park, Y. J. Lee, S. Rajendran, M. S. Song, H. S. Kim, J. Y. Lee. *Electrochim. Acta.* 50 (28), 5561 (2005).
- [68]. H. Y. Lee, Y. L. Kim, M. K. Song, S. M. Lee. *J. Power Sources.* 141 (1), 159 (2005).
- [69]. H. Huang, E. M. Kelder, J. Schoonman. *J. Power Sources.* 94 (1), 108 (2001).
- [70]. Y. Miyaki. Nonaqueous electrolyte secondary battery. US Pat. Applic. 2005/0181276 A1.
- [71]. C. K. Huang, S. Surampudi, A. I. Attia, G. Halpert. Anode for rechargeable ambient temperature lithium cells US Pat. Applic. 1994/5294503 A.
- [72]. H. Kim, J. Choi, H.-J. Sohn, T. Kang. *J. Electrochem. Soc.* 146 (12), 4401 (1999).
- [73]. S.-M. Hwang, H.-Y. Lee, S.-W. Yang, S.-M. Lee, S.-J. Lee, H.-K. Baik, J.-Y. Lee. *Electrochem. Solid-State Lett.* 4 (7), A97 (2001).
- [74]. X. Wu, Z. Wang, L. Chen, X. Huang. *Electrochem. Commun.* 5 (11), 935 (2003).
- [75]. L. Y. Beaulieu, K. C. Hewitt, R. L. Turner, A. Bonakdarpour, A. A. Abdo, L. Christensen, K. W. Eberman, L. J. Krause, J. R. Dahn. *J. Electrochem. Soc.* 150 (2), A149 (2003).
- [76]. S. Kasamatsu, H. Shimamura, Y. Nitta. Non-aqueous electrolyte secondary battery and its negative electrode. US Pat. Applic. 2003/6,548,208 B1.
- [77]. M. Asao, S. Kawakami, T. Ogura. Electrode material for lithium secondary battery, electrode structure comprising the electrode material and secondary battery comprising the electrode structure. US Pat. Applic. 2004/0248011 A1.
- [78]. S. Kawakami, M. Asao, N. Suzuki, Y. Yamada, T. Ogura. Electrode material for lithium secondary battery and electrode structure having the electrode material. US Pat. Applic. 2006/0040182 A1.
- [79]. S. Kawakami, A. Morita, T. Ogura. Electrode structure for lithium secondary battery and secondary battery having such electrode structure. US Pat. Applic. 2006/0127773 A1.
- [80]. A. M. Wilson, J. N. Reimers, E. W. Fuller, J. R. Dahn. *Solid State Ionics.* 74 (3-4), 249 (1994).
- [81]. W. Xing, A. M. Wilson, K. Eguchi, G. Zank, J. R. Dahn. *J. Electrochem. Soc.* 144 (7), 2410 (1997).
- [82]. J. S. Xue, K. Myrtle, J. R. Dahn. *J. Electrochem. Soc.* 142 (9), 2927 (1995).
- [83]. A. Wilson, W. Xing, G. Zang, B. Yates, J. R. Dahn. *Solid State Ionics.* 100 (3-4), 259 (1997).
- [84]. D. Larcher, C. Mudalige, A. E. George, V. Porter, M. Gharghoury, J. R. Dahn. *Solid State Ionics.* 122 (1-4), 71 (1999).
- [85]. H. Tamai, H. Sugahara, H. Yasuda. *J. Mater. Sci. Lett.* 19 (1), 53 (2000).
- [86]. S. E. Hayes, H. Eckert, W. R. Even Jr., R. Guidotti. *J. Electrochem. Soc.* 146 (7), 2435 (1999).
- [87]. A. M. Wilson, B. M. Way, J. R. Dahn, T. van Buuren. *J. Appl. Phys.* 77, 2363 (1995).
- [88]. A. M. Wilson, J. R. Dahn. *J. Electrochem. Soc.* 142 (2), 326 (1995).
- [89]. J. Xie, G. S. Cao, X. B. Zhao. *Mater. Chem. Phys.* 88 (2-3), 295 (2003).
- [90]. M. Holzapfel, H. Buga, F. Kruneich, P. Novák, F.-M. Petrat, C. Veit. *Electrochem. Solid-State Lett.* 8 (10), A516 (2005).
- [91]. M. Holzapfel, H. Buga, W. Scheifele, P. Novak, F.-M. Petrat. *Chem. Commun.* 12, 1566 (2005).
- [92]. T. Umeno, K. Fukuda, H. Wang, N. Dimov, T. Iwao, M. Yoshio. *Chem. Lett.* 30 (11), 1186 (2001).
- [93]. N. Dimov, K. Fukuda, T. Umeno, S. Kugino, M. Yoshio. *J. Power Sources.* 114 (1), 88 (2003).
- [94]. N. Dimov, S. Kugino, M. Yoshio. *Electrochim. Acta.* 48 (11), 1579 (2003).
- [95]. X.-Q. Yang, J. McBreen, W.-S. Yoon, M. Yoshio, H. Wang, K. Fukuda, T. Umeno. *Electrochem. Commun.* 4 (11), 893 (2002).
- [96]. W.-R. Liu, J.-H. Wang, H.-C. Wu, D.-T. Shieh, M.-H. Yang, N.-L. Wu. *J. Electrochem. Soc.* 152 (9), A1719 (2005).
- [97]. B.-C. Kim, H. Uono, T. Sato, T. Fuse, T. Ishihara, M. Senna. *Solid State Ionics.* 172 (1-4), 33 (2004).
- [98]. Z. S. Wen, J. Yang, B. F. Wang, K. Wang, Y. Liu. *Electrochem. Commun.* 5 (2), 165 (2003).
- [99]. J. Yang, B. F. Wang, K. Wang, Y. Liu, J. Y. Xie, Z. S. Wen. *Electrochem. Solid-State Lett.* 6 (8), A154 (2003).
- [100]. C. S. Wang, G. T. Wu, X. B. Zhang, Z. F. Qi, W. Z. Li. *J. Electrochem. Soc.* 145 (8), 2751 (1998).
- [101]. Y. Liu, K. Hanai, K. Horikawa, N. Imanishi, A. Hirano, Y. Takeda. *Mater. Chem. Phys.* 89 (1), 80 (2005).
- [102]. G. X. Wang, J. Yao, H. K. Liu. *Electrochem. Solid-State Lett.* 7 (8), A250 (2004).
- [103]. X.-W. Zhang, P. K. Patil, C. Wang, A. J. Appleby, F. E. Little, D. L. Cocke. *J. Power Sources.* 125 (2), 206 (2004).
- [104]. Y. Liu, K. Hanai, J. Yang, N. Imanishi, A. Hirano, Y. Takeda. *Solid State Ionics.* 168 (1-2), 61 (2004).
- [105]. Y. Liu, K. Hanai, J. Yang, N. Imanishi, A. Hirano, Y. Takeda. *Electrochem. Solid-State Lett.* 7 (10), A369 (2004).
- [106]. Y. Liu, T. Matsumura, N. Imanishi, A. Hirano, T. Ichikawa, Y. Takeda. *Electrochem. Solid-State Lett.* 8 (11), A599 (2005).
- [107]. B.-C. Kim, H. Uono, T. Satou, T. Fuse, T. Ishihara, M. Ue, M. Senna. *J. Electrochem. Soc.* 152 (3), A523 (2005).
- [108]. Z. P. Guo, E. Milin, J. Z. Wang, J. Chen, H. K. Liu. *J. Electrochem. Soc.* 152 (11), A2211 (2005).
- [109]. H.-Y. Lee, S.-M. Lee. *Electrochem. Commun.* 6 (5), 465 (2004).
- [110]. T. Morita, N. Takami. *J. Electrochem. Soc.* 153 (2), A425 (2006).
- [111]. G. X. Wang, J. H. Ahn, J. Yao, S. Bewlay, H. K. Liu. *Electrochem. Commun.* 6 (7), 689 (2004).
- [112]. T. Hasegawa, S. R. Mukai, Y. Shirato, H. Tamon. *Carbon.* 42 (12-13), 2573 (2004).
- [113]. X. Yang, Z. Wen, X. Zhu, S. Huang. *Electrochem. Solid-State Lett.* 8 (9), A481 (2005).
- [114]. X. Yang, Z. Wen, X. Xu, B. Lin, Z. Lin. *J. Electrochem. Soc.* 153 (7), A1341 (2006).
- [115]. L.-F. Cui, Y. Yang, C.-M. Hsu, Y. Cui. *Nano Lett.* 9 (9), 3370 (2009).
- [116]. H. Ma, F. Cheng, J.-Y. Chen, J.-Z. Zhao, C.-S. Li, Z.-L. Tao, J. Liang. *Adv. Matter.* 19 (22), 4067 (2007).
- [117]. Y.-C. Yen, S.-C. Chao, H.-C. Wu, N.-L. Wua. *J. Electrochem. Soc.* 156 (2), A95 (2009).
- [118]. S.-L. Chou, J.-Z. Wang, M. Choucair, H.-K. Liu, J. A. Stride, S.-X. Dou. *Electrochem. Commun.* 12 (2), 303 (2010).
- [119]. J. K. Lee, K. B. Smith, C. M. Hayner, H. H. Kung. *Chem. Commun.* 46 (12), 2025-2027 (2010).
- [120]. W. Xu, J. C. Flake. *J. Electrochem. Soc.* 157 (1), A41 (2010).
- [121]. B. Hertzberg, A. Alexeev, G. Yushin. *J. Am. Chem. Soc.* 132 (25), 8548 (2010).
- [122]. Q. Si, K. Hanai, T. Ichikawa, A. Hirano, N. Imanishi, O. Yamamoto, Y. Takeda. *J. Power Sources.* 196 (16), 6982 (2011).
- [123]. Q. Si, K. Hanai, T. Ichikawa, M. B. Phillips, A. Hirano, N. Imanishi, O. Yamamoto, Y. Takeda. *J. Power Sources.* 196 (22), 9774 (2011).
- [124]. V. Subramanian, H. Zhu, B. Wei, J. Phys. Chem. B. 110 (14), 7178 (2006).
- [125]. J. Gou, X. Chen, C. Wang. *J. Mater. Chem.* 20, 5035 (2010).
- [126]. M. N. Obrovac, L. J. Krause. *J. Electrochem. Soc.* 154 (2), A103 (2007).
- [127]. A. Magasinski, P. Dixon, B. Hertzberg, A. Kvit, J. Ayala, G. Yushin. *Nat. Mater.* 9 (4), 353 (2010).

V.I. Mandzyuk, V.M. Sachko, I.F. Myronyuk

**Anode Materials of Lithium Power Sources on Silicon and Silicon-Based Compounds (Review)***Vasyl Stefanyk Precarpathian National University 57, Shevchenko Str., 76018, Ivano-Frankivsk, Ukraine, e-mail: mandzyuk\_vova@rambler.ru*

This review analyzes the trend of using silicon and silicon-containing materials used as electrodes of lithium power sources (LPS). The reasons that do not allow effectively use them for industrial production of LPS are indicated and basic ways for their removal are outlined. The basic operating parameters of LPS on the silicon and silicon-based compounds are resulted and their interrelation with technology of receipt, structure and methods of further modification of electrode materials is found out.

**Keywords:** lithium power sources, silicon-based anode materials, volume changes, specific capacity.

УДК 535.3. 535.5

ISSN 1729-4428

М.П. Левкун

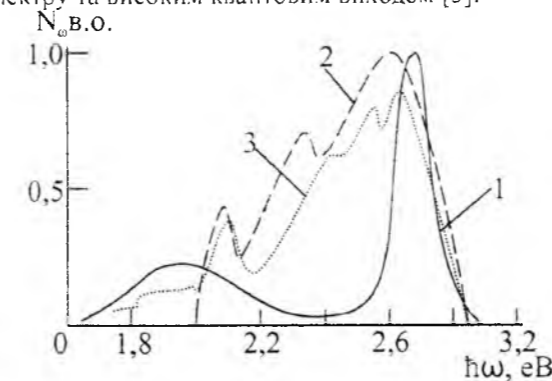
**Фізико-хімічні властивості і кристалохімічні механізми легування кристалів ZnSe перехідними елементами Co, Ni***Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76018, Україна. E-mail: freik@pi.if.ua*

На основі аналізу фізико-хімічних властивостей розроблені моделі точкових дефектів у легуваних перехідними металами (Co, Ni) кристалах цинк селеніді. На основі запропонованих кристалоквазіхімічних формул розраховано залежності концентрації дефектів, вільних носіїв струму, холівської концентрації від вмісту легуючої домішки.

**Ключові слова:** цинк селенід, точкові дефекти, кристалоквазіхімічні формули, легування, перехідні метали.

**Вступ**

Завдяки унікальному поєднанню фізико-хімічних і технічних параметрів цинк селенід продовжує залишатись одним з перспективних матеріалів функціональної електроніки [1]. Він використовується для створення інжекційних світло діодів, фоторезисторів, лазерів у синій області спектра, сцинтиляційних датчиків, лазерних екранів, джерел спонтанного і когерентного випромінювання [1, 2]. Особливий інтерес представляє дослідження кристалів цинк селенід, легуваних перехідними металами, оскільки вони характеризуються внутрішніми переходами в незаповнених 3d-оболонках – поглинанням і люмінесценцією представленими в інфрачервоній області оптичного спектру та високим квантовим виходом [3].



**Рис. 1.** Спектри люмінесценції бездомішкового ZnSe (1), ZnSe:Co (2) і ZnSe:Ni (3) при 300 К [4, 5].

Характер легування перехідними металами (Co, Ni) визначається незаповненістю їх d-оболонки

( $3d^7 4s^2$  – Co;  $3d^8 4s^2$  – Ni). Враховуючи це, найбільш типовими ступенями окиснення є +2 та +3. При цьому для Co обидві характерні ступені є стійкими в однаковій мірі. З подальшим збільшенням числа електронів на 3d-орбіталах їх участь в хімічній взаємодії зменшується. Тому вже для Ni більш стабільною є ступінь +2 [6].

Кристалом цинк селенід, вирощених з розплаву стехіометричного складу під тиском інертного газу, притаманна слабка електронна провідність і фотолюмінесценція, яка представлена двома смугами у блакитній та оранжевій областях видимого діапазону оптичного спектра (рис. 1) [4]. Оранжева смуга викликана рекомбінацією донорно-акцепторних пар (ДАП) комплексу  $(V_{Zn}^{2-} V_{Se}^{2-})$ , до складу яких входять двозарядні негативні вакансії цинку  $V_{Zn}^{2-}$  і однозарядні позитивні вакансії селену  $V_{Se}^{2-}$ . Блакитне ж випромінювання зумовлене рекомбінацією вільних дірок з електронами, які зв'язані на мілких донорних рівнях, утворених вакансіями селену  $V_{Se}^{2-}$  [4].

У ближній інфрачервоній області спектра легувані кобальтом кристали цинк селенід мають три основні лінії поглинання (рис. 1, крива 2) [5]. Їх пов'язують з розщепленням основного стану  $Co^{2+}$ . Основний стан іонів  $Co^{2+}$  ( $4A_2(F)$ ) розміщений у забороненій зоні кристалів ZnSe:Co на відстані 0,24 eV від стелі валентної зони [7]. Це слід з того, що нижній рівень збудженого мультиплетного стану  $2T_1(H)$  розміщений на відстані 200 meV від дна зони провідності [1], а ширина забороненої зони ZnSe (2,80 eV при 77K) і енергетичне положення L-лінії в

спектрі поглинання (3,36 еВ). Лінії L, M, N поглинання зв'язані з переходами 1-3 електронів із основного стану  $^4A_2(F)$  на розщеплені рівні збудженого  $^2T_1(H)$  стану (рис. 2). Лінії поглинання у ближній ІЧ-області пов'язані з переходами 4-6 з рівня основного стану на розщеплені рівні збудженого стану  $^4T_1(P)$ . Лінії поглинання на 0,75 і 0,83 еВ зумовлені переходами 7 і 8 із основного стану на розщеплений  $^4T_1(F)$  збуджений стан. Лінія поглинання в найбільш віддаленій ІЧ-області на 0,43 еВ зумовлена переходами 9 із основного у найближчий збуджений стан  $^4T_2(F)$ .

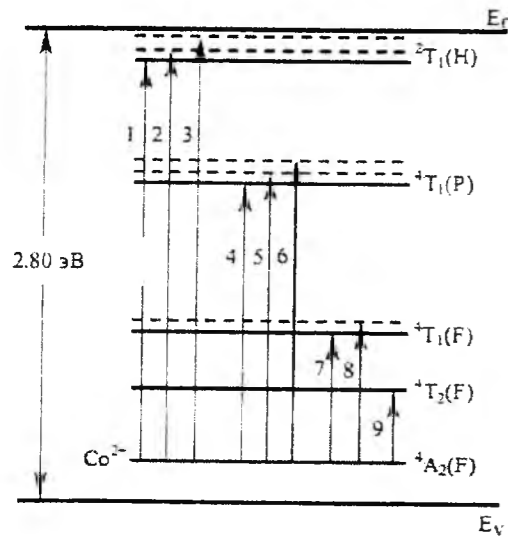


Рис. 2. Схема оптичних переходів у межах іона  $Co^{2+}$  в кристалах  $ZnSe:Co$  [7].

В області  $E = 1.8-2.6$  еВ спектри поглинання кристалів  $ZnSe:Ni$  характеризуються серією ліній (рис. 1, крива 3). Поглинання світла в цій області збільшується з зростанням концентрації нікелю. На фрагменті спектра (рис. 1) виділяються шість ліній поглинання, п'ять з яких (А, В, С, D, Е): 2.57, 2.34, 2.14, 2.02, 1.86 еВ. Дослідження оптичного поглинання в температурному діапазоні  $T = 77 - 300K$  показали, що положення всіх п'яти ліній не

змінюється з ростом температури. Таким чином, зазначені лінії поглинання зумовлені внутрішніми переходами. На рис. 3 наведена схема оптичних переходів у межах іона  $Ni^{2+}$ . Ця схема побудована на основі аналізу спектрів оптичної щільності і розрахунків енергетичних станів іона  $Ni^{2+}$ , проведених у роботах [8-10]. Лінії поглинання у видимій області спектра на 1.86, 2.02, 2.14, 2.34, 2.57 еВ пов'язані їх переходами з нижнього стану  $^3T_1(F)$  на збуджений стан  $^1A(G)$ ,  $^1T_1(G)$ ,  $^1E(G)$ ,  $^1T_1(D)$ ,  $^1T_2(G)$ ,  $^3T_1(P)$ ,  $^3T_2(F)$ ,  $^3A_2(F)$  [11].

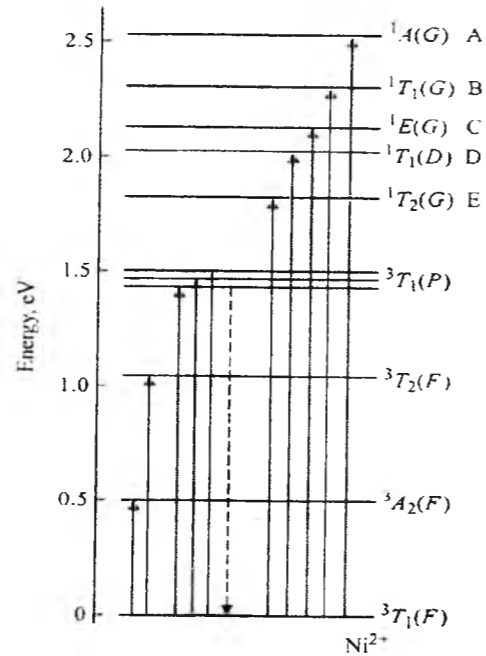
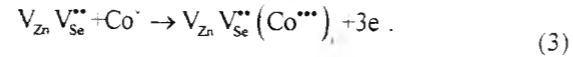
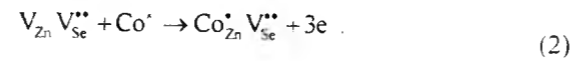
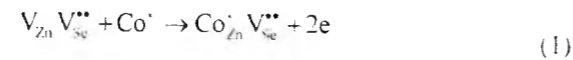


Рис. 3. Схема оптичних переходів у межах іона  $Ni^{2+}$  в кристалах  $ZnSe$  [11].

У роботі, на основі запропонованих кристалоквазіхімічних формул, розраховано концентрації домінуючих точкових дефектів та основних носіїв струму у кристалах  $ZnSe:Co(Ni)$ .



Двозарядний стан домішки був розглянений у нашій попередній роботі [12]. Тому для прикладу розглянемо тризарядний стан кобальту у міжвузлі. Накладання кластера (3) на кристалоквазіхімічну формулу  $p-ZnSe$  [13] дає наступний результат:

### І. Кристалоквазіхімічні формули та концентрація точкових дефектів

Кобальт у кристалах цинк селеніду може перебувати у двозарядному і тризарядному станах ( $Co^{2+}$ ,  $Co^{3+}$ ), крім того у тризарядному стані кобальт може бути в підгратці цинку і у міжвузлі. Легуючі кластери при цьому матимуть вигляд:

$$\left( Zn_{((1-\alpha)-\alpha\gamma)(1-x)}^{n\cdot} V_x^{n\cdot} \right)_{Zn} \left( Se_{(1-\alpha)(1-x)}^{\cdot} V_{\alpha\gamma(1-x)}^{\cdot} V_x^{**} \right)_{Se} \left( Zn_{\alpha(1-\gamma)(1-\delta)(1-x)}^{\cdot} Zn_{\alpha(1-\gamma)\delta(1-x)}^{**} Co_x^{***} \right)_i \left( V_{Zn}^{\cdot} V_{Se}^{\cdot} \right)_{\alpha(1-\gamma)(1-x)} - (3x - \alpha(1-x)(1-\gamma-\delta-\gamma\delta))e' - \alpha(1-x)h^{\cdot} \quad (4)$$

Концентрація дефектів визначатиметься залежностями:

$$\left[ V_{Se}^{2-} \right] = Ax, \quad \left[ Co_i^{3+} \right] = Ax,$$

$$\left[ Zn_i^{2+} \right] = A\alpha\delta(1-\gamma)(1-x), \quad \left[ V_{Zn}^{2-} \right] = Ax,$$

$$\left[ V_{Zn}^{2-} V_{Se}^{+} \right] = A(\alpha(1-\gamma)(1-x)), \quad \left[ V_{Se}^{+} \right] = A\alpha\gamma(1-x),$$

$$\left[ Zn_i^{+} \right] = A\alpha(1-\gamma)(1-\delta)(1-x),$$

$$n = A(\alpha(1-x)(1+\gamma+\delta-\gamma\delta) - 3x),$$

$$\left( Zn_{(1-\beta)(1-\epsilon)(1-y)}^{\cdot} V_{((1-\beta)\epsilon+\beta)(1-\mu)(1-y)+y}^{((1-\beta)\epsilon+\beta)\mu(1-y)} \right)_{Zn} \left( Se_{1-y}^{\cdot} V_y^{**} \right)_{Se} \left( Zn_{(1-\beta)\epsilon(1-y)}^{**} Co_y^{***} \right)_i + 2(1-y)(\beta+\epsilon-\beta\epsilon)h^{\cdot} + ((1-y)(\epsilon(2-2\beta+\mu-\mu\beta)+\mu\beta)+3y)e' \quad (5)$$

У цьому випадку концентрації точкових дефектів будуть:

$$\left[ V_{Zn}^{2-} \right] = A(((1-\beta)\epsilon+\beta)(1-\mu)(1-y)+y),$$

$$\left[ V_{Zn}^{+} \right] = A((1-\beta)\epsilon+\beta)\mu(1-y), \quad \left[ V_{Se}^{2+} \right] = Ay,$$

$$\left[ Zn_i^{2+} \right] = A(1-\beta)\epsilon(1-y), \quad \left[ Co_i^{3+} \right] = Ay,$$

Рівняння повної електронейтральності:

$$2\left[ V_{Zn}^{2-} \right] + \left[ V_{Zn}^{+} \right] + n = 2\left[ Zn_i^{2+} \right] + 2\left[ V_{Se}^{2+} \right] + \left[ Co_i^{3+} \right] + p,$$

Оскільки нікель у кристалах цинк селеніду перебуває у двозарядному стані ( $Ni^{2+}$ ), то найбільш ймовірним механізмом утворення дефектів буде заміщення іонами нікелю вакансій цинку  $Ni_{Zn}$ . Цьому

$$\left( Zn_{((1-\alpha)-\alpha\gamma)(1-x)}^{\cdot} Ni_x^{\cdot} \right)_{Zn} \left( Se_{(1-\alpha)(1-x)}^{\cdot} V_{\alpha\gamma(1-x)}^{\cdot} V_x^{**} \right)_{Se} \left( Zn_{\alpha(1-\gamma)(1-\delta)(1-x)}^{\cdot} Zn_{\alpha(1-\gamma)\delta(1-x)}^{**} \right)_i \left( V_{Zn}^{\cdot} V_{Se}^{\cdot} \right)_{\alpha(1-\gamma)(1-x)} + (2x + \alpha(1-x)(1+\gamma+\delta-\gamma\delta))e' + \alpha(1-x)h^{\cdot} \quad (7)$$

Концентрація дефектів визначатиметься залежностями:

$$\left[ V_{Se}^{2-} \right] = Ax, \quad \left[ V_{Se}^{+} \right] = A\alpha\gamma(1-x),$$

$$\left[ Zn_i^{+} \right] = A\alpha(1-\gamma)(1-\delta)(1-x),$$

$$\left[ Zn_i^{2+} \right] = A\alpha\delta(1-\gamma)(1-x), \quad \left[ Ni_{Zn}^{\cdot} \right] = Ax,$$

$$\left[ V_{Zn}^{2-} V_{Se}^{+} \right] = A(\alpha(1-\gamma)(1-x)),$$

$$p = A\alpha(1-x), \quad n_H = |n-p|.$$

Рівняння повної електронейтральності у нашому випадку матиме вигляд:

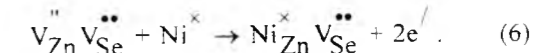
$$\left[ V_{Zn}^{2-} V_{Se}^{+} \right] + n = \left[ V_{Se}^{+} \right] + 2\left[ V_{Se}^{2+} \right] + 2\left[ Zn_i^{2+} \right] + \left[ Zn_i^{+} \right] + 3\left[ Co_i^{3+} \right] - p.$$

Кристалоквазіхімічна формула  $p-ZnSe:Co$  з урахуванням кристалохімічної формули [13] буде наступною:

$$n = A((1-y)(\epsilon(2-2\beta+\mu-\mu\beta)-\mu\beta)-3y),$$

$$p = A2(1-y)(\beta+\epsilon-\beta\epsilon).$$

сприяє також і незначна різниця між іонними радіусами цинку та нікелю ( $Zn^{2+} - 0.074$  нм,  $Ni^{2+} - 0.069$  нм [6]). Легуючий кластер при цьому матиме вигляд:



Накладання кластера на кристалоквазіхімічну формулу  $p-ZnSe$  [13] дає наступний результат:

$$n = A(\alpha(1-x)(1+\gamma+\delta-\gamma\delta) + 2x),$$

$$p = A\alpha(1-x),$$

$$n_H = |n-p|.$$

Рівняння повної електронейтральності у нашому випадку матиме вигляд:

$$\left[ V_{Zn}^{2-} V_{Se}^{+} \right] + n = \left[ V_{Se}^{+} \right] + 2\left[ V_{Se}^{2+} \right] + 2\left[ Zn_i^{2+} \right] + \left[ Zn_i^{+} \right] - p.$$

Кристалоквазіхімічна формула  $p-ZnSe:Ni$  з урахуванням кристалоквазіхімічної формули [13]

буде наступною:

$$\left( \text{Zn}_{(1-\beta)(1-\varepsilon)(1-y)}^{\times} V_{((1-\beta)\varepsilon+\beta)(1-\mu)(1-y)}^{//} V_{((1-\beta)\varepsilon+\beta)\mu(1-y)}^{/} \text{Ni}_y^{\times} \right)_{\text{Zn}} \left( \text{Se}_{1-y}^{\times} V_y^{\times} \right)_{\text{Se}} \left( \text{Zn}_{(1-\beta)\varepsilon(1-y)}^{\times} \right)_i \quad (8)$$

$$+ 2(1-y)(\beta + \varepsilon - \beta\varepsilon)h^* + ((1-y)(\varepsilon(2-2\beta + \mu - \mu\beta) - \mu\beta) - 2y)e^{\prime}$$

У цьому випадку концентрації точкових дефектів та основних носіїв струму будуть:

$$[V_{\text{Zn}}^{2-}] = A((1-\beta)\varepsilon + \beta)(1-\mu)(1-y),$$

$$[V_{\text{Zn}}^{-}] = A((1-\beta)\varepsilon + \beta)\mu(1-y), \quad [Ni_{\text{Zn}}^{\times}] = Ay,$$

$$[Zn_i^{2+}] = A(1-\beta)\varepsilon(1-y), \quad [V_{\text{Se}}^{2-}] = Ay,$$

$$n = A((1-y)(\varepsilon(2-2\beta + \mu - \mu\beta) - \mu\beta) - 2y),$$

$$p = A2(1-y)(\beta + \varepsilon - \beta\varepsilon)$$

Рівняння повної електронейтральності:

$$2[V_{\text{Zn}}^{2-}] + [V_{\text{Zn}}^{-}] + n = 2[Zn_i^{2+}] + 2[V_{\text{Se}}^{2-}] + p.$$

## II. Результати дослідження та їх аналіз

Результати проведених розрахунків згідно кристалоквазіхімічних формул (3) - (5) приведені на рис. 4 - 6.

На рис. 5 зображені просторові залежності холлівської концентрації  $n_H$  від відхилення від стехіометрії  $\alpha$  (Zn) - а.  $\beta$  (Se) - б та вмісту легуючої домішки [Co] для кристалів n-ZnSe:Co (а) та p-ZnSe:Co (б).

У матеріалі n-ZnSe:Co із збільшенням вмісту кобальту концентрації двозарядних вакансій селену

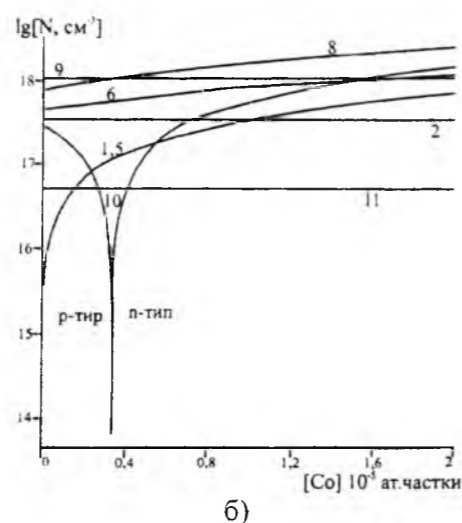
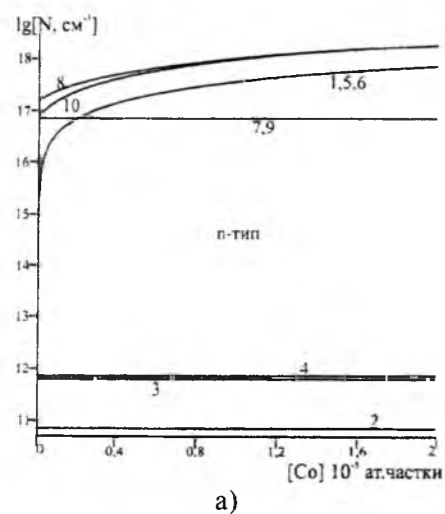


Рис. 4. Залежність концентрації переважуючих точкових дефектів N: 1 -  $[V_{\text{Se}}^{2-}]$ , 2 -  $[Zn_i^{2+}]$ , 3 -  $[Zn_i^{-}]$ , 4 -  $[V_{\text{Zn}}^{2-}V_{\text{Se}}^{2-}]$ , 5 -  $[Co_i^{3+}]$ , 6 -  $[V_{\text{Zn}}^{2-}]$ , 7 -  $[V_{\text{Se}}^{-}]$ , 11 -  $[V_{\text{Zn}}^{-}]$  основних носіїв 9 - p, 8 - n та холлівської

концентрації  $10 - n_H$  від концентрації легуючої домішки [Co], для n-ZnSe:Co (а) та p-ZnSe:Co (б) ( $\alpha = 0.1 \cdot 10^{-4}$  ат. частки,  $\gamma = 0.99999$ ,  $\delta = 0.1$ ;  $\beta = 0.1 \cdot 10^{-4}$  ат. частки,  $\mu = 0.1$ ,  $\varepsilon = 0.1 \cdot 10^{-4}$ ).

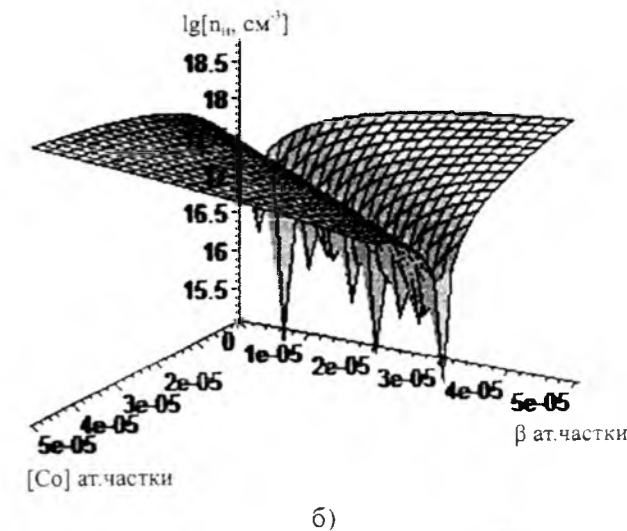
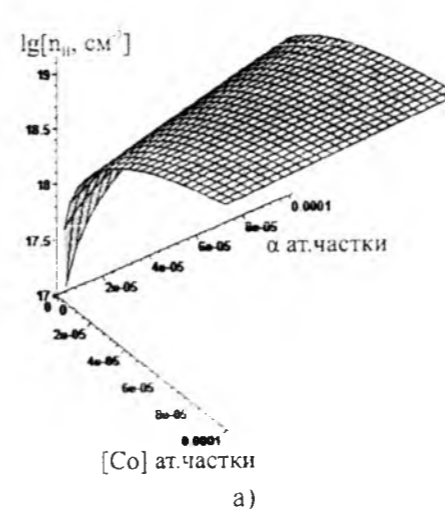


Рис. 5. Просторова залежність холлівської концентрації  $n_H$  від відхилення від стехіометрії  $\alpha$  (Zn) - а.  $\beta$  (Se) - б та вмісту легуючої домішки [Co] для кристалів n-ZnSe:Co (а) та p-ZnSe:Co (б).

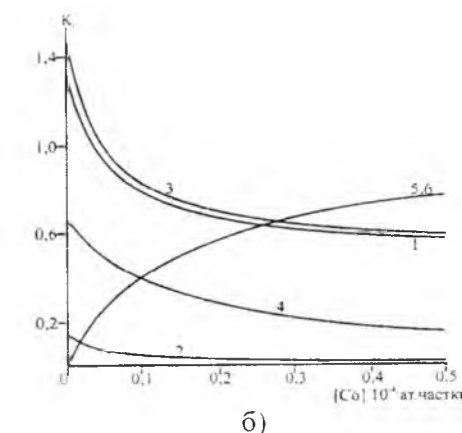
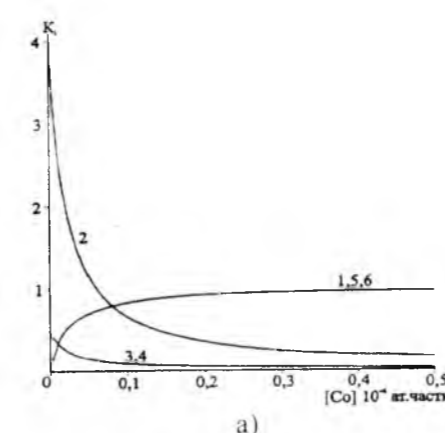


Рис. 6. Залежність парціальних коефіцієнтів компенсації донорних  $K_1 = \frac{[V_{\text{Se}}^{2-}]}{[V_{\text{Zn}}^{2-}V_{\text{Se}}^{2-}] + [V_{\text{Zn}}^{2-}]}$ ,

$$K_2 = \frac{[V_{\text{Se}}^{-}]}{[V_{\text{Zn}}^{2-}V_{\text{Se}}^{-}] + [V_{\text{Zn}}^{2-}]}, K_3 = \frac{[Zn_i^{-}]}{[V_{\text{Zn}}^{2-}V_{\text{Se}}^{-}] + [V_{\text{Zn}}^{2-}]}, K_4 = \frac{[Zn_i^{2+}]}{[V_{\text{Zn}}^{2-}V_{\text{Se}}^{-}] + [V_{\text{Zn}}^{2-}]}, K_5 = \frac{[Co_i^{3+}]}{[V_{\text{Zn}}^{2-}V_{\text{Se}}^{-}] + [V_{\text{Zn}}^{2-}]}$$

(криві 1-5) та акцепторних  $K_6 = \frac{[V_{\text{Zn}}^{2-}V_{\text{Se}}^{-}] + [V_{\text{Zn}}^{2-}]}{\sum D_i^*}$  (крива 6) точкових дефектів у кристалах n-ZnSe:Co (а) від

концентрації легуючого компонента [Co].  $\sum D_i^* = [V_{\text{Se}}^{-}] - [V_{\text{Se}}^{2-}] + [Zn_i^{-}] + [Zn_i^{2+}] + [Co_i^{3+}]$  ( $\alpha = 0.1 \cdot 10^{-4}$

ат. частки,  $\gamma = 0.8$ ,  $\delta = 0.5$ ) і залежність парціальних коефіцієнтів компенсації акцепторних

$$K_1 = \frac{[V_{\text{Zn}}^{2-}]}{[Zn_i^{2+}] + [V_{\text{Se}}^{2-}] + [Co_i^{3+}]}, K_2 = \frac{[V_{\text{Zn}}^{-}]}{[Zn_i^{2+}] + [V_{\text{Se}}^{2-}] + [Co_i^{3+}]}, K_3 = \frac{[V_{\text{Zn}}^{2-}] + [V_{\text{Zn}}^{-}]}{[Zn_i^{2+}] + [V_{\text{Se}}^{2-}] + [Co_i^{3+}]}$$

дефектів (криві 4, 5, 6) у кристалах p-ZnSe:Co (б) від концентрації легуючого компонента [Co] ( $\beta = 0.1 \cdot 10^{-4}$  ат. частки,  $\mu = 0.1$ ,  $\varepsilon = 10^{-5}$ ).

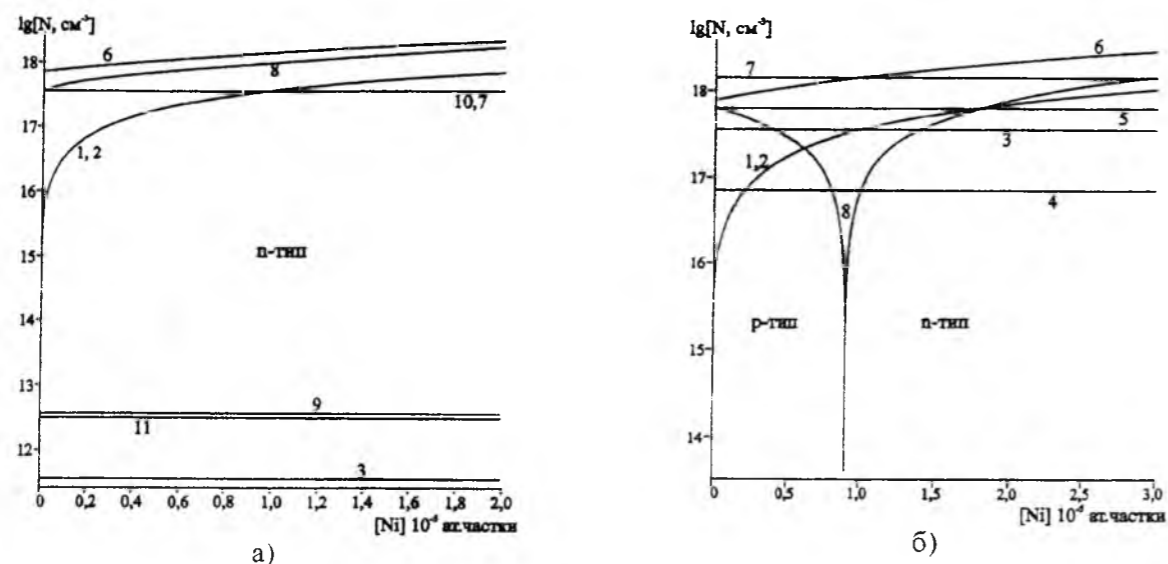


Рис. 7. Залежність концентрації переважаючих точкових дефектів N: 1 -  $[V_{Se}^{2-}]$ , 2 -  $[Ni_{Zn}^{2+}]$ , 3 -  $[Zn^{2+}]$ , 4 -  $[V_{Zn}^{2-}]$ , 5 -  $[V_{Zn}^{2-}]$ , 9 -  $[V_{Zn}^{2-}V_{Se}^{2-}]$ , 10 -  $[V_{Se}^{2-}]$ , 11 -  $[Zn^{2+}]$ , основних носіїв 7 - р, 6 - п та холлівської концентрації 8 -  $n_H$  від концентрації легуючої домішки  $[Ni]$ , для n-ZnSe:Ni (а) та р-ZnSe:Ni (б) ( $\alpha = 0.1 \cdot 10^{-4}$  ат. частки,  $\gamma = 0.99999$ ,  $\delta = 0.1$ ;  $\beta = 0.1 \cdot 10^{-4}$  ат. частки,  $\mu = 0.1$ ,  $\epsilon = 0.1 \cdot 10^{-4}$ ).

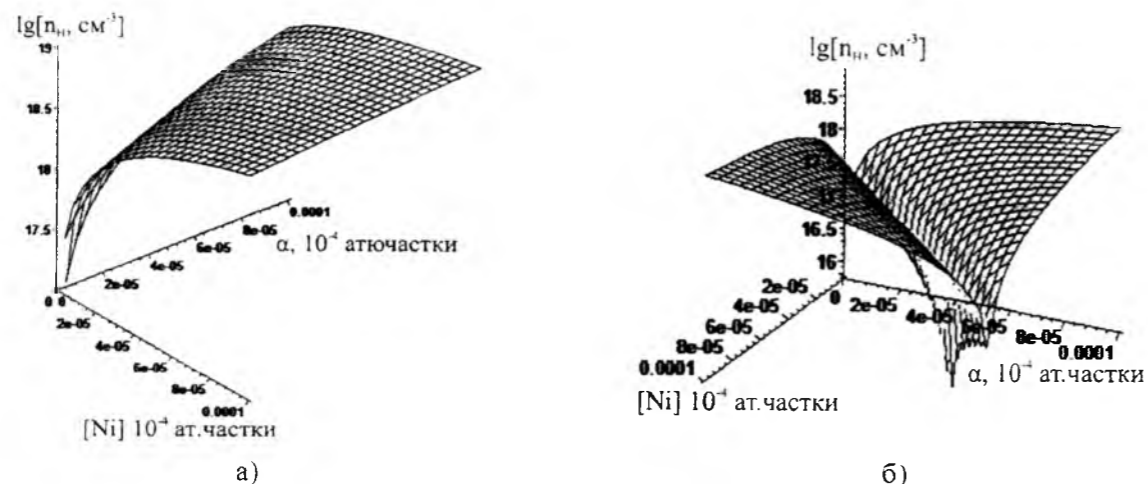


Рис. 8. Просторова залежність холлівської концентрації  $n_H$  від відхилення від стехіометрії  $\alpha$  (Zn) – а,  $\beta$  (Se) – б та вмісту легуючої домішки  $[Ni]$  для кристалів n-ZnSe:Ni (а) та р-ZnSe:Ni (б).

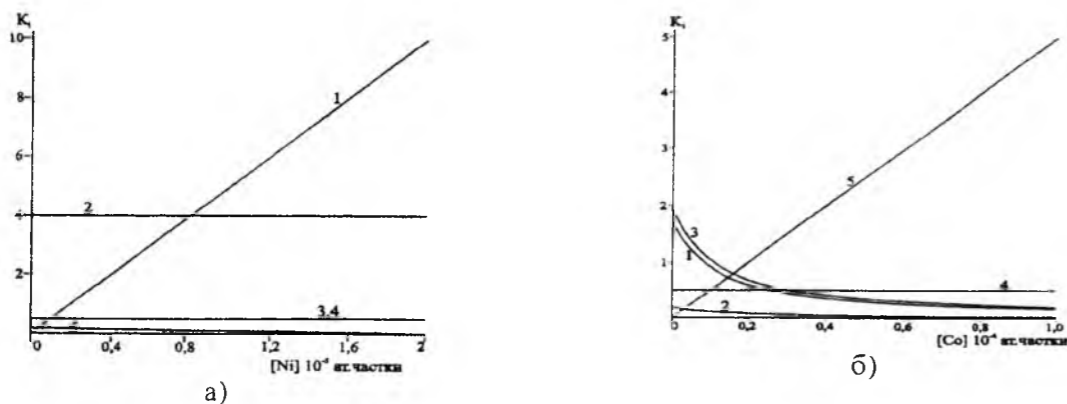


Рис. 9. Залежність парціальних коефіцієнтів компенсації донорних  $K_1 = \frac{[V_{Se}^{2-}]}{[V_{Zn}^{2-}V_{Se}^{2-}]}$ ,  $K_2 = \frac{[V_{Se}^{2-}]}{[V_{Zn}^{2-}V_{Se}^{2-}]}$ ,

$K_3 = \frac{[Zn^{2+}]}{[V_{Zn}^{2-}V_{Se}^{2-}]}$ ,  $K_4 = \frac{[Zn^{2+}]}{[V_{Zn}^{2-}V_{Se}^{2-}]}$  (криві 1-4) та акцепторних  $K_5 = \frac{[V_{Zn}^{2-}V_{Se}^{2-}]}{\sum D_i^*}$  (крива 5) точкових дефектів у кристалах n-ZnSe:Ni (а) від концентрації легуючого компонента  $[Ni]$   
 $\sum D^* = [V_{Zn}^{2-}] + [V_{Se}^{2-}] - [Zn^{2+}] + [Zn^{2+}]$  ( $\alpha = 0.1 \cdot 10^{-4}$  ат. частки,  $\gamma = 0.8$ ,  $\delta = 0.5$ ) і залежність парціальних коефіцієнтів компенсації акцепторних  $K_1 = \frac{[V_{Zn}^{2-}]}{[Zn^{2+}] + [V_{Se}^{2-}]}$ ,  $K_2 = \frac{[V_{Se}^{2-}]}{[Zn^{2+}] + [V_{Se}^{2-}]}$ ,  $K_3 = \frac{[V_{Zn}^{2-}] + [V_{Se}^{2-}]}{[Zn^{2+}] - [V_{Se}^{2-}]}$  (криві 1, 2, 3) та донорних  $K_4 = \frac{[Zn^{2+}]}{[V_{Zn}^{2-}] + [V_{Se}^{2-}]}$ ,  $K_5 = \frac{[V_{Se}^{2-}]}{[V_{Zn}^{2-}] + [V_{Se}^{2-}]}$  дефектів (криві 4, 5) у кристалах р-ZnSe:Ni (б) від концентрації легуючого компонента  $[Ni]$  ( $\beta = 0.1 \cdot 10^{-4}$  ат. частки,  $\mu = 0.1$ ,  $\epsilon = 10^{-5}$ ).

Результати проведених розрахунків згідно з кристалоквазіхімічними формулами (6)- (8) представлені на рис. 7 – 9. У матеріалі n-ZnSe:Ni із збільшенням вмісту нікелю зменшується концентрація комплексу  $[V_{Zn}^{2-}V_{Se}^{2-}]$  (рис. 7, а – крива 9) за рахунок заліковування вакансій цинку іонами нікелю. При цьому з комплексу вивільняються двозарядні вакансії селену  $[V_{Se}^{2-}]$ , концентрація яких зростає зі збільшенням домішки, зростає також і концентрація домішкових дефектів ( $[Ni_{Zn}^{2+}]$ ) (рис. 7, а – крива 1, 2). Таким чином, легування нікелем (так само як і кобальтом) n-ZnSe призводить до посилення електронного типу провідності матеріалу (рис. 7, а – крива 6)

У кристалах р-ZnSe: Ni при невеликих концентраціях домішки Ni ( $0 - 0.9 \cdot 10^{-5}$  ат. частки) є одно- та двозарядні вакансії цинку  $[V_{Zn}^{2-}]$ ,  $[V_{Zn}^{+}]$ , які відповідають за р-тип провідності матеріалу. Із збільшенням вмісту Ni концентрація вакансій цинку  $[V_{Zn}^{2-}]$  зменшується за рахунок їх заліковування, натомість зростає концентрація вакансій селену  $[V_{Se}^{2-}]$ , а також відбувається конверсія провідності з р- на п-тип ( $[Ni] = 0.9 \cdot 10^{-5}$  ат. частки) і подальше зростання концентрації електронів (рис. 7, б – крива 8).

Як видно з рис. 8, а при однаковій концентрації домішки концентрація основних носіїв (електронів) вища у випадку більшої величини відхилення від стехіометрії на бік цинку. Із збільшенням відхилення від стехіометрії на бік селену концентрація нікелю, при якій відбувається р-п-перехід зростає (рис. 8, б).

### Висновки

1. Проаналізовано вплив домішок перехідних металів, зокрема кобальту і нікелю, на фізико-хімічні властивості кристалів цинк селеніду.
2. Пояснено донорну дію домішок з точки зору кристалохімічного впливу та їх електронної структури.
3. Запропоновано кристалоквазіхімічні формули для легованого кобальтом і нікелем кристалів n-ZnSe:Co(Ni) та р-ZnSe:Co(Ni) і на їх основі розраховано залежності концентрації переважаючих точкових дефектів, вільних носіїв та холлівської концентрації від вмісту легуючої домішки.
4. Показано, що при малих вмістах легуючої домішки Co ( $0 - 0.3 \cdot 10^{-5}$  ат. частки) і Ni ( $0 - 0.9 \cdot 10^{-5}$  ат. частки) є значною концентрація дірок, а зі збільшенням  $[Co]$  та  $[Ni]$  відбувається зменшення концентрації дірок, конверсія провідності з р- на п-тип ( $[Co] = 0.3 \cdot 10^{-5}$  ат. частки,  $[Ni] = 0.9 \cdot 10^{-5}$  ат. частки) і подальше зростання концентрації електронів.

Автори висловлюють вдячність проф. Фреїку Д.М. за постановку задачі дослідження, надані консультації при обговоренні їх результатів, допомогу при підготовці статті.

Робота виконана у рамках проекту МОН України (державний рестраційний номер 0109U001414).

Левкун М.П. – аспірант кафедри фізики і хімії твердого тіла;

[1] N.K. Morozova, V.A. Kuznecov, V.D. Ryzhikov і dr. Sedenid cinka. Poluchenie і opticheskie svojstva (Nauka, Moskva, 1992).  
 [2] A.N. Georgobiani, M.B. Kotljarevskij. Izv. AN SSSR. Ser. fiz., 49(10). 1916 (1985).  
 [3] Ju.F. Vaksman, V.V. Pavlov, Ju.A. Nicuk, Ju.N. Purtov, A.S. Nasibov, P.V. Shapkin. FTP 40(7), 815 (2006).

- [4] V.P. Mahnij, N.D. Rarans'kij, O.M. S'otov, I.V. Tkachenko. Fizika i himija tverdogo tila 4(3), 426 (2003).
- [5] V.V. Gorlej, O.V. Kinzers'ka, V.P. Mahnij. Visnik Nacional'nogo universitetu "L'vivs'ka politehnika". Elektronika, 681, 104 (2010).
- [6] Я.А. Угай. Общая и неорганическая химия (Высш. шк., Москва, 1997).
- [7] Ju.F. Vaksman, V.V. Pavlov, Ju.A. Nicuk, Ju.N. Purtov. Visnik Odes'kogo nac. u-tu. Fizika 11(7), 47 (2006).
- [8] С.А. Казанский, А.И. Рыскин, Г.И. Хилько. ФТТ, 10 (8), 2417 (1968).
- [9] О. Маделунг. Физика твердого тела. Локализованные состояния (М., Наука, 1985).
- [10] A. Zunger. Sol. St. Phys., 39, 276 (1986).
- [11] Ю.Ф. Ваксман, Ю.А. Ницук, В.В. Яцун, А.С. Насибов, П.В. Шапкин. Физика и техника полупроводников. 44 (2) 149 (2010).
- [12] Г.Я. Гургула, М.П. Вадюк, В.М. Бойчук, Т.П. Винтоняк. ФТТ, 14 (2), 370 (2012).
- [13] D.M. Freik, G.Ya. Gurgula, and L.I. Mezhylovska. Inorganic Materials, 47(9), 934 (2011).

М.П. Levkun

## Physical-Chemical Properties and Crystal-Chemical Doping Mechanisms of ZnSe Crystal by Co, Ni Transition Elements

Physical-Chemical Institute at the Vasily Stepanyk' Precarpathian National University,  
201, Galytska Str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine, E-mail: freik@pu.if.ua

Based on the analysis of physical and chemical properties there is made the point defect model of the doped by transition metals (Co, Ni) Selenium Zinc crystals. Based on the proposed crystal-quasichemical formulae of the defects concentration depending, free charge carriers, Hall concentration on the doping content have been calculated.

**Keywords:** zinc selenide, point defects, crystal- quasichemical formulae, doping, transition

УДК 544.6 : 546.3 : 620.9

ISSN 1729-4428

М.І. Сподарик, Л.Г. Щербакова, А.В. Самелюк, Ю.М. Солонін

## Електрохімічні характеристики електродів із газорозпиленого сплаву $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Al}_{0.1}$

Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України,  
вул. Крижанівського, 3, м. Київ, 03680, Київ-142, Україна, email: poshtamary@ukr.net

Проведено електрохімічні дослідження електродів із газорозпилених порошоків сплаву  $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Al}_{0.1}$  двох фракцій. Встановлено, що електрохімічні властивості електродів, такі як швидкість активації, розрядна ємність та здатність до високошвидкісного розряду зі зростанням розміру фракції у них покращуються. Показано, що використання композиту легких вуглецевих наноматеріалів у якості струмопровідної добавки електроду не знижує стабільності гідриду, однак дещо знижує розрядну ємність електроду в порівнянні з електродом із мідною добавкою.

**Ключові слова:** газорозпилений сплав, фракція, гідрид, розрядна ємність, імпеданс, нанокompозит.

Стаття поступила до редакції 10.10.2013; прийнята до друку 15.12.2013.

### Вступ

Сплави типу  $\text{AB}_3$  широко застосовуються в якості матеріалу негативного електроду у нікель-металогідридних акумуляторах [1, 2]. Базовий воденьсорбуючий сплав  $\text{LaNi}_3$  володіє високою електрокаталітичною активністю у реакціях взаємодії з воднем, високою швидкістю об'ємної дифузії та характеризується високою розрядною ємністю. Однак, при всіх позитивних якостях  $\text{LaNi}_3$  володіє двома істотними недоліками: низькою циклічною стабільністю в процесі заряду-розряду і високим рівноважним тиском у системі  $\text{LaNi}_3\text{-H}_2$ . Тому, для покращення воденьсорбційних та електрохімічних характеристик електродів зі сплавів типу  $\text{AB}_3$  зазвичай використовують часткове заміщення як компоненту А, так і компоненту В [3, 4]. З літератури відомо, що часткова заміна Ni на Co покращує циклоустійкість електроду зі сплаву, заміна його на Al збільшує об'єм кристалічної ґратки та одночасно знижує рівноважний тиск формування гідриду [5, 6]. Ефект від заміщення нікелю на кобальт підсилюється при додатковому введенні невеликих кількостей алюмінію [6].

Наукові роботи останніх десятиліть вказують на те, що не тільки часткова заміна елементів, але і технологія одержання сплаву може значно впливати на основні робочі характеристики електродів зі сплавів типу  $\text{AB}_3$  [7, 8].

Технологія газорозпилення сплаву в інертній атмосфері є перспективним методом одержання водень сорбуючих сплавів. Найбільш позитивним моментом у використанні даної технології є те, що

одержані порошки сплавів забезпечують кращий корозійний опір, тобто вони повинні мати кращу циклічну стабільність [8]. З одного боку при використанні даної технології зменшується стандартний довготривалий та трудоемний шлях виготовлення литих сплавів, який включає в себе відпал та подрібнення [9, 10]. З іншого боку дана технологія дає можливість досить швидко одержати велику кількість порошку з різним розміром частинок [11].

Для електродів із газорозпиленого (ГРП) сплаву  $\text{LaNi}_{2.5}\text{Al}_{0.5}$  було встановлено, що частинки різного розміру володіють дещо різними активаційними та ємнісними характеристиками. Встановлено, що зі збільшенням розміру частинок газорозпиленого сплаву, електрохімічні та воденьсорбційні характеристики електродів із них покращуються [12].

Технологія виготовлення електроду теж впливає на його робочі характеристики. При виготовленні електродів важливою вимогою є використання легких струмопровідних добавок з високою питомою поверхнею та хорошою електропровідністю. В якості такої добавки у роботі [12] було запропоновано вуглецевий нанокompозит, і було показано, що електроди з таким композитом працюють на рівні з електродами, які містили мідний порошок.

В даній роботі досліджено вплив розміру частинок використаної фракції на електрохімічні та воденьсорбційні характеристики електродів із газорозпиленого сплаву  $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Al}_{0.1}$ . В роботі також порівнюються характеристики електродів із різними струмопровідними добавками.

## I. Методика проведення досліджень

Порошки сплаву  $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Al}_{0.1}$  було виготовлено за допомогою розпилення його розплаву аргонном. Параметри процесу наступні: температура розплаву – 1450 °С; тиск газу – 0,7 МПа; температура газу – 630 °С; швидкість потоку – 0,6-0,7 кг/хв; маса однієї партії порошку, 25 кг [11]. Після приготування всі порошки розсіювались на фракції. Відсотковий розподіл фракцій порошку приведено нами раніше [11].

В теперішній роботі досліджувались дві фракції газорозпиленого порошку: найдрібніша фракція  $\leq 50$  мкм, яку можна використовувати для виготовлення електродів одразу, без попереднього подрібнення, та фракція 160–316 мкм, що є найбільш розповсюдженою у партії одержаних порошків сплаву  $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Al}_{0.1}$ .

Рентгенофазовий аналіз проводили з використанням Bruker D8 Advanced diffractometer у  $\text{Cu K}\alpha$  випромінюванні ( $\lambda = 1,54184 \text{ \AA}$ ). Дифрактограми одержували у межах кутів  $2\theta = 10 - 110^\circ$  при кімнатній температурі. Швидкість сканування складала 0,5 град/хв. Кількісний фазовий аналіз виконували з використанням програми TOPAS 4.2.

Вміст кисню у порошках сплаву визначали за допомогою хімічного аналізу.

Мікрофотографії поверхні порошків сплаву різних фракцій одержували за допомогою скануючої електронної спектроскопії з використанням Superprobe 733 X-ray microanalyzer (JEOL, Japan) у режимі вторинних електронів (SEI).

Електроди для електрохімічних досліджень готували при кімнатній температурі ( $p = 585 \text{ МПа}$ ) з мідною зв'язкою, використовуючи співвідношення сплаву і міді 1:3. Фракцію 160–316 мкм сплаву  $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Al}_{0.1}$  попередньо подрібнювали і просіювали через сито  $\leq 40$  мкм. Вміст активного сплаву у таблетках складав 80 мг. Електроди, які в подальшому можуть застосовуватись у нікель металогідридному акумуляторі, готували з вуглецевим композитом, який складався із 1% багатощарових нанотрубок ( $d = 100 - 150 \text{ нм}$ , MER Corporation), 7% наносажі PureBlack 205 (з питомою площею поверхні  $45 \text{ м}^2/\text{г}$ ) та 3% водної емульсії політетрафторетилену (ПТФЕ). Воденьсорбуючий сплав та струмопровідний композит запресували у корзинку із нікелевої сітки. Електрохімічні дослідження електродів проводили у 30% КОН в стандартній трьохелектродній комірці. В якості протиелектроду у дослідженнях використовували нікелеву пластинку, а потенціали вимірювались відносно  $\text{Hg}/\text{HgO}$  електроду порівняння. Заряд проводили до досягнення електродом потенціалу -1,2 В, а розряд до -0,6 В.

Годографи імпедансу для електродів із  $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Al}_{0.1}$  сплаву одержували з використанням Zahner Electrochemical Workstation IM6. Імпедансні спектри при різних ступенях заряду і розряду (25%, 50%, 75%, 100%) електроду одержували після 30

циклів заряду/розряду. Область робочих частот при одержанні імпедансних спектрів складала  $10^{-2} \text{ Гц} - 10^3 \text{ Гц}$ . Вимірювання проводили після досягнення електродом рівноважного потенціалу. Обробку даних проводили у програмі ZView 2.2.

## II. Результати досліджень та їх обговорення

За результатами рентгенофазового аналізу було встановлено, що усі досліджувані порошки сплаву  $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Al}_{0.1}$  мають гексагональну кристалічну структуру типу  $\text{CaCu}_5$  та просторову групу  $R\bar{6}m\bar{m}m$ . Параметри елементарних ґраток для литих та газорозпиленних воденьсорбуючих сплавів приведено в таблиці 1.

Із табл.1 видно, що параметри елементарної ґратки литого  $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Al}_{0.1}$  не значно

Таблиця 1

Параметри елементарних комірок сплавів типу  $\text{AB}_5$

Порошки сплаву	a, нм	c, нм	$V_c \cdot 10^3$ , нм <sup>3</sup>
$\text{LaNi}_5$ (литий)	0,5014	0,3979	86,64
$\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Al}_{0.1}$ (литий)	0,5044	0,4007	88,29
$\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Al}_{0.1}$ (ГРП, $\leq 50$ мкм)	0,5037	0,4013	88,18
$\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Al}_{0.1}$ (ГРП, 160–316 мкм)	0,5040	0,4014	88,29

відрізняються від газорозпиленого сплаву. Після часткового заміщення Ni на 2,4 атома Co та 0,1 атом Al як параметр a, так і параметр c, збільшуються на ~1%. Об'єм ґратки сплаву  $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Al}_{0.1}$  більший за об'єм ґратки вихідного  $\text{LaNi}_5$  майже на 2%, не залежно від способу одержання сплаву. Також, слід відзначити, що об'єм елементарної ґратки сплаву фракції  $\leq 5$  мкм є дещо меншим за об'єм сплаву фракції 160–316 мкм.

Згідно даних хімічного аналізу, порошки газорозпиленого сплаву  $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Al}_{0.1}$  фракція 160–315 мкм містить 0,1 мас. % кисню, а фракція  $\leq 50$  мкм містить близько 0,2 мас. % кисню.

Результати дослідження морфології порошків сплаву представлено на рис. 1.

Порошки сплаву  $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Al}_{0.1}$  мають, в основному, неправильну форму та пористу, губкоподібну структуру (а, б). Лише для фракції  $\leq 50$  мкм число сферичних частинок трохи збільшується, і вони мають більш гладку поверхню (в, г). Така морфологія порошків  $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Al}_{0.1}$  сплаву є нетиповою для газорозпиленних сплавів. Морфологія частинок, що реалізується при диспергуванні розплаву газом при високих тисках, залежить від поверхневого натягу в рідкому стані. Сферична

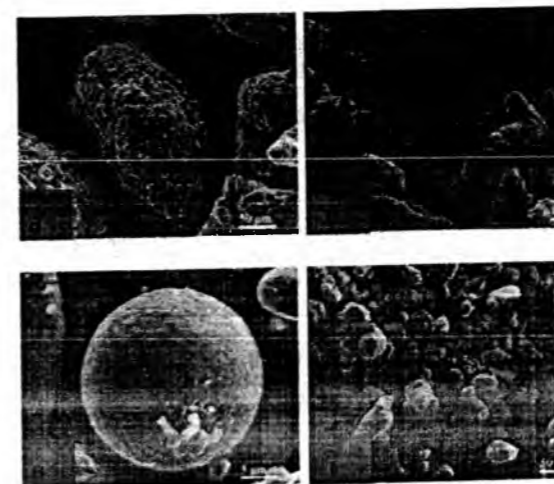


Рис. 1. Морфологія порошків газорозпиленого  $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Al}_{0.1}$  сплаву: а, б – 160–316 мкм, в, г – фракції  $\leq 50$  мкм при різних збільшеннях.

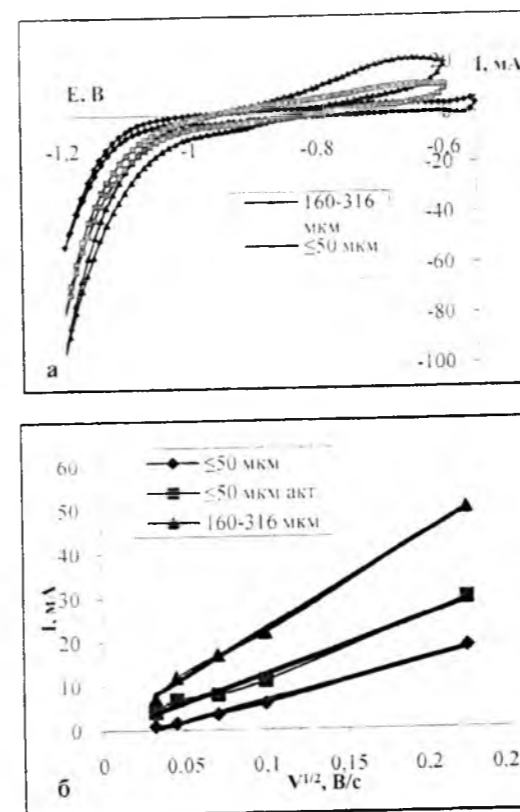


Рис. 2. Циклічні вольтамперні криві (а) та залежності максимального анодного струму від швидкості розгортки потенціалу (б), одержані на електродах із ГРП сплаву  $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Al}_{0.1}$ .

форма характерна для сплавів з високим поверхневим натягом, наприклад для порошків сплаву  $\text{LaNi}_{4.5}\text{Al}_{0.5}$ . Очевидно, додавання кобальту зменшує значення поверхневого натягу сплаву  $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Al}_{0.1}$  [11].

Циклічні вольтамперні (ЦВА) криві для електродів із ГРП сплаву  $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Al}_{0.1}$  фракції  $\leq 50$  мкм у вихідному стані та після хімічної активації у гарячому робочому електроліті протягом 1,5 год, а також фракції 160–316 мкм представлено на рис. 2,а. Дані приведено по третьому циклі при

швидкості розгортки потенціалу 5 мВ/с. Видно, що струм на ЦВА кривих електродів із крупної фракції значно вищий, ніж для електродів із порошку фракції  $\leq 50$  мкм, навіть після хімічної активації.

Залежність максимального анодного струму від швидкості розгортки потенціалу (рис. 2,б) є лінійною для всіх досліджених електродів, тобто процес розряду лімітується дифузією водню в об'єм сплаву. Із даної залежності, за формулою Рендлса-Шевчика [13] були розраховані коефіцієнти дифузії водню в електродах. Значення коефіцієнтів дифузії в електродах зростають у послідовності: із фракції 160–316 мкм ( $6,24 \cdot 10^{-11} \text{ см}^2/\text{с}$ ) > із фракції  $\leq 50$  мкм активована ( $1,35 \cdot 10^{-11} \text{ см}^2/\text{с}$ ) > із фракції  $\leq 50$  мкм вихідна ( $9,28 \cdot 10^{-12} \text{ см}^2/\text{с}$ ). Як видно з рис. 2,б, крутизна нахилу прямих зростає зі збільшенням коефіцієнту дифузії водню в електроді.

В порівнянні з фракцією 160–316 мкм сплаву, фракція  $\leq 50$  мкм має гірші електрохімічні характеристики, при тому, що без активації взагалі погано працює. Ефективнішою є хімічна активація вихідного порошку сплаву в гарячому електроліті протягом 1,5 год. В 3-ому циклі електрод із активованого порошку показує розрядну ємність 125 мА·год/г і 162 мА·год/г у 9-ому циклі заряду/розряду, в той час як неактивований порошок показує розрядну ємність лише 118 мА·год/г (9-ий цикл). Цікавим фактом є те, що струм заряду і розряду 30 мА/г для  $\leq 50$  мкм фракції сплаву є оптимальним, при вищих струмах процес не є ефективним. Тобто, електроди із фракції  $\leq 50$  мкм

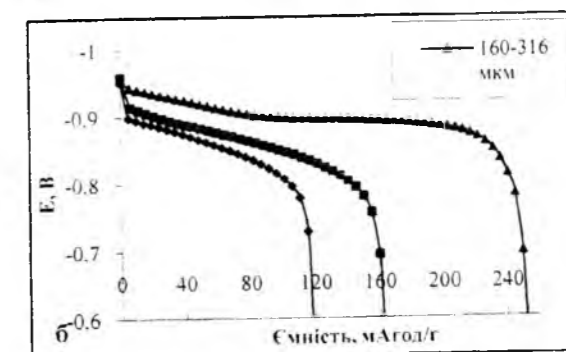
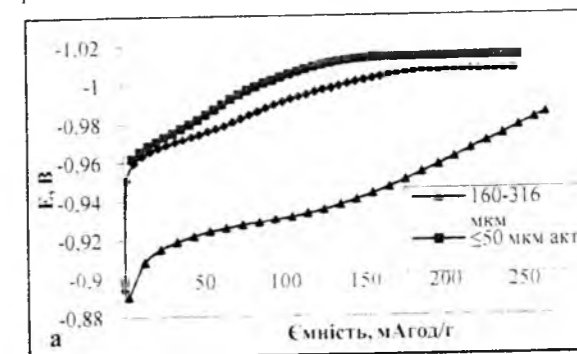


Рис. 3. Зарядні (а) та розрядні (б) криві для електродів із ГРП сплаву  $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Al}_{0.1}$ . Струм заряду і розряду складав 30 мА/г. Дані приведено по 9-ому циклу заряду/розряду.



**Таблиця 2**  
Імпедансні характеристики електродів зі сплаву  $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Al}_{0.1}$  (фр. 160 – 316 мкм) з вуглецевим наноккомпозитом та з міддю

Ступінь заряду/розряду, %	Опір переносу заряду, Ом		Коефіцієнт Варбурга, Ом		Ємність ПЕШ, Ф		Коефіцієнт дифузії водню, $\text{см}^2/\text{с}$	
	НК	мідь	НК	мідь	НК	мідь	НК	мідь
25	0,994*	0,638	0,38	0,41	0,414	0,438	$1,28 \times 10^{-09}$	$4,916 \times 10^{-08}$
	0,781**	0,612	0,42	0,42	0,540	0,290	$1,33 \times 10^{-08}$	$1,302 \times 10^{-09}$
50	-	0,685	-	0,43	-	0,403	-	$1,876 \times 10^{-09}$
	0,653	0,564	0,42	0,44	0,421	0,360	$5,72 \times 10^{-10}$	$1,501 \times 10^{-09}$
75	0,951	-	0,45	-	0,404	-	$5,17 \times 10^{-09}$	-
	-	0,508	-	0,40	-	0,368	-	$7,51 \times 10^{-08}$
100	-	0,689	-	0,44	-	0,255	-	$4,169 \times 10^{-09}$
	1,767	1,580	0,20	0,30	0,42	0,132	$9,26 \cdot 10^{-06}$	$4,46 \cdot 10^{-07}$

\*Значення чисельника – процес заряду

\*\*Значення знаменника – процес розряду

$\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Al}_{0.1}$  сплаву не здатні до високошвидкісного розряду.

Фракція 160–316 мкм показує високу розрядну ємність (265 мА·год/г) навіть без попередньої хімічної активації. Процес заряду на даному електроді протікає зі значно меншою перенапругою, ніж на електродах із вихідного та активованого порошку фракції  $\leq 50$  мкм. Електрод із даної фракції сплаву  $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Al}_{0.1}$ , на відміну від дрібної фракції, показує хорошу здатність до високошвидкісного розряду.

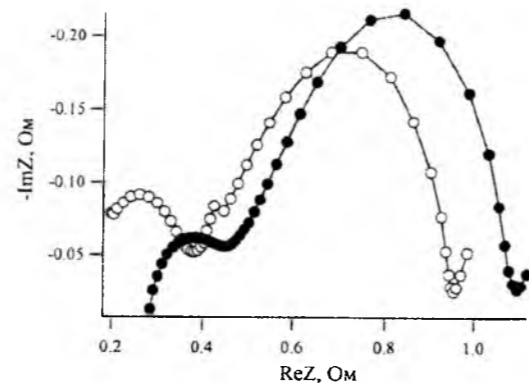
Оскільки, електроди із фракції  $\leq 50$  мкм сплаву  $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Al}_{0.1}$  ні у вихідному, ні у активованому стані не показують достатніх робочих характеристик для функціонування електроду, усі подальші дослідження проводились з використанням фракції 160–316 мкм.

Для електрохімічних досліджень електродів мідь, як струмопровідна добавка, є дуже вигідною, оскільки є індиферентною у лужному електроліті та має чудову електропровідність. Однак, при виготовленні електродів для роботи у Ni-MH акумуляторах важливою вимогою є збільшення вмісту в електроді активного воденьсорбуючого сплаву шляхом використання легких струмопровідних добавок з високою питомою поверхнею та хорошою електропровідністю, таких як вуглецеві наноматеріали. У даній роботі порівняно робочі характеристики електродів, виготовлених з фракції 160–316 мкм сплаву  $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Al}_{0.1}$  з двома струмопровідними добавками: міддю та вуглецевим наноккомпозитом (1% нанотрубок + 7% наносажі).

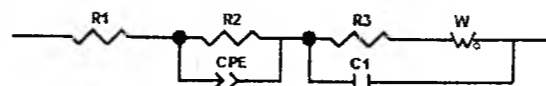
Дані електрохімічної імпедансної спектроскопії при різних ступенях заряду і розряду (25%, 50%, 75%, 100%) свідчать про те, що годографи для електродів з двома різними добавками складаються із двох напівкіл та вітки в низькочастотній області, що відповідає імпедансу Варбурга. З отриманих після 30 циклів заряду/розряду годографів видно, що загальний опір для електроду з наноккомпозитом є дещо вищим, ніж для електроду з міддю (рис. 4). Ця тенденція зберігається і для усіх інших складових

імпедансу, зокрема і для опору переносу заряду, який при 50% розряді електроду становить 0.653 Ом та 0.564 Ом для електродів з наноккомпозитною та мідною добавками, відповідно (табл. 2).

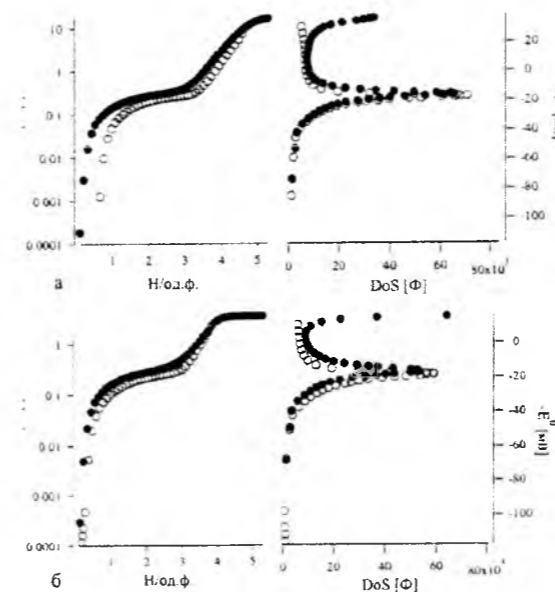
Раніше нами була запропонована еквівалентна електрична схема для електроду із ГРП сплаву  $\text{LaNi}_{4.5}\text{Al}_{0.5}$  [12]. Ця схема є аналогічною для досліджених електродів із ГРП сплаву  $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Al}_{0.1}$  з двома різними струмопровідними добавками і приведена на рис. 5. У цій схемі представлено три послідовні ланки, перша з яких складається із опору електроліту та контактів, R1, друга ланка відповідає висококапацитетному напівколу та складається із опору, R2, і ємності, CPE, між колектором струму та електродною таблеткою. Третя ланка еквівалентної схеми відповідає за електродні реакції та складається із реакційного опору, тобто



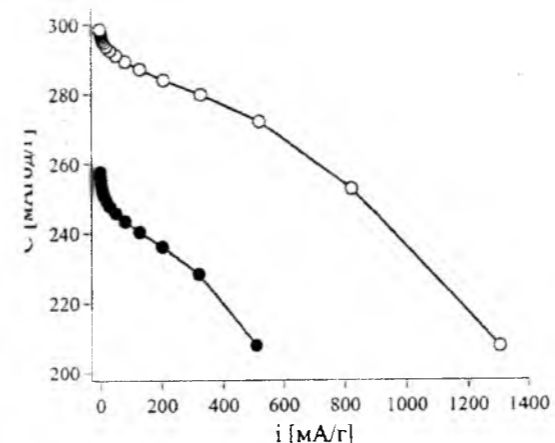
**Рис. 4.** Імпедансні спектри при 50% розряді для електродів зі сплаву  $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Al}_{0.1}$  (фр. 160–316 мкм) з: -●- з вуглецевим наноккомпозитом; -○- з міддю.



**Рис. 5.** Еквівалентна електрична схема електродів зі сплаву  $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Al}_{0.1}$  (фр. 160–316 мкм).



**Рис. 6.** Рівноважні криві заряду -●- та розряду -○- отримані електрохімічно для електродів із ГРП сплаву  $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Al}_{0.1}$  (фр. 160 – 316 мкм) з міддю (а) та з наноккомпозитом (б).



**Рис. 7.** Здатність до високошвидкісного розряду для електродів із ГРП сплаву  $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Al}_{0.1}$  (фр. 160 – 316 мкм): -●- з вуглецевим наноккомпозитом; -○- з міддю.

опору переносу заряду, R3, ємності подвійного електричного шару, C1, між частинками сплаву та коефіцієнтом Варбурга, W, який відповідає за дифузію водню в об'єм сплаву.

Із одержаних за допомогою імпедансної спектроскопії даних було обчислено коефіцієнти дифузії водню (табл. 2). Слід зазначити, що для електроду з мідною добавкою, коефіцієнти дифузії водню, обчислені двома різними методами, із ЦВА кривих та імпедансної спектроскопії, відрізняються приблизно на два порядки. Це пояснюється тим, що у першому випадку поверхня електроду ще не є активованою, тому процеси на ній протікають повільніше, ніж на поверхні електроду після 30 циклів заряду/розряду.

Ізотерми тиск-склад-температура (рсТ) для електродів із фракції 160–316 мкм  $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Al}_{0.1}$  з двома струмопровідними добавками (рис. 6) були одержані електрохімічно при 23 °С. Тиск водню

розраховано з одержаних рівноважних потенціалів за формулою:

$$\Delta G = RT \ln \left( \frac{p_{eq}}{p_0} \right) = -nF\Delta E^0,$$

де  $\Delta G$  – енергія Гіббса,  $R$  – універсальна газова стала,  $T$  – температура,  $p_{eq}$  – рівноважний тиск,  $p_0$  – тиск при н.у.,  $n$  – кількість електронів, що приймають участь в реакції,  $F$  – стала Фарадея,  $\Delta E^0$  – рівноважний потенціал.

Плато тиску на рівноважних кривих відповідає максимуму густини станів (density of states, DoS) водню у сплаві. DoS є похідною розрядної ємності за рівноважним потенціалом. Центр розподілення для електродів з двома зв'язками знаходиться при однакових тисках. Електрод із мідною добавкою показує рівноважне плато рівне 0.4 бар і 0.2 бар для процесів абсорбції і десорбції відповідно. Для електроду із наноккомпозитом обидва плато знаходяться при тих же тисках, однак абсорбційна ємність обмежена до 4H на формулу  $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Al}_{0.1}$  внаслідок процесу виділення водню на поверхні електроду. Тобто, застосування наноккомпозиту у якості струмопровідної добавки при виготовленні електродів із  $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Al}_{0.1}$  не знижує стабільності гідриду, однак дещо знижує його розрядну ємність.

Кінетика розряду електродів досліджувалась за допомогою розряду електроду високими струмами (до 4С) поки електрод не досягне потенціалу 0.6В. Спочатку електроди розряджали найвищим струмом. Після короткої перерви (3 хв.) процес розряду продовжували, поступово знижуючи струми (рис. 7). Максимальна розрядна ємність, таким чином, визначається як сума розрядних ємностей, які одержано при всіх використаних струмах розряду. З рис. 7 видно, що загалом, електроди з двома різними зв'язками показують схожу динаміку високошвидкісного розряду. Так, при струмах  $\sim 2С$  електрод з наноккомпозитом віддає 80%, а з міддю 90% від своєї максимальної розрядної ємності. Для електроду з мідною зв'язкою максимальна розрядна ємність становить 300 мА·год/г, а з наноккомпозитом – 260 мА·год/г. Таким чином, технологія виготовлення електроду, а саме вибір струмопровідної добавки, впливає на здатність електроду до високошвидкісного розряду.

Активационні цикли для електродів із газорозпиленого сплаву  $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Al}_{0.1}$  (фр. 160 – 316 мкм) з двома зв'язками та із литого сплаву аналогічного складу з міддю представлено на Рис.8. Електроди із ГРП сплаву активуються по-різному та показують відмінну розрядну ємність, в залежності від типу зв'язки.

Електроди з наноккомпозитом активуються за 12 циклів заряду/розряду, в той час як електроди з міддю – лише за 5 циклів. Більше того, розрядна ємність на електродах із ГРП сплаву з наноккомпозитом приблизно на 30–40 мА·год/г нижча, ніж на електродах із міддю. Цей факт добре узгоджується із результатами високошвидкісного розряду та імпедансної спектроскопії. З рис.8 видно також, що електроди з мідною струмопровідною добавкою працюють практично однаково, не залежно

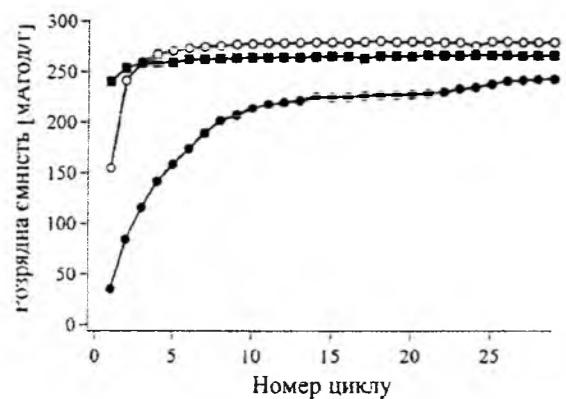


Рис. 8. Активаційні цикли для електродів із ГРП сплаву  $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Al}_{0.1}$  (фр. 160 – 316 мкм): -●- з вуглецевим композитом; -○- з міддю; -■- литий  $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Al}_{0.1}$  з міддю. Струм заряду та розряду складає 75 мА/г.

від способу одержання сплаву  $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Al}_{0.1}$ .

## Висновки

Досліджено структуру, морфологію, стан поверхні порошків сплаву  $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Al}_{0.1}$  двох фракцій, а також електрохімічні та воденьсорбційні характеристики електродів із них. Встановлено, що електроди із ГРП сплаву фракції  $\leq 50$  мкм як у вихідному, так і у активованому стані показують значно нижчі характеристики, ніж електроди із фракції 160–316 мкм сплаву  $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Al}_{0.1}$ . Електроди із газорозпиленого порошку з більшим розміром частинок показують вищу розрядну ємність (до 300 мА·год/г) і здатність до високошвидкісного

розряду.

Встановлено, що як загальний опір, так і опір переносу заряду для електроду з наноккомпозитом є вищим, ніж для електроду з міддю. Це погіршує початкову активацію електродів з наноккомпозитом, кінетику їх розряду високими струмами та розрядну ємність. Однак, не зважаючи на це, дану струмопровідну добавку можна рекомендувати для виготовлення катодів із газорозпиленого порошку сплаву  $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Al}_{0.1}$  для нікель-металогідридних акумуляторів, оскільки вміст активного сплаву у електроді при її використанні складає 89 мас. %.

Встановлено, що склад і технологія виготовлення електроду значно більше впливають на його робочі характеристики, ніж технологія одержання воденьсорбуючого сплаву.

Автори висловлюють подяку працівникам відділу Hydrogen & Energy із дослідницького інституту Empa – Swiss Federal Laboratories for Materials Testing and Research за технічну підтримку у виконанні досліджень. Також висловлюємо подяку за часткову фінансову підтримку від УНТЦ (проект № 5335).

**Сподарик М.І.** – аспірант відділу № 58 Інституту проблем матеріалознавства;  
**Щербаківа Л.Г.** – к.х.н., старший науковий співробітник відділу № 58 Інституту проблем матеріалознавства;  
**Самелюк А.В.** – науковий співробітник відділу № 22 Інституту проблем матеріалознавства;  
**Солонін Ю.М.** – д.ф.-м.н., член-кор. НАНУ, заступник директора ІІМ НАНУ, нав. від. № 58 Інституту проблем матеріалознавства.

- [1] T. Sakai, H. Yoshinaga, H. Miyamura, N. Kuriyama, H. Ishikawa, J Alloys Comp: 1–2(180), 37 (1992).
- [2] M. Raju, M.V. Ananth, L. Vijayaraghavan, J Power Sources 2(180), 830 (2008).
- [3] T. Sakai, H. Miyamura, N. Kuriyama, H. Ishikawa, I. Uehara, J Alloys Comp: 1–2(192), 155 (1993).
- [4] Kumar E Anil, Maiya M Prakash, Murthy S Srinivasa, Viswanathan B., J Alloys Comp 476, 92 (2009).
- [5] L.G. Shcherbakova, Yu.M. Solonin, E.M. Severyanina, Influence of metal–substitute type and technology of manufacturing on electrochemical and absorptive characteristics of  $\text{LaNi}_5$  based alloys. Proc Int Conf Hydr Mater Sci (Sudak, Crimea, Ukraine, 2007), p. 62.
- [6] D. Chartouni, A. Züttel, K. Gross, L. Schlapbach, J Alloys Comp 241, 160 (1996).
- [7] H.H. Cheng, H.G. Yang, S.L. Li, X.X. Deng, D.M. Chen, K. Yang, J Alloys Comp 458, 330 (2008).
- [8] Yuexiang Huang, Hui Ye, Hon Zhang, J Alloys Comp 330–332, 831 (2002).
- [9] K. Young, T. Ouchi, A. Banik, J. Koch, M.A. Fetcenko, L.A. Bendersky, K. Wang, M. Vaudin, J Alloys Comp 14(509), 4896 (2011).
- [10] Jr. R.C. Bowmann, C. Witham, B. Fultz, B.V. Ratnakumar, T.W. Ellis, I.E. Anderson, J Alloys Comp 253–254, 613 (1997).
- [11] Yu.M. Solonin, V.V. Savin, S.M. Solonin, V.V. Skorokhod, T.I. Bratanich, J Alloys Comp 253, 594 (1997).
- [12] L. Shcherbakova, M. Spodaryk, Yu. Solonin, A. Samelyuk, Int J Hydrogen Energ Issue 27(38), 12133 (2013).
- [13] Galus Zbigniew. Teoretyczne podstawy elektroanalizy chemicznej (Panstwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa, 1971).

M.I. Spodaryk, L.G. Shcherbakova, A.V. Samelyk, Yu.M. Solonin

## Electrochemical Characteristics of Gas Atomized $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Al}_{0.1}$ Alloy Electrodes

Institute for Problems of Materials Science, NAS of Ukraine, Krzhizhanovsky Str., 3, 03680, Kyiv-142, Ukraine  
 email: [poshtamary@ukr.net](mailto:poshtamary@ukr.net)

The electrochemical investigation of the gas atomized alloy  $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Al}_{0.1}$  electrodes of two powder factions has been carried. The electrochemical properties of the electrodes, such as activation rate, discharge capacity and high rate discharge ability, with increasing of alloy fraction size are improving. It is shown that the use of lightweight carbon nanomaterials as electrode conductive additive does not reduce the stability of the hydride, but slightly reduces the discharge capacity of the electrode compare to electrode with copper additive.

**Keywords:** gas atomized alloy, fraction, hydride, discharge capacity, impedance, nanocomposite additive.

М.Ю. Барабаш<sup>1</sup>, Е.Л. Мартинчук<sup>1</sup>, Ю.А. Куніцький<sup>2</sup>

## Газофазний синтез сполук карбазолу та властивості плівок нанокомпозитів

<sup>1</sup>Технічний центр НАН України вул. Покровська, 13, 04070 Київ, Україна – 38(044)4254424, e-mail: bashik\_77@ukr.net  
<sup>2</sup>Київський національний університет імені Тараса Шевченка, 01033, Київ-033, Володимирська 64, Україна

Досліджувались плівки, виготовлені на основі Poly (N-vinylcarbazole (PVCA), допованих акцепторними органічними та неорганічними напівпровідниковими сполуками та золотом. Показано, що допуння PVCA донорно- акцепторними сполуками, зокрема CdSe, призводить до збільшення значень фотоіндукованого заряду. Комбінація провідних властивостей PVCA з іншими матеріалами робить їх привабливими багатфункціональними системами з великими можливостями, що можуть бути використані для електрофотографії, у якості сенсорів та в темплатних технологіях.

**Ключові слова:** хімічне осадження з газової фази, гетероструктура, темплат, плівки, електропровідник, самоорганізація, нанокомпозити, донор, акцептор, карбазол.

Стаття постуила до редакції 23.10.2013; прийнята до друку 15.12.2013.

### Вступ

Розвиток фотоніки, оптоелектроніки та сенсоріки вимагають створення нових матеріалів та методів організації їх структури та взаємодій в нанометровому масштабі. Процеси самоорганізації молекулярних сполук під час формування молекулярно координованих комплексів мають вирішальне значення для синтезу електропровідних, електрофотографічних матеріалів, сонячних перетворювачів [1-3] та моделювання живих систем.

Темплати є одним із видів технологічних інструментів для цілеспрямованого керування процесами самоорганізації. Темплатом є функціонально організований у просторі мікроінструмент для спрямування у просторі та часі фізико-хімічних процесів самоорганізації нанооб'єктів на його поверхні за рахунок ближнеполевої взаємодії [4, 5]. Сильне, просторово організоване електростатичне поле темплату впливає на процеси кінетичного та дифузійного транспорту речовини, сорбції, зародкоутворення, фазоутворення, хімічні реакції та транспорт заряджених носіїв заряду.

Ефективним та технологічно привабливим способом виготовлення електростатичних темплатів є електрофотографічний метод [6,7] а середовищем для формування полів заданої топології є плівки на основі Poly (N-vinylcarbazole (PVCA), доповані акцепторними органічними та неорганічними напівпровідниковими сполуками та золотом що виготовлені осадженням з газової фази.

PVCA є високоефективним електропровідним полімером, що широко використовується в електрофотографії, зокрема в технології сучасних лазерних принтерів. Переважна більшість даних щодо чутливих до структурно-хімічної будови властивостей молекулярних електропровідних напівпровідників одержано на плівках, створених синтезом із розчинів [3, 8, 9]. Газофазні методи виготовлення тонкопліткових електрофотографічних реєструючих середовищ у порівнянні з рідинними дозволяють використовувати інші чинники для молекулярної організації таких нанокомпозитів та інші технологічні фактори впливу на властивості таких матеріалів [8, 10]. Газофазне осадження надає технологічний інструмент для формування чітких меж у гетероструктурах та для створення об'ємних гетеропереходів із вбудованим локальним полем, які можуть бути використані, наприклад, для синтезу сонячних перетворювачів [11] та в сенсоріці [12]. Комбінація провідних властивостей PVCA з іншими матеріалами робить їх привабливими багатфункціональними системами з великими можливостями [3, 13-23], що можуть бути використані для електрофотографії у якості сенсорів та в темплатних технологіях [6].

В даній роботі досліджуються плівки, виготовлені на основі Poly (N-vinylcarbazole (PVCA), допованого акцепторними органічними та неорганічними напівпровідниковими сполуками та золотом в газофазних процесах. Передбачається, що допуння PVCA донорно- акцепторними сполуками, зокрема CdSe, призводить до збільшення значень

фотоіндукованого заряду.

### 1. Об'єкти та методи досліджень

Методика газофазного синтезу композитів PVCA. Плівки нанокомпозитів були отримані шляхом випаровування у вакуумі з декількох джерел і спільного осадження компонентів, переведених у газову фазу, за допомогою модифікованої установки ВУП-5 під управлінням комп'ютеризованої системи керування [6].

Компоненти плівок осаджували шляхом часткового термічного розкладання у вакуумі, переносу продуктів у молекулярному пучку на відстань 15 см та конденсації на підкладці при тиску залишкових газів до  $3 \cdot 10^{-2}$  Па. В окремих експериментах додаткове осадження плівок супроводжувалось впливом на пари електронного пучка енергією 0,7–1 кеВ густиною струму 1–3 мА см<sup>2</sup>.

Випаровування більшості полярних органічних молекулярних сполук нестабільне при постійній температурі субліматора, що створює проблеми для одержання багатокомпонентних композитів заданої сполуки. Тому для одержання плівок нанокомпозитів із заданим розподілом компонентів по товщині плівки та інтегральним складом була використана система автоматичного регулювання процесу вирощування плівок. Функціональна схема керування таким технологічним процесом наведена на рис. 2.

Сигнали кварцових датчиків-свідків маси, що випаровувались, кожного з компонентів плівки використовувались для керування їх молекулярними потоками в реальному масштабі часу. Чутливість кварцових датчиків становила  $6 \cdot 10^{-8}$  кг м<sup>-2</sup>, програмно контрольований дрейф частоти не перевищував 10 Гц год. Програмування комплексу виконане мовою LabVIEW. Для переміщення підкладок у камері, в процесі вирощування використовувався програмно-керований маніпулятор планетарного типу. Експозиція підкладок у пучках сублімованих молекул та вільних радикалів здійснювалася за допомогою керованих заслінок. Спектрофотометр на основі фотодіодної лінійки та дифракційної ґратки дозволяє реєструвати спектри поглинання плівок безпосередньо в процесі росту, а також досліджувати та контролювати процеси хімічної взаємодії, агрегації та адсорбції у композитах.

Необхідний профіль концентрації компонентів по товщині плівки композиту та кінетика росту програмувалися як цільові функції.

Виготовлення структур на основі PVCA. Плівки PVCA товщиною близько 300 нм отримували з газової фази шляхом часткового термічного розкладання у вакуумі порошку полімеру PVCA (сер. мол. маса 10 000), переносу продуктів в молекулярному пучку на відстань 15 см та конденсації на підкладці. Процес осадження плівки PVCA супроводжувався додатковим впливом

на пари електронним пучком.

Плівки CdSe були виготовлені шляхом термічного випаровування з вольфрамового випарника.

Плівки нанокомпозитів CdSe/PVCA одержували одночасним осадженням у вакуумі, шляхом термічного випаровування, з двох джерел методом пошарового нашарування на підкладці. При напilenні використовувались різні типи підкладок: скляні, ІТО, Si, KBr та скляні із шаром золота.

Схема гетероструктури CdSe/PVCA і структура плівки нанокомпозиту CdSe/PVCA приведена на рис 1. Гетероструктура CdSe/PVCA складається з декількох шарів. Часова залежність процесу вирощування нанокомпозиту CdSe/PVCA контролювалася програмно. Спочатку вирощували шар PVCA, потім відбувалося одночасне осадження CdSe і PVCA. При  $t = 770$  с швидкість випаровування CdSe була збільшена для того, щоб створити градієнтну структуру CdSe/PVCA. Потім

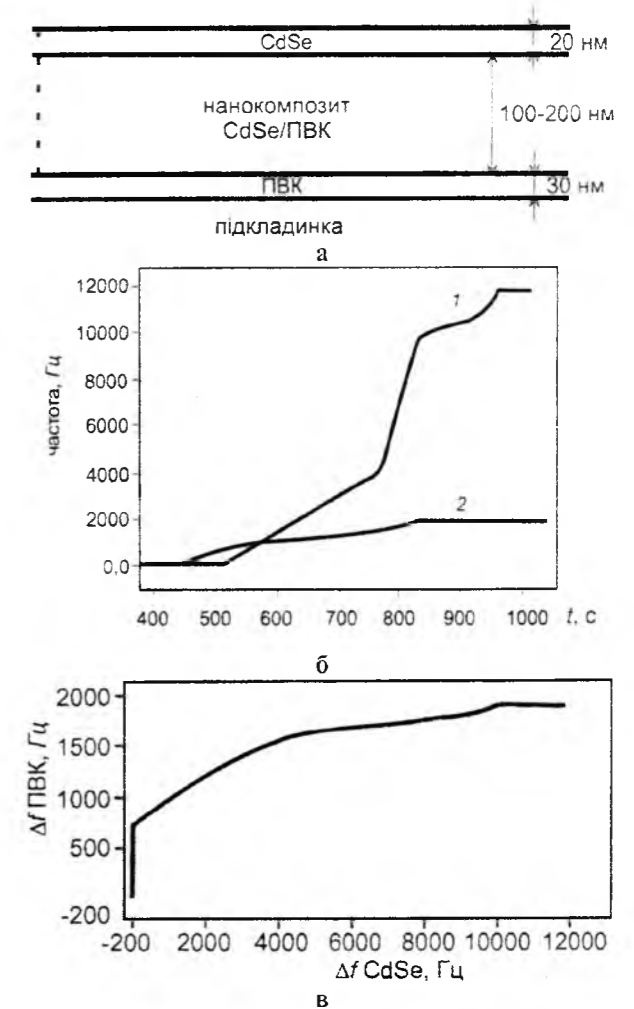


Рис. 1. Схема гетероструктури плівки на основі нанокомпозиту CdSe/PVCA (а); б – зміна частоти кварцових датчиків маси в процесі вирощування гетероструктури CdSe/PVCA: 1 – CdSe; 2 – PVCA; в – параметрична залежність частоти резонаторних кварцових датчиків, пропорційної масі двох компонентів у процесі вирощування гетероструктури CdSe/PVCA.

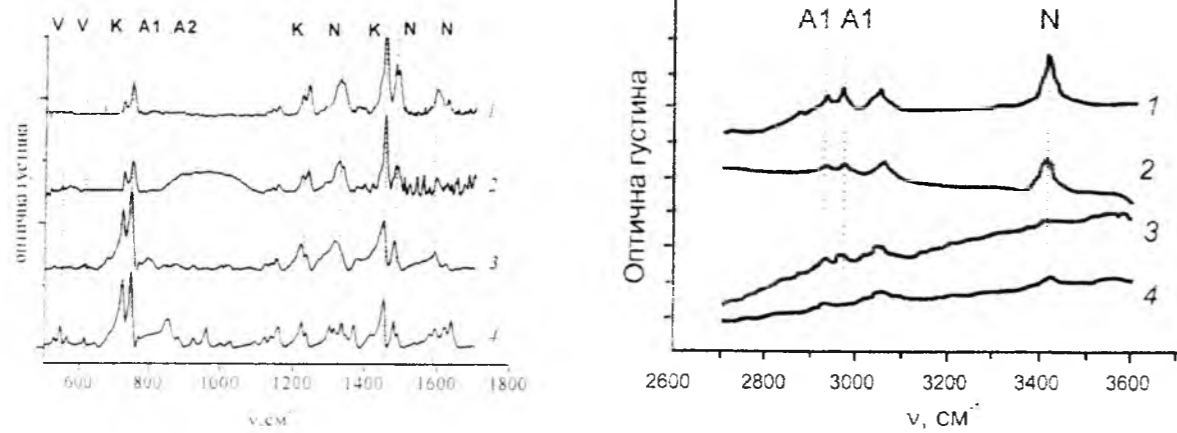


Рис. 2. Спектри поглинання в діапазоні  $\alpha$  – 1700-500  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\beta$  – 2700-3600  $\text{cm}^{-1}$ : 1 – TPVCa, 2 – IPVCa, 3 – PVCa, 4 – MNVCa.

випаровування PVCa було припинено і структура була закрита зверху тонким шаром CdSe. Ідентифікація форм карбазолу за інфрачервоними спектрами. З метою дослідження особливостей будови одержаних осадженням із газової фази плівок були виміряні ІЧ спектри плівок, що містять карбазол та порошок (Poli) *N*-vinylcarbazole і (Mono) *N*-vinylcarbazole.

Речовини наносилися на підкладки із кремнію марки КДБ, покриті плівкою золота товщиною близько 200 нм, термічно напиленого у вакуумі.

Плівки PVCa товщиною близько 300 нм отримували з газової фази шляхом часткового термічного розкладання у вакуумі порошку полімера PVCa (сер. мол. маса 10 000), переносу продуктів в молекулярному пучку в камері і конденсації на підкладці (позначені TPVCa). Також було виготовлено плівки PVCa, процес осадження яких супроводжувався додатковим впливом на пари електронним пучком (позначені IPVCa). Отримані з газової фази у вакуумі плівки, що містять карбазол порівнювали з осадами із вихідного PVCa (позначені PVCa) і (Mono) *N*-vinylcarbazole (позначені MNVCa), нанесеними у вигляді тонкорозмеленого порошку на ті ж підкладки у звичайних умовах.

Вимірювання спектрів поглинання проводили у відбитому від підкладок з об'єктом пучка у проточній кюветі в атмосфері осушеного азоту. Спектри реєструвалися в діапазоні 400-4000  $\text{cm}^{-1}$  із часом накопичення 30-60с.

## II. Результати досліджень та їх обговорення

Спектри поглинання в діапазонах 2700 - 3600  $\text{cm}^{-1}$  і 1700 - 500 $\text{cm}^{-1}$  наведені на рис. 2. У спектрах всіх об'єктів можна виділити [24] характеристичну для карбазолу область 650-1650  $\text{cm}^{-1}$  (рис. 4, а, б) з інтенсивними коливаннями (коливання K) 722  $\text{cm}^{-1}$  (деформаційні коливання ароматичного кільця),

1220 $\text{cm}^{-1}$  (плоскі коливання груп CH ароматичного кільця), 1230  $\text{cm}^{-1}$  (CN коливання), 1450  $\text{cm}^{-1}$  (несиметричні коливання карбазолу). У спектрах також є смуги середньої інтенсивності 744, 700-750, 2900 - 3000  $\text{cm}^{-1}$  (група A1), які можна віднести до коливань CH груп вуглеводнів алканового ряду, 530 - 640  $\text{cm}^{-1}$  (коливання V (коливання олефінових і вінілових груп) і 3390 - 3180  $\text{cm}^{-1}$ , 1480 - 1580  $\text{cm}^{-1}$ , 1300 - 1350  $\text{cm}^{-1}$  (коливання N (коливання NH груп у різному валентному оточенні).

Коливання в плівках TPVCa і IPVCa 530 - 640  $\text{cm}^{-1}$  відсутні, тоді як вони яскраво проявляються в зразку MNVCa і слабше в PVCa, що свідчить про наявність вінілових груп. Смуги 850 - 1074  $\text{cm}^{-1}$  (коливання A2) 3-3' коливання олефінових груп) слабо проявляються в TPVK і мають відносно високу інтенсивність для MNVK. Інтенсивність коливань N мінімальна в PVCa. В області несиметричних коливань ароматичних груп (850 - 950  $\text{cm}^{-1}$ , 1095  $\text{cm}^{-1}$ , 1369  $\text{cm}^{-1}$ , 1599 - 1700  $\text{cm}^{-1}$ ) є відмінності в спектрах MNVCa і PVCa, що свідчать про значно більше демпфювання таких коливань, так само і в плівках TPVCa і IPVCa.

Відносна інтенсивність смуг, нормованих на інтенсивність смуг групи K, наведена в табл. 1.

Таблиця 1  
Відносні інтенсивності смуг, нормованих на інтенсивність смуг групи карбазолів (K)

Група коливань	PVCa	MNVCa	TPVCa	IPVCa
K(карбазолі)	1	1	1	1
V(вініли)	0,044	0,375	0	0
A1+A2(алкіли)	1,06	1,362	1,37	1,56
N (NH та NH <sub>2</sub> групи)	0,746	0,48	3,6	2,75

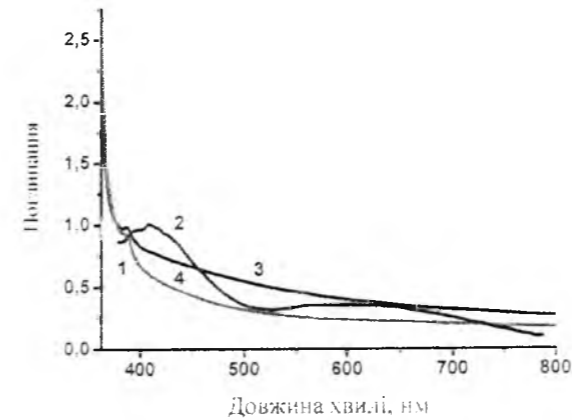


Рис. 3. Спектри поглинання нанокомпозитів PVCa з акцепторами: 1 – PVCa, 2 – композит PVCa CdSe 15% ваг., 3 – композит PVCa C<sub>60</sub> 11% ваг., 4 – композит PVCa TNF 15% ваг.

дозволяє співставити молярну долю різних структурно-хімічних фрагментів по відношенню до

карбазолу. Таким чином:

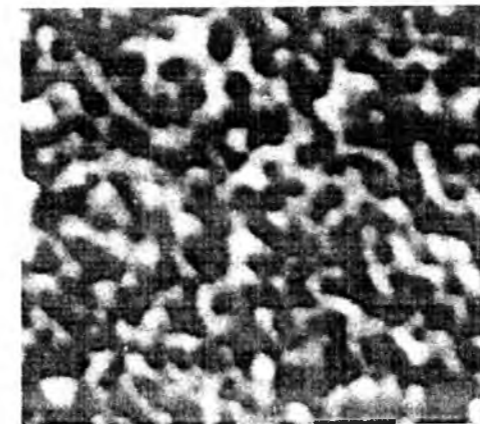
вінілові групи присутні як в MNVCa так і в невеликій концентрації в PVCa, і відсутні в продуктах газофазного осадження;

несиметричні коливання карбазольних ядер у більшому ступені проявляються в MNVCa, що свідчить про більшу взаємодію карбазольних груп в PVCa і плівках TPVCa, IPVCa, що призводить до демпфювання;

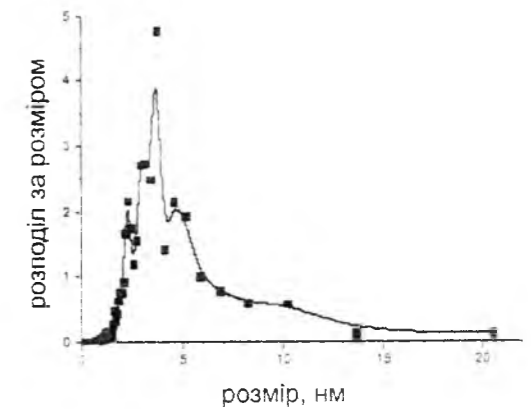
відносна інтенсивність коливань полімерного каркасу на основі алканів свідчить про дещо меншу олігомерність продукту газофазного осадження TPVK порівняно з IPVCa і PVCa;

у вихідному PVCa концентрація груп NH незначна і помітно більша в продуктах TPVCa, IPVCa.

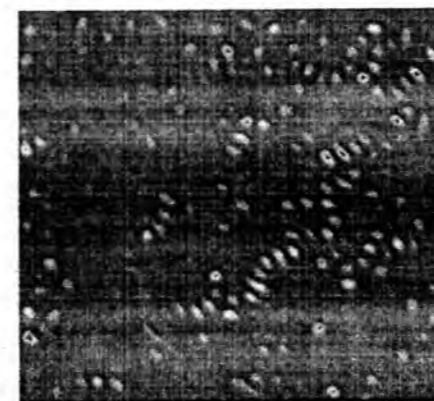
Композити PVCa із сильними акцепторами Одержані плівки нанокомпозитів із сильними акцепторами фулереном C<sub>60</sub> та тринітрофлуореноном (TNF). В спектрах поглинання нанокомпозитів (рис. 3) присутні смуги поглинання.



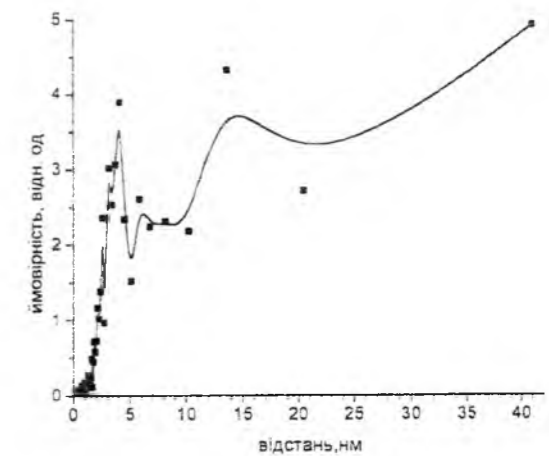
а



б



в



г

Рис. 4. Нанокластерна структура композитної плівки Au PVCa 24% мас. металу: а – просвічуюча електронна мікроскопія, б – розподіл золотих нанокластерів за розмірами, в – топологія просторового розташування агрегатів із золотих нанокластерів (колір передає кількість нанокластерів в агрегаті), г – функція розподілу відстаней в цих агрегатах.

які можуть бути віднесені до комплексів із переносом заряду. Формування КПЗ у композитах PVCa/C<sub>60</sub> також спостерігалось у [25] як результат неадитивності спектрів люмінесценції окремих компонентів.

Більша ширина смуг КПЗ в композитах (рис. 3) у порівнянні із плівками, одержаними з розчинів [6,24] може бути пов'язана з більшою розупорядкованістю плівок та відповідно більшим розкидом значень енергії кулонівської взаємодії поляризованих станів молекулярного композиту з екрануючим оточенням.

**Композити PVCa із золотом.** Плівки наноккомпозитів Au/PVCa виготовляли одночасною конденсацією з газової фази. Золото випаровували терморезистивним методом. Нанокластерна структура композитної плівки Au/PVCa 24% ваг. металу, товщиною біля 40 нм, досліджена методом просвічуючої електронної мікроскопії за допомогою мікроскопу JEM-1230 (фірма JEOL, Японія) з роздільною здатністю 0,5 нм., представлена на рис. 4.а. Нанокластери мають форму, близьку до сферичної із розміром середньостатистичного нанокластера золота біля 5 нм. Розподіл золотих нанокластерів за розмірами (рис. 4.б), топологію просторового розташування агрегатів із золотих нанокластерів (рис. 4.в) та функцію розподілу відстаней в цих агрегатах (рис. 4.г) визначали за допомогою чисельного Фурє- та кореляційного аналізу фрагментів вихідного зображення [6, 24, 25].

Аналіз розподілу оптичної густини на TEM-зображеннях свідчить про те, що агрегація золотих нанокластерів є суттєвою особливістю композитної плівки Au/PVCa. Відстань між нанокластерами в агрегатах лежить в інтервалі 2-5 нм з найімовірнішим значенням 4 нм, тобто менше розміру середньостатистичного нанокластеру. Розподіл більше 10 нм слід віднести до міжагрегатних відстаней. Агрегати суттєво анізотропні, мають еліпсоподібну форму із більшою напіввіссю в напрямі росту плівки, як це видно з рис. 4.в.

Агрегація нанокластерів золота проявляється в оптичних спектрах поглинання, одержаних безпосередньо в процесі росту плівок. Еволюція спектра поглинання в області плазмонного резонансу під час росту композитної плівки рис.4 представлена на рис.5.

Для золотих нанокластерних плівок у діелектричній матриці характерно проявлення анізотропних коливань локальних плазмонів, положення яких визначається формою кластерів, поляризованістю матриці та міжкластерною взаємодією [22]. Для латерально орієнтованих нанокластерів характерний зсув у синю область по відношенню до плазмонних коливань золотого сфероїда. Нормально орієнтовані локальні плазмони проявляються у червоному зсуві. Слабка взаємодія між нанокластерами призводить до уширення спектру [22].

З рис. 5 видно, що у плівках наноккомпозиту із товщиною 10–15 нм переважають латерально орієнтовані кластери, тоді як із збільшенням товщини відносна доля нормально орієнтованих кластерів

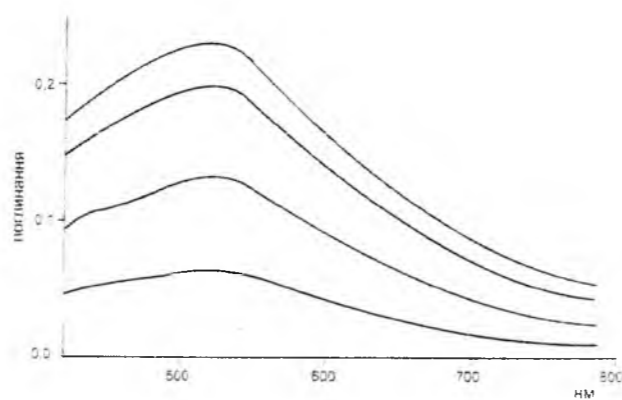


Рис. 5. Процес об'єднання нанокластерів золота в оптичних спектрах поглинання.

швидко збільшується. Співставляючи нанокластерну топологію, одержану з даних TEM, з еволюцією спектрів рис. 5, можна зробити висновок, що коливання окремих нанокластерів в агрегатах є зв'язаними і в спектрах присутні частоти, характерні саме для агрегатів.

Процес агрегації нанокластерів золота під час росту композитної плівки з газової фази обумовлений корельованим рухом надкритичних металевих кластерів у склоподібній розм'якшеній матриці в результаті ближнєполевої взаємодії з зарядженими центрами. Ймовірність утворення заряджених центрів в результаті фотоелектронної та термоелектронної емісії з металевих нанокластерів обговорювалася в [24-27].

## Висновки

Тонкі однорідні шари фотопровідників на основі PVCa у вигляді двох- трьох компонентних наноккомпозитів органіка-неорганіка можна ефективно виготовляти осадженням з газової фази. Газофазне осадження продуктів карбазолу супроводжується частковою деполімерізацією та збагаченням продуктами розкладу карбазольного ядра, зокрема азотовмістними, що викликає необхідність контролю низькомолекулярної фази. Одержані в результаті газофазного осадження плівки є ефективними фотопровідниками внаслідок фотоіндукованого переносу заряду. Утворення комплексів переносу заряду PVCa при газофазному допуванні фулереном C<sub>60</sub> підтверджується високою електрофотографічною чутливістю плівок у видимій області, неадитивністю спектрів люмінесценції окремих компонентів та нелінійною залежністю поглинання комплексу карбазолу з фулереном від інтенсивності освітлення.

Осадженням з газової фази отримані наноккомпозити золото- PVCa і оцінені їх оптичні властивості. Важливою особливістю наноккомпозитів золото- PVCa є агрегація золотих нанокластерів. В межах анізотропного агрегату, де середня відстань між нанокластерами золота менше за їх середній діаметр, створюються умови для колективного

плазмонного резонансу та керування його резонансними характеристиками за рахунок топології матеріального середовища. В подібних композитах слід очікувати яскравих проявів внутрішньої фотоемісії.

На основі газофазного PVCa виготовлено ефективні електретні темплати, в яких фотогенеровані та захоплені на глибокі пастки носії

заряду мають достатньо велику концентрацію для впливу на процеси самоорганізації на поверхні та мають час релаксації порядку діб. Темплати використані для формування наноструктур в процесах керованої самоорганізації.

- [1] A.P. Alivisatos, J. Phys. Chem. 100, 13226 (1996).
- [2] М.В. Алфимов, Известия АН. Сер. хим. (7), 1357 (2004).
- [3] Е.Л. Александрова, Физика и техника полупроводников. 38(10), 1153 (2004)
- [4] Д.О. Гринько, Ю.М. Барабаш, Є.Г. Боршагівський, М.А. Заболотний, Л.Ю. Куніцька, О.С. Литвин, С.О. Сперкач, М.Ю. Барабаш, Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. 6(1), 91 (2008).
- [5] Д.О. Гринько, Е.О. Андреев, Ю.М. Барабаш, М.А. Заболотний, М.Ю. Барабаш, І.Е. Матяш, Л.Ю. Куніцька, Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. 6(3), 977 (2008).
- [6] Г.Г. Влайков, М.Ю. Барабаш, М.А. Заболотний та ін., Формування наноструктур темплантним синтезом (ІМФ НАНУ, Київ, 2010).
- [7] М.А. Заболотний, М.Ю. Барабаш, Д.А. Гринько, Ю.М. Барабаш, О.П. Дмитренко, Н.П. Кулиш, Полімерний журнал 33(4), 361 (2011).
- [8] Свойства светочувствительных материалов и их применение в голографии (об. науч. тр. ред. Барачевский В.А. (Наука, Ленинград, 1987).
- [9] И.А. Акимов, Ю.А. Черкасов, М.И. Черкашин, Сенситизированный фотоэффект (Наука, Москва, 1980).
- [10] H. Hoegl, Journ. Chem. Phys. 39(3), 755 (1965).
- [11] D.A. Grynko, V.V. Kislyuk, P.S. Smertenko and O.P. Dimitriev, J. Phys. D: Appl. Phys. 42(19), 195104 (2009)
- [12] А.Л. Кукла, Д.А. Гринько, А.С. Павлюченко, В.А. Котляр, Ю.М. Барабаш, Оптоэлектроника и полупроводниковая техника, 40, 127 (2005).
- [13] Э.А. Силинш, В.А. Колесников, И.Я. Музиканте, Д.Р. Балодэ, А.К. Гайлис, Известия Академии Наук Латвийской ССР серия физических и технических наук, 5(14), 14 (1981).
- [14] Yu. Barabash, V. Kharkyanen, M. Kulish, O. Dmitrenko, M. Zabolotny, E. Kobus and N. Sokolov, Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies. 5(2), 641 (2007).
- [15] L. Valkunas, V. Gubinas, A. Undzenas, Proc. Int Conf. Electronic Processes in Organic Materials, 22B, 54 (1998).
- [16] Peter J Melz, J. Chem. Phys. 57(4), 1694 (1972).
- [17] L. Onsager, Journ. Chem. Phys. 2(9), 599 (1934).
- [18] Yu.M. Barabash, M.A. Zabolotny, N.I. Sokolov, Semiconductors physics, quantum electronics and optoelectronics. 2(4) (1), 51 (1999).
- [19] E.L. Alexandrova, Proc. conf. Silverlos and unusual photographic processes 1(1), 95 (1984).
- [20] M. Baibarac, P. Gomez-Romero, M. Lira-Cantu, N. Casan-Pastor, N. Mestres, European Polymer Journal. 42, 2302 (2006).
- [21] Jin-Woo Park, Eung-Kyoo Lee, Myon Cheon Choi, Hwajeong Kim, Jihwan Keum, Chang-Sik Ha and Youngkyoo Kim, Journal of Nanomaterials, 1, 1 (2006).
- [22] Mohamed Ben Khalifa, David Vaufrey, Abdelaziz Bouazizi, Jacques Tardy, Hassen Maaref, Materials Science and Engineering, 21, 277 (2002).
- [23] Li. Engying, Li. Yuliang, Guo Zhixin, MO. Yiming, Fan, Louzhen, Solid State Communications, 107(4), 189 (1998).
- [24] A.V. Goncharenko, D.A. Grynko, K.P. Grytsenko, V.Z. Lozovsky, J. of Nanosci. and Nanotechnol. 5(11), 1919 (2005).
- [25] E.S. Kobus, O.P. Dmytrenko, N.P. Kulish, Yu.I. Prylutsky, D.A. Grynko et.al., Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics, 10(4), 67 (2007).
- [26] M.A. Zabolotny, N.P. Kulish, Yu.I. Prylutsky, Yu.M. Barabash, D.A. Grynko, O.P. Dmytrenko, E.S. Kobus, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 497, 84 (2008).
- [27] N.P. Kulish, Yu.M. Barabash, M.A. Zabolotny, D.A. Grin'ko, O.P. Dmitrenko, E.S. Kobus, Physics of the Solid State, 50(7), 1321 (2008).

M.Yu. Barabash<sup>1</sup>, E.L. Martynchuk<sup>1</sup>, Yu.A. Kunitsky<sup>2</sup>

## Gas-Phase Synthesis of Carbazole Compounds and Properties of the Films Nanocomposites

<sup>1</sup>Technical Center, National Academy of Science of Ukraine, Kiev, Ukraine  
<sup>2</sup>Taras Shevchenko Kyiv National University, Kyiv, Ukraine

Thin films made on the basis of Poly (N-vinylcarbazole (PVCA) doped with acceptor organic and inorganic semiconducting compounds and gold is investigated. It is envisaged that the doping PVCA donor-acceptor compounds in particular CdSe, should lead to an increase in the values of the photoinduced the charge. The combination of the properties held by PVCA with other materials makes these materials attractive multifunctional systems with great potential that can be used to elektrophoto as sensors and templating technologies.

УДК 544.032

ISSN 1729-4428

М.М. Воробець

## Вплив фінішної хімічної обробки поверхні кремнієвих пластин на десорбцію іонів $\text{Ag}^+$ , $\text{Fe}^{3+}$ , $\text{Ca}^{2+}$

Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича, 58000, вул. Коцюбинського 2,  
Чернівці, Україна. e-mail: m.vorobets@chnu.edu.ua

Досліджено ефективність різних варіантів фінішної хімічної обробки (ФХО), яку застосовують для зменшення неконтрольованого технологічного забруднення поверхні Si-пластин. Показниками якісного і кількісного оцінювання ефективності ФХО обрано величини зміни контактної різниці потенціалів (КРП), роботи виходу електронів (РВЕ) та поверхневого опору. Експериментально встановлено, що адсорбція іонів  $\text{Fe}^{3+}$  і  $\text{Ca}^{2+}$  призводить до зменшення, а іонів  $\text{Ag}^+$  – до збільшення величини КРП. Показано, що у випадку обробки Si-пластин в амоніачно-пероксидних розчинах (АПР) ступінь десорбції іонів Феруму не перевищує 40 %, тоді як іони  $\text{Ag}^+$  десорбуються повністю. Введення в АПР калій гідроксиду, обробка в кислотно-пероксидних розчинах (КПР) або комбінована обробка в АПР+КПР збільшують ступінь десорбції іонів  $\text{Fe}^{3+}$  до 100 %. Десорбція іонів  $\text{Ca}^{2+}$  відбувається з меншою ефективністю, ніж іонів  $\text{Fe}^{3+}$  та  $\text{Ag}^+$ .

**Ключові слова:** напівпровідник, Si-пластини, фінішна хімічна обробка, контактна різниця потенціалів, адсорбція, десорбція.

Стаття поступила до редакції 10.06.2013; прийнята до друку 15.12.2013

### Вступ

На сьогоднішній день кремній залишається одним з найпоширеніших матеріалів у напівпровідниковій електроніці. Структури на його основі широко застосовують у вигляді фотоперетворювачів для сонячної енергетики, сенсорів різного призначення для виміральної техніки і біотехнічних пристроїв тощо [1].

Новітні перспективи сучасної кремнієвої електроніки пов'язують із застосуванням наноструктурованих і поруватих шарів на кремнієвих кристалах. Однак, фізико-хімічні механізми формування наноструктурованих систем за різних технологічних процесів, а відповідно, і параметри сформованих у подальшому електронних приладів, суттєво залежать від фізико-хімічного стану поверхні кристалів. Тому у технологічному циклі виробництва надзвичайно важливим є спосіб підготовки поверхні напівпровідникових матеріалів. Вирішальне значення для отримання високоякісної поверхні, максимально досконалої за геометрією і структурою та однорідною за хімічним складом належить ФХО, процесам хімічного й електрохімічного травлення [2]. Для розробки оптимальних поліруючих сумішей важливе значення відіграють кількісні оцінки якості хімічно травленої поверхні [3].

Мета роботи – експериментально дослідити

ефективність різних варіантів ФХО Si-пластин на прикладі десорбції іонів  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  з їх поверхні.

### 1. Експериментальна частина

Для досліджень використовували шліфовані Si-пластини n-типу провідності, орієнтації (111) з питомим опором  $\rho = 1 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ . Попередню обробку проводили згідно з [4]. Адсорбція іонів  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  і  $\text{Ca}^{2+}$  відбувалася з модельних розчинів (мас. %):  $\text{AgNO}_3 - 2 \cdot 10^{-4}$ ,  $\text{FeCl}_3 - 5 \cdot 10^{-4}$ ,  $\text{CaCl}_2 - 5 \cdot 10^{-4}$  протягом 10 хв. Потім Si-пластини піддавали фінішній хімічній обробці у кислотно-пероксидних (КПР) та амоніачно-пероксидних розчинах (АПР), варіанти якої наведені у [5]. Травильні композиції готували з реактивів марки "ос. ч." таких концентрацій (мас. %):  $\text{HCl} - 37$ ,  $\text{NH}_4\text{OH} - 25$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2 - 33$ ,  $\text{HNO}_3 - 76$ ,  $\text{HF} - 48$ . Всі обробки проводили за температури 298 К. Поверхневий опір вимірювали чотиризондовим методом, контактну різницю потенціалів – методом Кельвіна [6].

Для визначення ефективності способів ФХО, зокрема, в плані неконтрольованого технологічного забруднення поверхні, їх впливу на фізико-хімічний стан та електрофізичні параметри кремнію, не достатнім є тільки якісне оцінювання. Необхідні кількісні методи ідентифікації початкового і фінішного стану поверхні. Проведені досліди та

**Таблиця 1**

Вплив адсорбції іонів металів на електрофізичні параметри поверхні шліфованих Si-пластин n-типу провідності

Параметри	Адсорбовані іони		
	Ag <sup>-</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Ca <sup>2+</sup>
Величина адсорбції, ат/см <sup>2</sup>	3,28 · 10 <sup>15</sup>	9,04 · 10 <sup>14</sup>	8,25 · 10 <sup>14</sup>
Поверхневий опір, Ом	1250	1290	1300
КРП, В	-0,22	-0,03	-0,03
РВЕ, еВ	5,54	5,35	5,35

зіставлення їх з результатами електрофізичних вимірювань дозволило якісно і кількісно оцінити вплив способу ФХО на стан поверхні шліфованих Si-пластин n-типу провідності.

У всіх досліджуваних випадках експериментально встановлено, що адсорбція іонів Ag<sup>-</sup>, Fe<sup>3+</sup> і Ca<sup>2+</sup> перевищує моношарове покриття поверхні (N > 7 · 10<sup>14</sup> ат/см<sup>2</sup>) (табл. 1). Хімічна природа адсорбованого катіону впливає також на характер зміни електрофізичних параметрів поверхні Si. Адсорбція іонів Fe<sup>3+</sup> і Ca<sup>2+</sup> призводить до зменшення, а іонів Ag<sup>-</sup> – до збільшення КРП. Виявлені особливості впливу адсорбції іонів Fe<sup>3+</sup>, Ca<sup>2+</sup> і Ag<sup>-</sup> на КРП можуть бути зумовлені різним характером адсорбції. Відомо [7], що адсорбція Fe<sup>3+</sup> і Ca<sup>2+</sup> протікає за іонним механізмом. Для адсорбції Ag<sup>-</sup> характерний механізм, у результаті якого адсорбовані йони відновлюються до нейтрального стану. Адсорбовані на поверхні Si іони Fe<sup>3+</sup> є поверхневими центрами акцепторного характеру й здатні відтягувати електрони на свої вільні 4p і 4d енергетичні підрівні. Результат цього – збільшення концентрації електронів у приповерхневому шарі, що призводить до зменшення позитивного заряду поверхні і відповідно до збільшення РВЕ. Збільшення

КРП, яке спостерігається після адсорбції іонів Ag<sup>-</sup>, зумовлене реакцією їх відновлення, що зменшує поверхневу концентрацію вільних електронів, внаслідок чого збільшується позитивний поверхневий заряд і зменшується РВЕ. Викладені вище міркування підтверджуються також результатами вимірювання поверхневого опору (табл. 1). Як показали проведені дослідження, адсорбція іонів Fe<sup>3+</sup> і Ca<sup>2+</sup> збільшує поверхневий опір шліфованих Si-пластин, адсорбція іонів Ag<sup>-</sup> його зменшує.

Аналіз результатів, які відображають вплив способу хімічної обробки поверхні шліфованих Si-пластин на ступінь десорбції (D, %) і залишковий рівень іонних забруднень (N, ат/см<sup>2</sup>) (табл. 2, [8]), дозволяє говорити, що для всіх досліджуваних варіантів ФХО іони Fe<sup>3+</sup> і Ag<sup>-</sup> практично повністю десорбуються з поверхні Si. Виключенням є тільки варіант 4, після обробки яким ступінь десорбції Fe<sup>3+</sup> дорівнює 71 %.

Розглядаючи ступінь десорбції як відсоток домішки, вилученої з поверхні Si на окремих стадіях варіантів ФХО, можна констатувати, що у випадку обробки в амоніачно-пероксидних розчинах ступінь десорбції іонів Fe<sup>3+</sup> не перевищує 40 %, тоді як іони Ag<sup>-</sup> за цих умов десорбуються практично повністю.

Введення в АПР калій гідроксиду, комбінована обробка в АПР+КПР чи окремо в КПР збільшує ступінь десорбції іонів Fe<sup>3+</sup> до 100 %.

Експериментально встановлений факт малої десорбції іонів Fe<sup>3+</sup> після обробки в АПР можна пояснити гідролізом адсорбованих іонів і впровадженням їх у гідроксидний шар поверхні Si. У випадку введення в АПР калій гідроксиду, незважаючи на збільшення рН розчину, ступінь десорбції збільшується. Ймовірно, що десорбція зростає за рахунок розчинення поверхневої плівки або (та) перебігу йонно-обмінних процесів на межі розділу напівпровідник – розчин.

Щодо іонів Ca<sup>2+</sup>, то для всіх досліджуваних

**Таблиця 2**

Вплив способу ФХО на залишковий вміст іонів Fe<sup>3+</sup>, Ca<sup>2+</sup> і Ag<sup>-</sup> (N, ат/см<sup>2</sup>) та ступінь десорбції (D, %) цих іонів з поверхні шліфованих Si-пластин n-типу провідності

Варіант обробки	Стадії варіату	Fe <sup>3+</sup>		Ca <sup>2+</sup>		Ag <sup>-</sup>	
		D, %	N, ат/см <sup>2</sup>	D, %	N, ат/см <sup>2</sup>	D, %	N, ат/см <sup>2</sup>
1	1.1	34,0	6,0 · 10 <sup>14</sup>	48,3	4,3 · 10 <sup>14</sup>	87,6	4,0 · 10 <sup>14</sup>
	1.1+1.2	99,0	9,0 · 10 <sup>13</sup>	79,6	1,7 · 10 <sup>14</sup>	100	1,0 · 10 <sup>12</sup>
2	2.1	39,0	5,5 · 10 <sup>14</sup>	54,6	3,7 · 10 <sup>14</sup>	81,7	6,0 · 10 <sup>14</sup>
	2.1+2.2	99,0	4,5 · 10 <sup>13</sup>	80,5	1,6 · 10 <sup>14</sup>	98,6	4,6 · 10 <sup>13</sup>
3	3.1	99,3	6,3 · 10 <sup>12</sup>	86,7	1,1 · 10 <sup>14</sup>	100	1,0 · 10 <sup>12</sup>
4	4.1	53,5	4,2 · 10 <sup>14</sup>	33,0	5,5 · 10 <sup>14</sup>	91,3	2,8 · 10 <sup>14</sup>
	4.1+4.2	71,0	2,6 · 10 <sup>14</sup>	65,6	2,6 · 10 <sup>14</sup>	100	1,0 · 10 <sup>12</sup>
5	5.1	91,3	7,8 · 10 <sup>13</sup>	33,5	5,5 · 10 <sup>14</sup>	88,9	3,7 · 10 <sup>14</sup>
	5.1+5.2	100	1,0 · 10 <sup>12</sup>	79,4	1,7 · 10 <sup>14</sup>	100	1,0 · 10 <sup>12</sup>
6	6.1	53,5	4,2 · 10 <sup>14</sup>	34,8	5,4 · 10 <sup>14</sup>	89,5	3,4 · 10 <sup>14</sup>
	6.1+6.2	100	1,0 · 10 <sup>12</sup>	80,2	1,6 · 10 <sup>14</sup>	100	1,0 · 10 <sup>12</sup>
7	7.1	90,6	8,5 · 10 <sup>14</sup>	85,0	1,2 · 10 <sup>14</sup>	100	1,0 · 10 <sup>12</sup>
	7.1+7.2	100	1,0 · 10 <sup>12</sup>	94,2	4,8 · 10 <sup>13</sup>	100	1,0 · 10 <sup>12</sup>

варіантів ФХО їх десорбція відбувається з меншою ефективністю, ніж іонів Fe<sup>3+</sup> та Ag<sup>-</sup>. Встановлений факт може бути зумовлений тим, що іони Ca<sup>2+</sup> не утворюють комплексних сполук ні з одним компонентом десорбуючих сумішей. Крім того, володіючи більш від'ємним електрохімічним потенціалом, ніж Ферум (-2.67 еВ для Кальцію, -0.04 еВ для Феруму) адсорбовані іони Ca<sup>2+</sup> здатні до більш сильної взаємодії з поверхнею напівпровідника. Можна передбачити, що й у випадку інших лужноземельних, а також лужних металів ця взаємодія буде посилюватися.

Для оцінювання ефективності десорбуючої здатності досліджуваних варіантів ФХО, можна порівнювати значення КРП Si-пластин, які піддавали адсорбційному забрудненню іонами Fe<sup>3+</sup>, Ag<sup>-</sup>, Ca<sup>2+</sup> зі значеннями КРП пластин, для яких адсорбція цих

іонів виключена. Іншими словами, десорбуючу ефективність (Eφ) хімічних обробок можна розрахувати за формулою:

$$E\phi = \left(1 - \frac{\phi_{\max} - \phi_{\min}}{\phi_{\max}}\right) \cdot 100\%$$

де φ<sub>max</sub> – максимальне значення КРП, В; φ<sub>min</sub> – мінімальне значення КРП, В.

Порівняння обчислених значень Eφ (табл. 3) і значень ступеня десорбції (табл. 2) дозволяє стверджувати, що для більшості варіантів ФХО між цими величинами існує прямий зв'язок: чим більший ступінь десорбції, тим вища ефективність обробки.

## Висновки

Досліджено ефективність фінішної хімічної обробки поверхні Si-пластин у кислотно-пероксидних (КПР) – HCl : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : H<sub>2</sub>O, HNO<sub>3</sub> : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : H<sub>2</sub>O та амоніачно-пероксидних розчинах (АПР) – NH<sub>4</sub>OH : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : H<sub>2</sub>O на прикладі десорбції іонів Ag<sup>-</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Ca<sup>2+</sup>. За знайденими значеннями ступеня десорбції встановлено, що обробка в АПР не достатньо ефективна для десорбційного очищення поверхні Si від іонів Fe<sup>3+</sup> (не більше 40 %) та інших іонів, схильних до гідролізу в лужному середовищі. Тому ці обробки необхідно застосовувати в комбінаціях з КПР. За оцінюванням десорбційної ефективності варіантів фінішної хімічної обробки встановлено, що кислотно-пероксидні розчини володіють більшою десорбційною здатністю порівняно з амоніачно-пероксидними розчинами щодо адсорбованих іонів Ag<sup>-</sup>, Fe<sup>3+</sup> і Ca<sup>2+</sup>.

**Воробець М.М.** – кандидат хімічних наук, доцент кафедри аналітичної хімії

- [1] М. Гольцова. Електроника 5(00119). 124 (2012).
- [2] М.М. Воробець, В.Т. Білоголовка, А.Г. Волошук, Я.Ю. Тевтуль, II Українська наукова конференція з фізики напівпровідників (Чернівці–Вижниця, Україна, 2004), с. 350.
- [3] П.С. Чухненко, В.Г. Іваніцька, З.Ф. Томашик, В.М. Томашик, І.Б. Стратійчук. Фізика і хімія твердого тіла 13(1), 171 (2012).
- [4] М.М. Воробець, А.Г. Волошук, Я.Ю. Тевтуль, Науковий вісник Чернівецького університету: 36. наукових праць: Хімія (307), 75 (2006).
- [5] М.М. Воробець, Г.І. Воробець, А.Г. Волошук, Я.Ю. Тевтуль, Науковий вісник Чернівецького університету: 36. наукових праць: Хімія 453, 69 (2009).
- [6] А.Г. Волошук, В.Т. Білоголовка, Методи та прилади контролю якості 8, 44 (2002).
- [7] О.А. Колмаков, Электронная техника, Сер.7. Технология, организация производства и оборудование 5, 38 (1974).
- [8] М.М. Воробець, В.Т. Білоголовка, А.Г. Волошук, Матеріали II Міжнародної науково-практичної конференції "Динаміка наукових досліджень 2003", (Наука і освіта, Дніпропетровськ, 2003), с. 32.

M.M. Vorobets

**Effect of Finishing Chemical Treatment of Si-Wafers Surface on the Desorption of  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  Ions***Yuriy Fedkovych Chernivsi National University, 58000, Kotsyubinskogo St. 2, Chernivtsi, Ukraine. e-mail: m.vorobets@chnu.edu.ua*

The effectiveness of different methods of finishing chemical treatment, which are used to reduce uncontrolled technological impurity of surface Si-wafers is investigated by the method of radioactive indicators. Criterion of qualitative and quantitative evaluation of the effectiveness of finishing chemical treatment chosen as value change of contact potential difference, work function of electron and surface resistance. Experimentally, the adsorption of  $\text{Fe}^{3+}$  and  $\text{Ca}^{2+}$  ions decreases and  $\text{Ag}^+$  ions – to increase the value of the contact potential difference. It is shown, that in the case of Si-wafer processing in ammoniac-peroxide solutions the degree of desorption of ions iron does not exceed 40 %, while the ions  $\text{Ag}^+$  the degree of desorption 100 %. Introduction to ammoniac-peroxide solutions potassium hydroxide, treatment of acid-peroxide solution or combination treatment in ammoniac-peroxide solutions and acid-peroxide solution increase the degree of desorption of ions  $\text{Fe}^{3+}$  to 100 %. Desorption of  $\text{Ca}^{2+}$  ions to study options of finishing chemical treatment occurs with less efficiency than ions  $\text{Fe}^{3+}$  and  $\text{Ag}^+$ .

**Keywords:** semiconductor, Si-wafer, finishing chemical treatment, the contact potential difference, adsorption, desorption.

УДК 620.1:678.07:678.01

ISSN 1729-4428

Г.О. Сіренко. Ю.Д. Пахомов

**Антифрикційні властивості карбоволокнитів та карботекстолітів (огляд)***Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,  
буль. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76018, Україна, e-mail: orijant@gmail.com*

У роботі зроблений огляд за результатами досліджень впливу орієнтаційних ефектів на антифрикційні властивості карбопластика та механізму зношування односпрямованих карбопластиків. Анізотропія властивостей однонаправлених волокнитів і текстолітів має місце при всіх схемах досліджень.

Ключові слова: карбонові волокна, інтенсивність зношування, композиційний полімерний матеріал, схеми армування шаруватих композитів.

*Стаття поступила до редакції 30.08.2013, прийнята до друку 15.12.2013.*

**Вступ**

**1. Схеми армування шаруватих композитів та їх контактування зі спряженими поверхнями.**

**1.1. Для шаруватих композитів** необхідне введення чотирьох літер: перша і друга літери позначають орієнтацію шару волокон відносно поверхні тертя і вектора швидкості відповідно; третя і четверта – орієнтацію волокна шару відносно поверхні тертя і вектора швидкості відповідно [1-4].

Так, сполучення індексів **RRRR** характеризує схему армування композиту з короткими волокнами, які хаотично розташовані в просторі. Такий композит можна виготовити, якщо до зразка не прикладати спрямоване зусилля формування [1-4].

**1.2. Шаруваті композити** з хаотичним розташуванням коротких або довгих волокон у шарі можна виготовити також при спрямованому зусиллі формування відносно шарів. Наприклад, при пресуванні композицій короткі волокна розташовуються хаотично в шарі, який перпендикулярний зусиллю пресування. Такі схеми реалізуються при армуванні матриці вуглецевим або синтетичним папером.

Для таких композитів можливі три схеми армування (тут літера **R** вказує на випадковий кут нахилу волокон відносно поверхні тертя і вектора швидкості) [1-4]:

**LLLL** – шари волокон спрямовані паралельно поверхні тертя (**L**) і вектору швидкості (**L**), а самі волокна шару – рівнобіжно поверхні тертя (**L**) і не мають певної спрямованості до вектора швидкості (**R**);

**NNRR** – шари волокон спрямовані перпендикулярно поверхні тертя (**N**) і вектору швидкості (**N**), а

самі волокна хаотично розташовані відносно поверхні тертя (**R**) і вектора швидкості (**R**);

**NLRR** – шари волокон спрямовані перпендикулярно поверхні тертя (**N**) і паралельно вектору швидкості (**L**), але самі волокна не мають певної орієнтації відносно поверхні тертя (**R**) і вектора швидкості (**R**).

**1.3. Для односпрямованих шаруватих композитів**, які виготовляють із стрічок, можливі такі схеми армування [1-4]:

**LLLL** – шари волокон стрічки спрямовані паралельно поверхні тертя (**L**) і вектору швидкості (**L**), а самі волокна – рівнобіжно поверхні тертя (**L**) і вектору швидкості (**L**);

**LLLT** – шари волокон стрічки спрямовані паралельно поверхні тертя (**L**) і вектору швидкості (**L**), а самі волокна – рівнобіжно поверхні тертя (**L**) і прямовисно вектору швидкості (**T**);

**NLLL** – шари волокон стрічки спрямовані перпендикулярно поверхні тертя (**N**) і паралельно вектору швидкості (**L**), а самі волокна – рівнобіжно поверхні тертя (**L**) і вектору швидкості (**L**);

**NNLT** – шари волокон стрічки спрямовані перпендикулярно поверхні тертя (**N**) і вектору швидкості (**N**), а самі волокна – рівнобіжно поверхні тертя (**L**) і прямовисно вектору швидкості (**T**);

**NNNN** – шари волокон стрічки спрямовані перпендикулярно поверхні тертя (**N**) і вектору швидкості (**N**), а самі волокна – прямовисно поверхні тертя (**N**) і вектору швидкості (**N**);

**NLNN** – шари волокон стрічки спрямовані перпендикулярно поверхні тертя (**N**) і паралельно вектору швидкості (**L**), а самі волокна – прямовисно поверхні тертя (**N**) і вектору швидкості (**N**).



**1.4. Для шаруватих композитів** на тканинній основі (текстолітів) необхідно введення шести літер для позначення схем армування: перша і друга літери позначають орієнтацію шару тканини відносно поверхні тертя і вектора швидкості відповідно; третя і четверта літери – орієнтацію волокна основи тканини відносно поверхні тертя і вектора швидкості відповідно; п'ята і шоста літери – орієнтацію волокна підткання відносно поверхні тертя і вектора швидкості відповідно. Таким чином, позначення схем армування для текстолітів читаються так [1-4]:

**NNLT(NT)** – шари тканини спрямовані перпендикулярно поверхні тертя (**N**) і вектору швидкості (**N**), волокна основи тканини – рівнобіжно поверхні тертя (**L**) і прямолинійно вектору швидкості (**T**), а волокна підткання – прямолинійно поверхні тертя (**N**) і вектору швидкості (**T**);

**NLLL(NT)** – шари тканини спрямовані перпендикулярно поверхні тертя (**N**) і паралельно вектору швидкості (**L**), волокна основи тканини – рівнобіжно поверхні тертя (**L**) і вектору швидкості (**L**), а волокна підткання – прямолинійно поверхні тертя (**N**) і вектору швидкості (**T**);

**NNNN(LT)** – шари тканини спрямовані перпендикулярно поверхні тертя (**N**) і вектору швидкості (**N**), волокна основи тканини – прямолинійно поверхні тертя (**N**) і вектору швидкості (**N**), а волокна підткання – рівнобіжно поверхні тертя (**L**) і прямолинійно вектору швидкості (**T**);

**NLNN(LL)** – шари тканини спрямовані перпендикулярно поверхні тертя (**N**) і паралельно вектору швидкості (**L**), волокна основи тканини – прямолинійно поверхні тертя (**N**) і вектору швидкості (**N**), а волокна підткання – рівнобіжно поверхні тертя (**L**) і вектору швидкості (**L**);

**LLLL(LL)** – шари тканини спрямовані паралельно поверхні тертя (**L**) і вектору швидкості (**L**), волокна основи тканини – рівнобіжно поверхні тертя (**L**) і прямолинійно вектору швидкості (**T**), а волокна підткання – рівнобіжно поверхні тертя (**L**) і вектору швидкості (**L**);

**LLLL(LT)** – шари тканини спрямовані паралельно поверхні тертя (**L**) і вектору швидкості (**L**), волокна основи тканини – рівнобіжно поверхні тертя (**L**) і вектору швидкості (**L**), а волокна підткання – рівнобіжно поверхні тертя (**L**) і прямолинійно вектору швидкості (**T**).

## I. Вплив орієнтаційних ефектів на антифрикційні властивості карбопластика

Автори [5-7] пояснюють відмінності у зносостійкості полімерів, наповнених вуглецевими волокнистими матеріалами (ВВМ), які містять вуглецеві волокна типу високоміцних (НТ) та високомодульних (НМ) тим, що графітовані волокна НМ мають самозмашувальні властивості. Графітовані волокна діють як резервуар вуглецю, який під час тертя та зношування легко відокремлюється від поверхні

волокна незалежно від їх орієнтації відносно металевої суміжної поверхні тертя і бере участь у механізмі машиння [8, 9].

Під час дослідження антифрикційних властивостей карбопластиків авторами [5, 7, 10] використані різні схеми контакту полімерний зразок – металево контртіло: «площина-площина», «циліндри навхрест», «циліндр-площина», «циліндр-циліндр», «вал-напів-вкладка», «сфера на площині», «голка-диск» або «голка-кілець» тощо. Зміна схеми контакту приводить до збільшення інтенсивності зношування на один порядок [5, 7]. Використання різних схем контакту та умов випробувань було виправдане, бо автори [6, 7, 11] прагнули максимально наблизити умови досліджень до реальних умов роботи реальних вузлів тертя. Але під час аналізу результатів досліджень виникають суттєві труднощі, особливо під час порівняння результатів за оцінкою зносостійкості матеріалів з однонаправленими волокнами та шарами тканини відносно поверхні тертя і напрямку ковзання.

Встановлено [10], що інтенсивність зношування карбопластиків суттєво залежить від орієнтації волокон і шарів тканини відносно поверхні тертя і вектора швидкості ковзання.

У роботі [12] подані матеріали, що детально описують вуглецево-волокнисті композити, у тому числі на основі полімерної, металевої та вуглецевої матриць та гібридні композити. Також у даному дослідженні схематично розглянуто вплив технологічної обробки, властивості та застосування кожного типу матеріалу.

Анізотропія властивостей однонаправлених волокнитів і текстолітів має місце за всіма орієнтаційними схемами досліджень. Для більшості з них зберігається орієнтаційне співвідношення за коефіцієнтом тертя та інтенсивністю зношування. Але для певної частини досліджень зміна схеми випробувань карбопластиків приводить до зміни орієнтаційних співвідношень. При цьому важливу роль грає кількість волокон в композиті та в контактних шарах матеріалу [10-22].

У цих дослідженнях не врахована орієнтація волокон основи і підткання тканини, стрічки, не врахована орієнтація волокон тканини відносно поверхні тертя та вектора швидкості ковзання, відсутні дані, які дозволяють вибрати оптимальну схему армування.

Єдиного погляду на вплив температури, часу (шляху) тертя, нормального та питомого навантаження на зразок тертя та швидкості ковзання (зсуву, поступу, обертання, коливання) на орієнтаційне співвідношення карбопластиків за зносостійкістю та коефіцієнтом тертя не виявлено [23]. Так, за даними [11] анізотропія будови зразка тертя найбільш різко виявляється у початковому періоді ковзання. І, навпаки, за даними [21] із збільшенням шляху (часу) тертя анізотропія армування проявляється більш суттєво.

У роботі [24] досліджувався вплив осьового розтягування зразків на такі показники односпрямованого вуглецевого волокна армованого полімеру, що входять до складу систем ламінату, як об'ємний

вміст волокна, однорідність волокна, обсяг пустот та зміни цих показників за товщиною ламінату.

У роботі [25] досліджувався вплив високих контактних тисків на поверхню динамічного контакту пари карбопластика та двох різних за твердістю алюмінієвих стопів. Було встановлено, що інтенсивність зношування композиційних матеріалів залежить від кривини поверхні та орієнтації армуючих волокон карбопластика, при цьому у роботі зазначається, що контактний тиск має більший вплив на зношування композиту, коли напрямок вектора швидкості ковзання є паралельним орієнтації армуючого волокна в композиті у порівнянні з випадком, коли волокна в площині контакту перпендикулярні напрямку вектора швидкості ковзання.

Під час дослідження антифрикційних властивостей односпрямованих карбопластиків вибрані відносно малі нормальні навантаження на зразок (від 1,5 до 20 Н), що не дозволяє зробити повний аналіз впливу навантаження на зносостійкість зразків карбопластиків [11]. Використання під час тертя та зношування навантажень на зразок у широкому діапазоні дозволило би виявити вплив орієнтації волокон та шарів тканин на антифрикційні властивості карбопластиків. Вплив навантаження на інтенсивність зношування під час постійного і змінного руху більш суттєвий, ніж на коефіцієнт тертя. Анізотропія розташування волокон у композиті виявляється під час малих питомих навантажень [11], а за даними [26] збільшення навантаження веде до різкого зростання зносу і суттєвого збільшення впливу орієнтаційних ефектів на зносостійкість. За даними [11] зміна величини навантаження не приводить до порушення орієнтаційних співвідношень.

У роботі [27] досліджена залежність інтенсивності зношування композитів від орієнтації армуючих вуглецевих волокон по відношенню до напрямку вектора швидкості ковзання. Було експериментально визначено, що серед трьох напрямків орієнтації вуглецевих волокон ( $0^\circ$ ;  $45^\circ$ ;  $90^\circ$ ) волокна з орієнтацією за  $45^\circ$  показали найкращі результати зносостійкості. За  $0^\circ$ ;  $90^\circ$ ;  $45^\circ$  орієнтації, показники були такими: 0,3; 0,2; 0,15. Відповідно це свідчить про те, що орієнтація вуглецевого волокна в композиті за  $45^\circ$  є найбільш зносостійкою.

Збільшення зносу карбопластиків із зростанням швидкості ковзання автори [28] пояснюють зростанням температури фрикційного контакту і, відповідно, руйнацією адгезійних зв'язків волокно-матриця у полімерному композиті.

Метою дослідження [29] було вивчення змін у мікроструктурі однонаправленого композиту вуглець /вуглець (C/C) під час витягування за кімнатної та високих температур. Були зроблені розрахунки напруги зсуву, яка виникає на міжфазній межі вуглецеве волокно – матриця під час усадки полімерної матриці за процесом її піролізу до стану вуглецю.

Суттєвим недоліком багатьох проведених досліджень є недотримання постійного теплового поля в процесах тертя та зношування. Підвищення температури в зоні контакту за рахунок тепла тертя приводить до неможливості порівняння результатів експе-

риментів різних дослідників. Температура вносила суттєві зміни у величини зносу і коефіцієнти тертя карбопластиків. Різниця цих результатів також пов'язана з різними схемами та умовами досліджень.

Під час зростання концентрації волокон типу НТ до 50 об.% вплив анізотропії карбопластика на зносостійкість карбопластика проявляється в меншій мірі [5, 26]. Знайдено, що для композитів з волокнами типу НТ зростання об'ємної частки вуглецевих волокон збільшує зносостійкість, а для композитів із волокнами типу НМ спостерігається зворотня залежність [11] або зносостійкість мало змінюється [14].

## II. Механізм зношування односпрямованих карбопластиків

Механізм зношування карбопластиків пояснюється [30] з позиції руйнування адгезійних зв'язків «волокно-матриця», яке має місце для волокон з малим подовженням під час розтягу, пружно деформованими та орієнтованими у напрямі NN. Але ця теорія не пояснює орієнтаційних ефектів впливу на зносостійкість і коефіцієнта тертя LL і LT – напрямків армування.

Механізм зношування однонаправлених карбопластиків пояснюють також зароджуванням розколин у глибині поверхневого шару, їх переміщенням по поверхні і відшаруванням пластинчатих частинок під дією нормальних і тангенціальних сил [31]. Тут теорія зношування металів відшаруванням [32] розповсюджена на результати зношування карбопластиків.

Дослідження [33] присвячено ортогональній обробці односпрямованого вуглецевого волокна, яким був армований полімерний композит. В основі даної роботи – експериментальні дослідження та чисельне прогнозування якості технологічної операції під час ортогональної обробки різноорієнтованого волокна. В роботі [33] представлені результати експериментальних досліджень, що стосуються прогнозування розшарування композиту. Ці результати є важливими для прогнозування терміну служби композитного матеріалу.

Теоретична модель, що описується в роботі [34], була розроблена, щоби пояснити механізм видалення матеріалу, утвореного під час абразивного зношування полімерних композиційних матеріалів, що армовані скловолокном. Автор [34] зазначив, що більша частина зовнішньої поверхні композиту, включно з експериментально зробленими вигинами на ній, бере участь у зношуванні. Ймовірнісну модель поведінки композиційного матеріалу під час зношування було побудовано на основі експериментальних даних. За допомогою даної моделі було визначено ймовірності розриву зв'язку на межі матриця – волокно та розраховано міжфазні порушення на межі волокно – матриця.

Композити на основі терморективних смол і ВВ типу НТ і НМ чутливі до високих локальних навантажень і високих швидкостей деформацій, які викли-

кають крихкий злам матриці і волокон [35]. Процес низького тертя та зношування карбопластиків пояснюють [36] ефектом рівнонапруженого стану контакту, переносючи ідею [37] утворення роликів кочення з відокремлених плоских частинок із базисної поверхні графіту під час зношування на карбоволокниті. Ця ідея експериментально не підтверджена, крім того, волоконна форма вуглецю має турбостратну структуру, яка відрізняється від кристалічної структури блочного графіту. У роботі [38] механізм тертя та зношування графіту пояснюють ефектом фізичної адсорбції конденсуючих речовин на базисній поверхні графіту, концентрації цих молекул у точках фрикційного контакту та роз'єднання його у певних точках контакту шорстких поверхонь.

Автори [39] доводять, що на залежність зношування карбопластиків на основі терморективних смол і 30-50 об.% ВВ типу НТ і НМ від температури мало впливає природа контртіла і його шорсткість поверхні, а зношування визначається хімічною активністю вуглецевих волокон і станом поверхні тертя.

У роботі [40] містяться результати випробування композитних матеріалів, що армовані волокном, та описано методи випробування їх на зношування за різноманітними системами, розглядаються мікроеханічні дослідження розшарування композитів і мікромеханічні статистичні моделі композиту під час зношування при сталій і змінній механічній нарузі.

На сьогодні існує обмежена кількість робіт, що присвячена вивченню впливу природи і шорсткості спряженої поверхні на антифрикційні властивості орієнтованих карбопластиків. Так, автори [28] прийшли до висновку, що початковий процес зношування карбопластиків визначається шорсткістю спряженої поверхні, причому для карбопластиків, армованих вуглецевими волокнами типу НТ, знос на порядок вищий, ніж для волокон типу НМ. Із збільшенням шляху тертя інтенсивність зношування і шорсткість спряженої поверхні зменшуються. У роботі [41] показано, що проміжна контактна плівка збільшує зношування крихких і зменшує зношування пластичних полімерів.

У роботі [42] досліджений механізм зношування деталей з різних типів металу (алюміній, сталь, латунь, титан) під час тертя в контакті площина – площина, з епоксидними композитами, що армовані вуглецевим волокном, скловолокном та арамідним волокном. Було встановлено, що зміна армуючого матеріалу впливає на механізм зношування. Так, уламки скловолокна та вуглецевого волокна з епоксидного композиту у вигляді порошку діють як абразивний матеріал і збільшують тертя, на відміну від м'яких уламків арамідного волокна. Встановлено, що абразивна дія уламків, у вигляді порошку, є більш шкідливою для спряжених поверхонь м'якого металу (алюміній, латунь) у порівнянні зі сталлю та титаном.

Кореляції між зносом, швидкістю та інтенсивністю зношування і коефіцієнтом тертя однонаправлених карбопластиків не виявлено [15, 32]. Знайдено, що зносостійкість карбопластиків залежить від модуля пружності, міцності під час розтягування, міжшарової міцності композитів [26]. У роботі [17] не

знайдено кореляції між інтенсивністю зношування та твердістю, міцністю та відносною деформацією під час розтягування.

Адгезія проміжної контактної плівки залежить від абразивності ВВ до спряженої металевої поверхні [43]. Композити з карбонізованими волокнами типу НТ або не утворюють на контртілах проміжних контактних плівок, або такі плівки носять нерегулярний характер. Тому, за короткий час тертя ВВ змінюють шорсткість спряженої поверхні до оптимальної за рахунок її зношування і поліровки [5, 44]. Навпаки, зношування композитів з графітованими ВВ типу НМ, які менш абразивні, ніж ВВ типу НТ [45], у значній мірі залежить від вихідної шорсткості спряжених поверхонь. Шорсткість поверхні металічного контртіла є домінуючим чинником у визначенні ступеня зношування карбопластиків не тільки на початку, але й у кінці процесу тертя, шорсткість поверхні контртіла створюється самим композитом [46].

У роботі [47] негативно оцінюють утворення рівної шорсткої поверхні контртіла від абразивної дії ВВ. Досліджено [48], що вода і водні розчини чинять опір утворенню проміжної контактної плівки на спряжених поверхнях, у той же час ці плівки утворюються з органічних рідин і продуктів зношування матриці. Шорсткість і природа спряженої поверхні визначають зношування карбопластиків у рідинах, причому вплив шорсткості металевого контртіла на це зношування більший в органічних рідинах, ніж у воді і водних розчинах та при терті без мащення, що пов'язують з корозійними процесами.

У роботах [3, 4] детально описані схеми армування зразків карбопластиків та карбоволокнитів і карботекстолітів, контактування їх із суміжними металевими поверхнями тертя. У роботах [3, 4] досліджено вплив схем армування волокнистими вуглецевими матеріалами полімерних композитів та схем контактування зразків таких композитів з поверхнею металевого контртіла на інтенсивність зношування пари тертя та на зміну параметрів мікрошорсткості металевої поверхні. Показано, що топографія поверхні металевого контртіла змінюється в процесі тертя карбопластиків з орієнтованими волокнами, але розподіл висот та кривин вершин мікронерівностей поверхні тертя значно віддалений від гавсовського розподілу і наближений до релеєвського.

## Висновки

1. Інтенсивність зношування карбопластиків суттєво залежить від орієнтації вуглецевих волокон, шарів тканини та текстильної форми вуглецевих волокнистих матеріалів відносно поверхні тертя і вектору швидкості ковзання. Анізотропія властивостей однонаправлених волокнитів і текстолітів має місце за всіма схемами досліджень. Для більшості з них зберігається орієнтаційне співвідношення за коефіцієнтом тертя і зносу. У цих дослідженнях не врахована орієнтація волокон основи і підткання тканини або стрічки відносно поверхні тертя та швидкості

ковзання, відсутні дані, які дозволяють вибрати оптимальну схему армування карбокомпозиту.

2. Процеси зношування карбопластиків залежать від шляху (часу) тертя, навантаження і швидкості ковзання. Єдиного погляду на вплив часу (шляху) тертя на орієнтаційне співвідношення за зносостійкістю та коефіцієнтом тертя не виявлено. Суттєвим недоліком багатьох проведених досліджень є недотримання постійного теплового поля в процесі тертя. Підвищення температури в зоні контакту за рахунок тепла тертя приводить до неможливості порівняння результатів експериментів різних авторів. Температура вносить суттєві зміни у величини зносу і коефіцієнти тертя карбопластиків. Різниця цих результатів також пов'язана з різними схемами та умовами досліджень, при цьому невраховані величини і напрямки шорсткості контактних поверхонь відносно орієнтації волокон і вектора швидкості, різними

формами зразків та нестационарності теплового поля поверхні тертя.

3. Механізм зношування карбопластиків пояснюється з позицій: руйнування адгезійних зв'язків «волокно-матриця» в композиті, зароджуванням розколин та тріщин у глибині поверхневого шару. Їх переміщенням по поверхні і відшаруванням пластичних частинок графітованих волокон під дією нормальних і тангенціальних сил, ефектом рівнонапруженого стану контакту, ефектом фізичної адсорбції конденсуючих речовин на базисній поверхні графіту, концентрації цих молекул у точках фрикційного контакту.

**Сіренко Г.О.** – академік Академії технологічних наук України, доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри неорганічної та фізичної хімії;  
**Пахомов Ю.Д.** – аспірант кафедри неорганічної та фізичної хімії.

- [1] Г.О. Сіренко, В.ІІ. Свідерський, Л.Я. Мідак, О.С. Дробот, Проблеми трибології 2, 63 (2004).
- [2] Г.О. Сіренко, Л.Я. Мідак, В.П. Свідерський, О.С. Дробот, Л.В. Караванович, Фізика і хімія твердого тіла 6(2), 317 (2005).
- [3] Л.М. Солтис, Г.О. Сіренко, Л.Я. Мідак, Вісник Прикарп. нац. ун-ту ім. Василя Стефаника. Серія Хімія XI, 95 (2011).
- [4] Г.О. Сіренко, Л.Я. Мідак, Л.М. Солтис, Ю.Д. Пахомов, Математичні методи в хімії і біології 1(2), 55 (2013).
- [5] J.P. Giltrow, J.K. Lancaster, Wear 16(5), 359 (1970).
- [6] L. Eliezer, C.H. Romage, H.G. Rylander, R.H. Flowers, M.F. Amateau, Wear 49(1), 119 (1978).
- [7] T. Tsukizoe, N. Ohmae, Tribol. International 8(4), 171 (1975).
- [8] I.C. Roselman, D. Tabor, J. Phys. D. Appl. Phys. 9(17), 2517 (1976).
- [9] J.K. Lancaster, Tribology International 12(2), 65 (1979).
- [10] J.P. Giltrow, J.K. Lancaster, Nature 214(5093), 1106 (1967).
- [11] T. Tsukizoe, N. Ohmae, Industrial Lubrication and Tribology 28(1), 19 (1976).
- [12] D.L. Deborah, Carbon fiber composites (Washington, 1994).
- [13] T. Tsukizoe, N. Ohmae, Proc. Intern. Conf. on Wear of Materials (St. Luuis, Amer. Soc. Mech. Eng, 1977), p. 518.
- [14] T. Tsukizoe, N. Ohmae, Trans. ACME, 99 Ser. F(4), 401 (1977).
- [15] J.C. Roberts, ASLE Trans 28(4), 503 (1985).
- [16] E. Minford, K. Premo, Wear 102(3), 253 (1985).
- [17] L. Chang, K.E. Tempelmeyer, P.K. Davis, Composites 16(2), 90, 127 (1985).
- [18] E. Filzer, W. Fritz, A. Gkogkidis, Sprech-soal 119(6), 463 (1986).
- [19] M. Antonicelli, J. Lepage, D. Paulmier, Microsc. Aspects Adhes. and Lubr. Proc. 34 Int. Meet. Soc. Chim. Physique (Amsterdam, 1981, 1982), p. 617.
- [20] J.K. Lancaster, British J. Appl. Phys. (J. Phys. D.), Ser. 2, 1(5), 549 (1968).
- [21] Z. Elizer, V.D. Kxanna, M.F. Amateau, Wear 51(3), 169 (1978).
- [22] N. Ohmae, K. Kobayashi, T. Tsukizoe, Wear 29(3), 345 (1974).
- [23] Tabasu Tsukizoe, Nobuo Ohmae, Frict. and Wear Polym. Compos 205 (1986).
- [24] J.J. Ricca, R.M. Jurta, Qantitative microstructural analysis of unidirectional carbon fiber reinforced polimer composites. Microstructural Characterization of composite cross section. Chap. 1, Defense technical information center, 40 (1990).
- [25] A. Al-Mayah, K. Soudki, A. Plumtree, ASTM International 14, 166 (2003).
- [26] J. Metals and Mater. 2(5), 285 (1968).
- [27] K. Friedrich, A.K. Schlarb, Tribology of polymeric nanocomposites (Elsevie, 2008).
- [28] D. Play, M. Godet, Colloges Internationaux du C. N. R. S., Polimeres et Lubrification (233), 413 (1975).
- [29] R. Zaldivar, Failure modes of a unidirectional ultra-high-modulus carbon-fiber / carbon-matrix. Aerospace corporation el segundo ca technology operations 16 (1998).
- [30] E. Rabinowicz, Friction and wear of materials (Willey, New York, 1965).
- [31] Nak-Ho Sung, Nam P. Suh, Wear 53(1), 129 (1979).
- [32] N.P. Suh, Wear 5(A), 5 (1974).
- [33] G. Chennakesaveiu, Orthogonal machining of unidirectional carbon fiber reinforced polymer composites. Department of mechanical engineering, 80 (2010).

- [34] B. Majumdar, N. Chand, S. Neogi, Probabilistic model of three body abrasive wear mechanism in FRP Composite. *Macromolecules new frontiers. Macro'98* (1998).
- [35] Scott Betts, John Dackow, Frank Murray, ASLE Proc. 2<sup>nd</sup> Int. Conf. Solid. Lubr. (Denver Colo., Park Ridge, 1978), Chap 111, p. 195.
- [36] А.А. Кутьков, А.В. Бородай, С.Н. Андреев. Трение. износ и смазка 295, 100 (1974).
- [37] J. Spreadborough. *Wear* 5(1), 18 (1962).
- [38] Н.Ф. Хахалин, В.Г. Васильев, В.К. Фандеева, Л.А. Русанова и др. Влияние графита на свойства антифрикционных эпоксидных композиций. Синтез, свойства и методы исследования реакционноспособных олигомеров (Москва, Химия, 1985).
- [39] J.P. Giltrow, ASLE Trans 16(2), 83 (1973).
- [40] B. Harris, *Fatigue in composites*. CRC Press LLC (2003).
- [41] J.K. Lancaster, Proc. Inst. Mech., Engrs. – 7<sup>th</sup> Tribology Group Convention (Gothenburg, Sweden, 1969). Chap 12.
- [42] O. Jacobs, K. Friedrich, K. Schulte, ASTM special technical publication 43(4), 81 (1992).
- [43] T.S. Colling, *Composites* 5(3), 42 (1974).
- [44] J.P. Giltrow, J.K. Lancaster, Soc. Chem.Ind. – 3<sup>rd</sup> Conf. on Industrial Carbons and Graphite (London, 1970), p. 483.
- [45] J.P. Giltrow, J.K. Lancaster, *International Conference on Carbon Fibres, Their Composites and Applications* (Plastics Institute, London, 1971), Chap. 31, p. 251.
- [46] A.E. Hollander, J.K. Lancaster. *Wear* 25(2), 155 (1973).
- [47] J.K. Lancaster. ASLE Proc. 2<sup>nd</sup> Int. Conf. Solid. Lubr. (Denver, Colo. Park Ridge, 1978). p. 176.
- [48] J.K. Lancaster, *Wear* 20(3), 315 (1972).

H.O. Sirenko, Yu.D. Pakhomov

**Antifriction Properties of Carbon Fibers and Carbon Textiles (Review)**

*Vasyl Stejanyk' Precarpathian National University, 57, Shevchenko Str.,  
Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine. e-mail: orijant@gmail.com*

By results of researches of influence orientational effects on the antifriction properties of carboplastic and mechanism of wear of unidirectional carboplastics have been made a review. Anisotropy of properties of unidirectional fibers and textiles occurs in all schemes of research.

**Key words:** carbon fibers, the intensity of wear, composite polymer material, reinforcing of layered composites schemes.

PACS 61.43. DQ

ISSN 1729-4428

S. Mudry, Yu. Kulyk, S. Zhovneruk

**Short Range Order Change at Structural Relaxation in Fe<sub>75</sub>Si<sub>6</sub>B<sub>14</sub>Mo<sub>5</sub> Amorphous Alloy**

*Ivan Franko National University of Lviv, Lviv, Ukraine, Kyrylo and Mefodiy Str., 8, UA 79005, szhovneruk@gmail.com*

Structural relaxation process in Fe<sub>75</sub>Si<sub>6</sub>B<sub>14</sub>Mo<sub>5</sub> amorphous alloy has been studied by means of X-ray diffraction method. Structure parameters, obtained from analysis of structure factors and pair correlation functions are used in order to clarify this phenomenon on the short range order scale. More detailed analysis was done for profile of second maxima in structure factors. Results showed that rearrangement of atomic clusters occurs at high temperature relaxation. The structure relaxation is accompanied by formation the clusters of less size due to which an atomic distribution becomes more close to perfect amorphous structure.

**Keywords:** Amorphous alloys, structural relaxation, structure factors.

*Стаття поступила до редакції 23.10.2013; прийнята до друку 15.12.2013.*

**Introduction**

Amorphous alloys are similar to liquid ones because the characteristic of both phases is lack of short range order. But, contrary to liquid alloys an amorphous ones reveal a higher sensitivity to heating due to existence of metastable structure units, formed upon rapid cooling of melt. Numerous studies evidently showed that heating of amorphous alloys is accompanied by two main processes: structural relaxation and crystallization. There are two kinds of structural relaxation – low- temperature relaxation and high-temperature one[1].

Structural relaxation process in amorphous alloys is related with changes of main physical- chemical properties, most of which are important at practical application of those materials. It is clear that such changes should be analyzed with relation to short range order structure because arrangement of nearest neighbors and their interactions are responsible for formation of properties. In this work we represent the results on structure changes at high-temperature relaxation in Fe<sub>75</sub>Si<sub>6</sub>B<sub>14</sub>Mo<sub>5</sub> amorphous alloy, which is promising from viewpoint of advanced soft magnetic materials [2,3]. We attempt to use more structure parameters, derived from structure factors and pair correlation functions in order to make a deeper understanding the structural relaxation process and its relation with nanocrystallization, occurring at higher temperatures[4].

**I. Experimental**

Samples for studies of temperature changes of short range order and relaxation process in Fe<sub>75</sub>Si<sub>6</sub>B<sub>14</sub>Mo<sub>5</sub> amorphous alloy have been prepared by means of rapid cooling from liquid state using the copper disk, rotating with high speed. Information on atomic arrangement was obtained with help of X-ray diffraction method (XRD) using DRON-3 diffractometer, attached with high temperature chamber (Cu-radiation, Bragg-Brentano focusing geometry) [5]. Angular dependences of scattered intensities were corrected by polarization factor and incoherent scattering was taking into account. These intensity functions were analyzed and main structure parameters have been obtained from them. Namely, we have measured the half peak-height width, used to estimate the correlation radius. This characteristic parameter of topologically disordered materials is commonly considered as the size of structural units – clusters. From intensity curves, the structure factors (SF) have been calculated. The principal peak's position and its height were the main parameters used in interpretation of SF.

Another structure characteristics-pair correlation functions (PCF) and radial distribution function (RDF) were calculated from SF's using the integral Fourier-transformation. The first peak position of PCF interprets as the most probable distance to nearest neighbors, and the area under first peak of RDF was interpreted as number of atoms in first spherical shell (coordination number). Besides the first peak of SF and RDF we also focused our attention on second peak of these functions.

which is most sensitive to structural relaxation process in amorphous alloys.

## II. Results and discussion

The structure changes in  $\text{Fe}_{75}\text{Si}_6\text{B}_{14}\text{Mo}_5$  amorphous alloy at heating within temperature range 383-683 K can be seen in Fig. 1. One can see that principal peak position

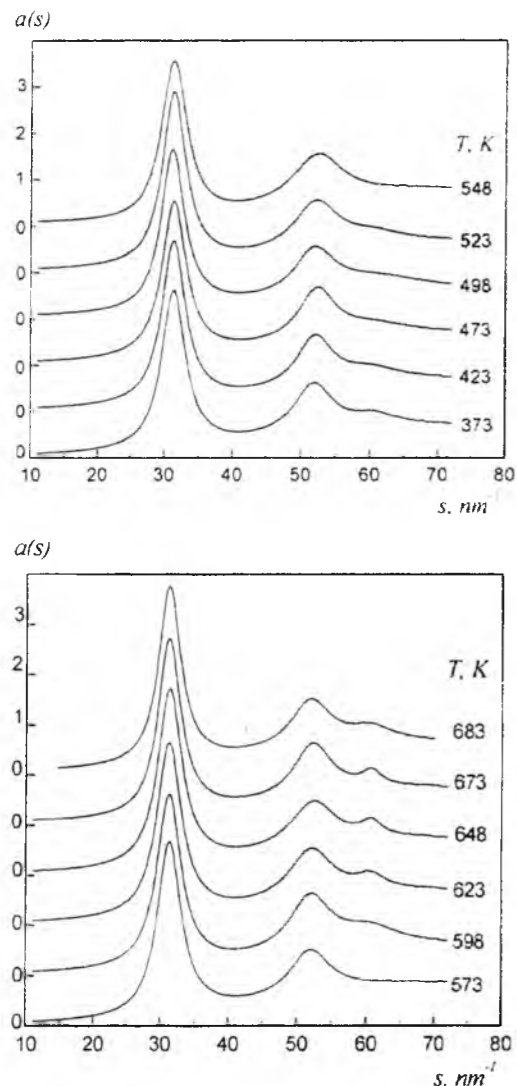


Fig. 1. SF for  $\text{Fe}_{75}\text{Si}_6\text{B}_{14}\text{Mo}_5$  amorphous alloy at different temperatures.

and their height slightly depend on temperature, whereas the second maximum reveals the more significant changes within investigated temperature region. Namely, this maximum shows the subpeak, which just is most sensitive to annealing temperature and becomes most pronounced at annealing within temperature range 598-673 K. The similar behavior was observed in early studied other amorphous alloys that permits to consider such subpeak as a most important characteristic of structural relaxation process [6-8]. For that reason in order to have a more knowledge and understanding of this process in amorphous alloys the detailed analysis of subsidiary maximum profile and its evolution with temperature should be carried out. We have analyzed

such parameter as half height width at different annealing temperatures, which was used for estimation of such structural parameter as cluster size. From experimental data follows that temperature dependence of this parameter has a maximum at temperature about 550 K.

This maximum shows the asymmetry and reveals the flat left hand side, whereas its right side drastically decreases at temperature increasing. Such behavior allows us to suppose that within observed temperature

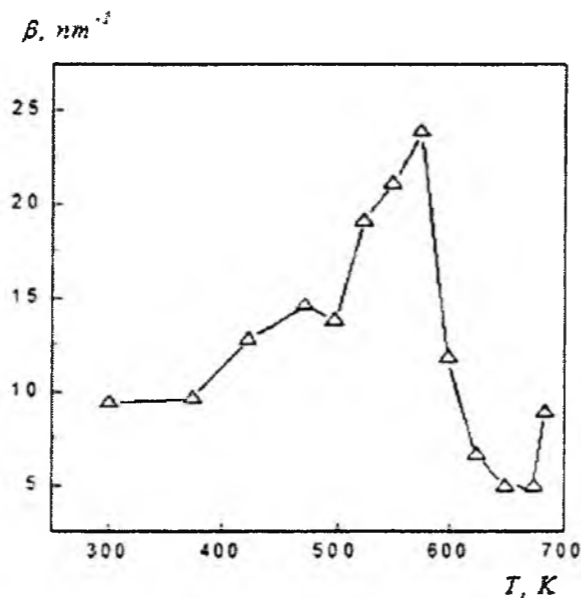


Fig. 2. Temperature dependence of half height width of subpeak in SF.

range the rearrangement of structural units (clusters) occurs [9].

Similar dependence was observed in the plot of half height peak width in pair correlation functions, but in this case the maximum has a symmetric profile contrary to one in structure factor. It is clear that increase of maxima width height, observed in SFs and PCFs is related with decrease of structural units size. Thus, the structure relaxation is accompanied by formation the clusters of less size due to which an atomic distribution becomes more close to perfect amorphous structure.

Pair correlation functions have been used also for estimation of mean interatomic distances  $\langle r \rangle$ ,  $\sqrt{\langle r^2 \rangle}$  and their temperature dependences according to formulas:

$$\langle r \rangle = \frac{\int_0^{\infty} r g(r) dr}{\int_0^{\infty} g(r) dr}, \quad \sqrt{\langle r^2 \rangle} = \frac{\int_0^{\infty} r^2 g(r) dr}{\int_0^{\infty} g(r) dr}$$

$r_1$  and  $r_2$  are the left and the right minima for principal peak of  $g(r)$ . Obtained results show almost unchangeable values of this parameter with temperature values that allowed us to conclude about existence of insignificant local thermal expansions at recrystallization process.

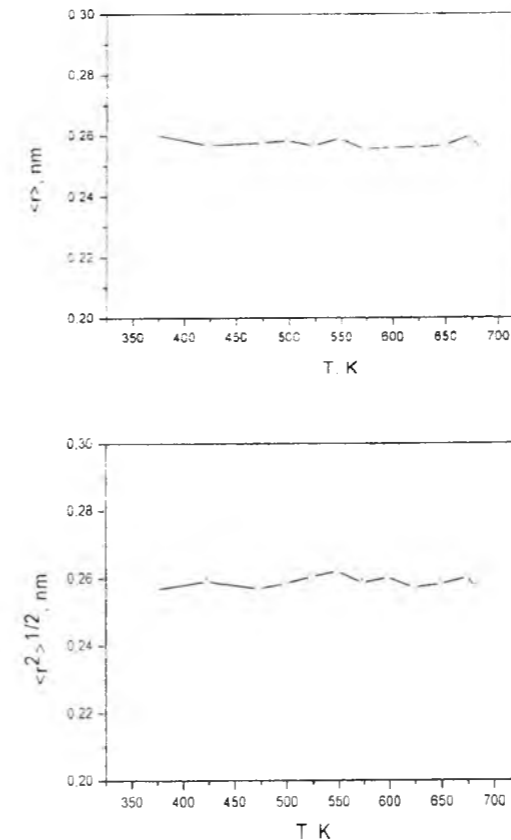


Fig. 3. Temperature dependence of mean interatomic distance  $\langle r \rangle$ -(a) and  $\sqrt{\langle r^2 \rangle}$ -(b).

## Conclusions

It is shown that structural relaxation is accompanied by the formation of clusters of smaller size. Experimental data have shown that the temperature dependence of the cluster size has a maximum at about 550 K. This maximum has no symmetric profile and shows the flat left hand side, whereas its right one reveals the drastic decrease at temperature increasing. Such behavior allows us to suppose that within observed temperature range the rearrangement of structural units (clusters) occurs. Thus, the structure relaxation is accompanied by formation the clusters of less size due to which an atomic distribution becomes more close to perfect amorphous structure.

- [1] W. Zhang, A. Inoue, J. Appl. Phys. 87 (2000) 6122-6124.
- [2] E. Matsubara, S. Sato, M. Imafuku, T. Nakamura, H. Koshihara, A. Inoue, Y. Waseda, Mater. Sci. Eng., A 312 (2001) 136-144.
- [3] S. Michalik, P. Sovak, J. Bednarcik, P. Kollar, V. Girman, ActaPhys. Pol., A 115 (2009) 399-402.
- [4] L. Madej, L. Bednarska, V. Nosenko, B. Kotur, A. Chrobak, G. Haneczok, Chem. Met. Alloys 1, 333 (2008).
- [5] Y. Waseda, The Structure Of Non-Crystalline Materials, McGraw-HILL, NY, 1980, p. 315.
- [6] O. Haruyama and N. Asahi, Reversible short-range ordering due to the structural relaxation in amorphous Ni-Cr-B alloys. J. Mat. Sci. 26, 7 (1991) 1851-1855.
- [7] O. Haruyama, K. Sugiyama, S. Kumazawa and Y. Waseda, Structural study of amorphous  $\text{Pd}_{41}\text{Ni}_{41}\text{Si}_{18}$  alloy associated with structural relaxation by anomalous X-ray scattering J. Mat. Sci. Let. 16 13 (1997) 1157-1160.
- [8] T. Egami, Structural study by energy dispersive X-ray diffraction. Topics in Applied Physics 46 (1981) 25-44.
- [9] M. Jergel, P. Mrafko, An X-ray diffraction study of the structural relaxation in the amorphous  $\text{Ti}_{61}\text{Cu}_{16}\text{Ni}_{23}$  and  $\text{Ti}_{62.5}\text{Cu}_{12}\text{Ni}_{23}\text{Si}_{2.5}$  alloys. J of Non-Cryst. Sol. 85 1-2 (1986) 149-161.

PACS: 81.07.Wx, 81.20.Ka, 82.70.Gg, 83.80.Jx

ISSN 1729-4428

В.С. Бушкова<sup>1,2</sup>, Б.К. Остафійчук<sup>1</sup>, О.В. Копаєв<sup>1</sup>

## Особливості синтезу складних оксидних систем з використанням ЗГА-методу

<sup>1</sup>Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76025, Україна

<sup>2</sup>Івано-Франківський національний медичний університет, вул. Галицька, 2, Івано-Франківськ, 76000, Україна.  
E-mail: bushkovavira@gmail.com

В даній роботі досліджено механізми формування складних оксидних систем за допомогою методу золь-гель з участю автогоріння. Встановлено, що при змішуванні прекурсорів відбуваються реакції гідролізу, які призводять до утворення золю. Нейтралізація дисперсійного середовища за допомогою 25 %-го водного розчину аміаку до рівня pH=7 призводить до інтенсивного утворення агрегатів частинок. Показано, що в результаті екзотермічної реакції за температури близько 483 К відбувається процес автогоріння ксерогелю.

**Ключові слова:** наночастинки, нанотехнологія, золь-гель метод, складні оксидні системи.

Стаття поступила до редакції 12.10.2013; прийнята до друку 15.12.2013.

### Вступ

Удосконалення існуючих матеріалів шляхом оптимізації мікроструктури і складу, необхідне створення нових багатофункціональних матеріалів з надвисоким рівнем властивостей для електроніки та енергетики, зниження вартості їх промислового виробництва на даний час являється основною задачею матеріалознавства [1]. Слід зазначити, що промисловість найчастіше вимагає розробки матеріалів, що відповідають, як правило, лише технічним вимогам, обумовленим їх експлуатацією, без достатньої уваги до питань екології, економіки, безпеки та ефективності. У майбутньому при створенні нових або вдосконаленні старих матеріалів повинен здійснюватися комплексний підхід з урахуванням цих аспектів.

Крім цього, важливим науковим напрямком матеріалознавства є розробка нових методів отримання матеріалів у наноструктурному стані: нановимірних порошків, тонких плівок та шаруватих структур. На сьогоднішній день вже відомо про наноструктуру напівпровідникових, магнітних, надпровідних, органічних і навіть біологічних матеріалів. Наука про наноматеріали оперує декількома основними факторами, які в сукупності зумовлюють нові властивості і області застосування цих матеріалів. Суттєве зменшення розмірів зерен призводить до зміни звичайної макроскопічної поведінки матеріалу за рахунок нових спінових і зарядових основних станів, нової електронної та

магнітної поляризаційної текстури та нової динаміки переносу заряду. Наноматеріали відкривають шлях до нових пристроїв для квантових комп'ютерів, квантової електроніки та фотоніки. Нанотехнології мають перспективу привести до революційних змін в усіх сферах життя, починаючи від виробництва та медицини і закінчуючи комп'ютерними технологіями та засобами зв'язку [2, 3].

Основна задача технології отримання феритових порошків полягає у створенні матеріалів зі строго визначеними і наперед заданими магнітними та електричними властивостями. Для цього необхідно, щоб технологія забезпечувала можливість управління однорідністю і фазовим складом матеріалу, його кристалічною структурою і розміром кристалітів, пористістю та механічною міцністю.

На сьогоднішній день для синтезу наноструктурних систем розроблено достатню кількість методів [4, 5], які дають змогу контролювати розміри та форму наночастинок, а отже, і фізико-хімічні властивості систем.

Відомо [6, 7], що структура та відповідно властивості матеріалів формуються на стадії їх виготовлення. Очевидно, що вибір технології отримання наноматеріалів має важливе значення для забезпечення їх стабільних і оптимальних експлуатаційних характеристик.

### I. Експериментальна частина

Більшість феритових матеріалів зазвичай отримують із оксидів металів за допомогою спікання при достатньо високих температурах. У даній роботі складні оксидні сполуки були синтезовані за допомогою методу золь-гель з участю автогоріння (ЗГА).

Даний метод дозволяє отримати нанодисперсні матеріали і є перспективним завдяки унікальним характеристикам, які зумовлені можливістю управління структурою і властивостями таких матеріалів на атомно-молекулярному рівні.

Термічний аналіз феритових зразків проведено за допомогою синхронного термічного аналізатора STA 449 F3 Jupiter у режимі лінійного нагріву зі швидкістю 10 град·хв<sup>-1</sup> в інтервалі температур 298 - 1273 К, в результаті якого експериментально отримані криві диференціального термічного аналізу (ДТА) і термогравіметричного аналізу. Зміна маси при нагріванні визначалася з точністю 10<sup>-6</sup> г.

### II. Результати досліджень та їх обговорення

Розвиток золь-гель технології розпочався з роботи основоположника колоїдної хімії Т. Грема, який вперше сформулював термін і поняття «колоїди». Грем відмітив клеєподібну поведінку розчинів деяких речовин, які назвав колоїдними (від латинського слова «cola» – клей). До колоїдних розчинів (золей) відносяться мікрогетерогенні системи [8], основні властивості яких визначаються наявністю колоїдних частинок як окремої фази, що представляють собою агрегати молекул. В колоїдних розчинах дисперсна фаза знаходиться в межах 1 – 100 нм, тому можна знехтувати гравітаційними силами. Отже, колоїдні розчини займають проміжне місце між грубодисперсними системами та істинними розчинами, вони – досить стійкі, оскільки частинки розчинених у них речовин довгий час не осідають під дією сили тяжіння. В даному випадку домінуючу роль відіграють ван-дер-ваальсові сили та сила відштовхування між поверхневими зарядами. Інерція дисперсної фази є достатньо малою, у зв'язку з чим виникає броунівський рух частинок, що викликається кінетичною енергією, яка надається за рахунок зіткнення з молекулами дисперсного середовища. Завдяки цьому розміри частинок золю можуть мінятися в надзвичайно широких межах. Викликати осадження частинок можна нагріванням колоїдного розчину [9].

В кінці 80-х років для характеристики матеріалів, отриманих в процесі переходу золю в гель, а також процесів, що лежать в основі цього явища, було введено словосполучення «золь-гель». Гель – структурована дисперсна система, яка за певних умов може утворитися із золю. У гелі вся маса колоїдних частинок зв'язує розчинник, і тому система переходить у специфічний напіврідкий –

напівтвердий стан. Гелі виявляють деякі властивості твердих тіл: міцність, пружність, пластичність, здатність зберігати форму. Це зумовлено існуванням у гелях структурної сітки, утвореної частинками дисперсної фази, які з'єднані в місцях контакту під впливом сил міжмолекулярної взаємодії.

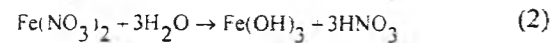
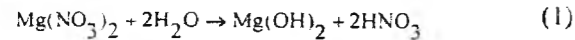
Згідно сучасних уявлень теорії перколяції [10], формування гелю розпочинається з утворення фрактальної структури золю. Фрактальні агрегати зростають до тих пір, поки внаслідок зіткнень остаточно зчепляться між собою, утворюючи єдиний кластер. Після проходження граничного порогу перколяції золь, перетворившись на «мокрый гель», втрачає рухливість та приймає форму посудини, в якій він знаходиться. Під час висушування «морого гелю» відбувається його ущільнення включаючи деформацію сітки і видалення рідини з пор без руйнування структури. В результаті цього отримують висушений гель, який ще називають ксерогелем [11]. Тоді ксерогель піддається відпалюванню, в процесі якого відбувається формування відповідного порошку. Під час відпалення відбувається безліч складних фізико-хімічних процесів, пов'язаних з деструкцією органічних фрагментів, вбудованих в неорганічну сітку гелю: видалення розчинників, летючих продуктів деструкції і хімічно зв'язаної води [12].

ЗГА-метод [13] є різновидом золь-гель способу синтезу хімічно модифікованих матеріалів, який на сьогоднішній день отримав велике застосування на практиці. Цей метод є досить простим і не вимагає ніякої складної та дорогої апаратури, тому є одним з найбільш перспективних методів отримання наноматеріалів, що дозволяє синтезувати складні оксидні системи, в тому числі і феритові порошки різних хімічних складів для магнітних приладів і вузлів електронної техніки. З точки зору енерговитрат ЗГА-метод, у порівнянні з керамічним, є економічним способом отримання складних оксидних систем [14, 15].

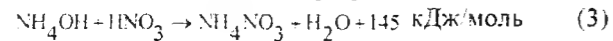
Ідея ЗГА-методу полягає в тому, щоб при синтезі порошків використати теплоту екзотермічної реакції. У ряді випадків такий процес, а саме: використання теплоти екзотермічної реакції для підтримки самої реакції, розвивається стаціонарно, тобто по зразку проходить вузька високотемпературна зона горіння, в якій, власне, і відбувається реакція.

Технологія даного методу полягає в синтезі матеріалів із заданими фізичними та хімічними властивостями, включаючи отримання золю і послідовне перетворення його на гель. Наприклад, при синтезі  $MgFe_2O_4$  для отримання золю використовують 0.01 моля нітрату магнію, 0.02 моля нітрату заліза та 0.03 моля лимонної кислоти в розрахунку молярних мас нітратів металів до лимонної кислоти 1:1. Присутність лимонної кислоти пояснюється наступним чином: вважається, що утворення нітрат-цитратних комплексів металів нівелює різницю в індивідуальній поведінці катіонів у розчині [16], що сприяє більш повному змішуванню і дозволяє уникнути поділу компонентів при

наступних стадіях синтезу. В якості дисперсійної фази виступає дистильована вода. При змішуванні прекурсорів відбуваються реакції гідролізу, які призводять до утворення золю, в якості дисперсійної фази якого служать частинки гідроксидів металів, розмір яких не перевищує декількох нанометрів:



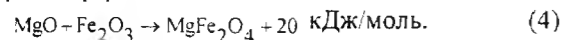
При додаванні  $\text{NH}_4\text{OH}$  до отриманого колоїдного розчину проходить реакція нейтралізації дисперсійного середовища [17]:



Нейтралізація дисперсійного середовища за допомогою 25 %-го водного розчину аміаку до рівня  $\text{pH} = 7$ , в свою чергу, призводить до інтенсивного утворення агрегатів частинок. Для проходження процесу гелеутворення в даному випадку потрібно підведення енергії до реакційної системи, навіть якщо реакція нейтралізації носить екзотермічний характер. Збільшення концентрації дисперсійної фази призводить до початку коагуляційних контактів між частинками і початку структуризації – утворення монолітного гелю, в якому молекули розчинника (води) знаходяться в гнучкій, але досить стійкій тривимірній сітці, яка утворюється з частинок гідроксидів.

Крім цього, надходження додаткової енергії потрібне для подальшого висушування гелю з метою перетворення його на ксерогель завдяки випаровуванню дисперсійного середовища. Ксерогель при висушуванні самовільно загоряється з утворенням, наприклад, однофазного фериту зі структурою шпінелі та продуктів горіння.

Автогоріння відбувається наступним чином: аміачна вода при сполученні з азотною кислотою, що утворилася в процесі реакції гідролізу, утворює нітрат амонію ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) і воду. При завершенні процесу випаровування дисперсійного середовища за температури близько 483 К відбувається розклад нітрату амонію з виділенням кількості теплоти 38 кДж/моль. Процесу горіння також сприяє ефект утворення феритів з оксидів металів:



Підтвердженням цього за температури близько 483 К є екзотермічний пік на кривій ДТА (рис. 1), який вказує на те, що сухий гел, який сформувався з нітратів металів та лимонної кислоти, згоряє в процесі автогоріння, яке швидко поширюється до тих пір, поки ксерогель вигорить, формуючи при цьому розсіпчастий дрібнодисперсний порошок. Процесу горіння сухого гелю сприяє термічно індуквана аніонна окисно-відновна реакція [18]. Завдяки цій реакції виділяється достатня кількість енергії для формування фази фериту за дуже короткий час.

Внаслідок автогоріння ксерогелю згорають залишки органіки, тобто лимонної кислоти. Енергозатрати при ініціюванні реакції автогоріння є значно меншими за енергію, яка необхідна для проведення тривалого високотемпературного відпалу

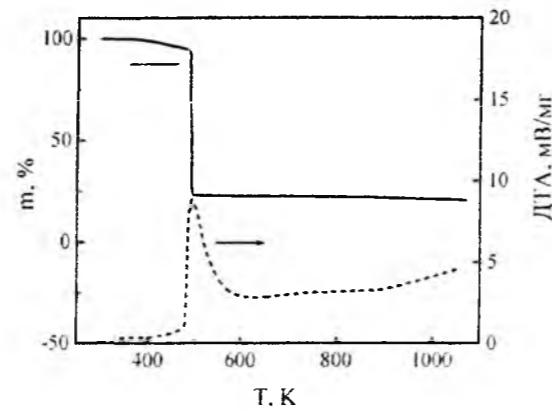


Рис. 1. ДТА ТГ криві ксерогелю  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ .

при керамічному синтезі.

Експериментальні рентгенівські дифрактограми зразків, синтезованих за допомогою ЗГА-методу, показано та вивчено в роботі [19]. Згідно проведеного аналізу рентгенівські дифрактограми отриманих порошоків вказують на кубічну структуру шпінелі просторової групи  $Fd\bar{3}m$ . Це означає, що ферити утворюються безпосередньо після проходження процесу автогоріння ксерогелю.

Порівнюючи розмір кристалітів згідно результатів рентгенаналізу та скануючої електронної мікроскопії, раніше було встановлено [20], що отримані за допомогою ЗГА-методу порошки складних оксидів є нанорозмірними та утворюють агломерати.

## Висновки

В результаті проведених досліджень вивчено механізми та процеси, які проходять під час синтезу ЗГА-методом складних оксидних систем. Встановлено, що отримання нанорозмірних порошоків відбувається завдяки реакціям гідролізу, що призводить до початку утворення золю. Процес нейтралізації дисперсійного середовища здійснюється при додаванні аміачної води до отриманого колоїдного розчину, завдяки чому утворюється нітрат амонію. Тривале висушування золю призводить до збільшення концентрації дисперсійної фази та початку гелеутворення. Сухий гел за  $T = 483 \text{ K}$  загоряється внаслідок розкладу  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  та завдяки термічно індукваній окисно-відновній взаємодії між цитратними і нітратними йонами. При цьому виділяється достатня кількість енергії для формування однофазних порошоків складних оксидних сполук.

Таким чином, ЗГА-метод є простим та достатньо вигідним способом отримання складних оксидних систем нанометрових розмірів шляхом реалізації процесів переходу золь – гел – нанопорошок. Основною особливістю даного методу є отримання необхідних матеріалів з високим ступенем чистоти, однорідності та дисперсності.

- [1] Р.А. Андриевский, А.В. Рагуля. Наноструктурные материалы (Издательский центр «Академия», Москва, 2005).
- [2] Л.Я. Гаврилова. Методы синтеза и исследования перспективных материалов (Издательство Уральского государственного университета им. А.М. Горького, Екатеринбург, 2008).
- [3] А.И. Гусев. Металлофизика и новейшие технологии 30(5), 679 (2008).
- [4] А.Г. Белоус, Е.В. Пашкова, В.А. Елшанский. Неорганические материалы 36(4), 431 (2000).
- [5] К.С. Мартиросян, П.Б. Авакян, М.Д. Нерсеян. Неорганические материалы 38(4), 489 (2002).
- [6] А.В. Копаев, В.С. Бушкова, Acta Physica Polonica A 117(1), 25 (2010).
- [7] А.В. Копаев, Б.К. Остафійчук, И.П. Яремий, И.Я. Вилка. Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования 10, 79 (2007).
- [8] В.І. Гомонай. Фізична та колоїдна хімія (Нова книга, Вінниця, 2007).
- [9] Sumio Sakka. Handbook of sol-gel science and technology: processing, characterization, and applications New (Kluwer Academic Publishers, York, 2004).
- [10] А.Л. Ефрос. Физика и геометрия беспорядка (Наука, Москва, 1982).
- [11] A.T. Raghavender, R.G. Kulkarni, K.M. Jadhav. Chinese journal of physics 46(3), 366 (2008).
- [12] C.J. Brinker, G.W. Scherer. Sol-Gel Science. The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing (Academic Press, San Diego, 1990).
- [13] Пат. 36451 Україна, МПК<sup>5</sup>: C01G49/00, C01G53/00, H01F1/00. Спосіб отримання складних різнометалевих оксидів стехіометричного складу методом золь-гель автоспалювання / Копаєв О.В., Вилка І.Я.; заявник Прикарпатський національний університет ім. В. Стефаника. – № u200806839; заявл. 19.05.2008; опубл. 27.10.2008, Бюл. № 20.
- [14] В.С. Бушкова, В.В. Угорчук. Фізика і хімія твердого тіла 12(4), 1102 (2011).
- [15] A.V. Kopayev, B.K. Ostafiychuk, I.Y. Vylka, D.L. Zadnipyannyu. Mat.-wiss. u. Werkstofftech 40(4), 255 (2009).
- [16] Z. Yue, W. Guo, J. Zhou, Z. Gui, L. Li, J. Magn. Magn. Mater. 270, 216 (2004).
- [17] В.С. Бушкова, Ю.М. Тафійчук, І.Я. Вилка. Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології 10(2), 297 (2012).
- [18] В.С. Бушкова, І.Я. Вилка. Металлофизика и новейшие технологии 33, 173 (2011).
- [19] Б.К. Остафійчук, В.С. Бушкова, О.В. Копаєв, І.П. Яремий. Фізика і хімія твердого тіла 14(3), 508 (2013).
- [20] A. Kopayev, V. Bushkova, B. Ostafiychuk. Sol-Gel Synthese und Eigenschaften der weichmagnetischen Nanoferrite und Verbundwerkstoffen. Physik und Technologie der Nanoferrite mit dem Bariumtitanat (Lap Lambert Academic Publishing, Saarbrücken, 2013).

V.S. Bushkova<sup>1,2</sup>, B.K. Ostafiychuk<sup>1</sup>, A.V. Kopayev<sup>1</sup>

## Features of Synthesis of Complex Oxide Systems by Means of SGA-Method

<sup>1</sup>Iusyl Stefanyk PreCarpathian National University 57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine

<sup>2</sup>Ivano-Frankivsk National Medical University, 2, Galician Str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine. E-mail: bushkovavira@rambler.ru

In this paper studies the mechanisms of complex oxide systems formation obtained by the method of sol-gel autocombustion. It was found that at the mixing of precursors hydrolysis reaction occurring, leading to the formation of a sol. Neutralization of the dispersion environment using 25 % aqueous ammonia solution to  $\text{pH} = 7$  leads to intense formation of aggregates of particles. It is shown that the process of the dry gel autocombustion occurred the resulting exothermic reaction at a temperature of about 483 K.

**Keywords:** nanoparticles, nanotechnology, sol-gel method, complex oxide systems.

УДК 537.312

ISSN 1729-4428

Б.Я. Депутат

## Температурні залежності провідності керамік складу $\text{Li}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ від вмісту алюмінію

Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу,  
буль. Карпатська, 15, Івано-Франківськ, 7601, Україна  
e-mail: bdeputat@gmail.com

Метод імпедансної спектроскопії використано для дослідження температурних залежностей електрофізичних властивостей керамік складу  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Показано, що в цілому зі зростанням температури провідність збільшується, однак криві Арреніуса для систем зразків, в залежності від методу синтезу, вказують на домінування різних механізмів провідності в певних ділянках температур. Крім того, зі збільшенням вмісту алюмінію в системах значення енергії активації, при якій відбувається зміна механізму провідності, зміщується в бік вищих температур. Для зразків повільно охолоджених з пічкою виявлено існування в температурному діапазоні (350-400 К) сегнетоелектричних властивостей, що підтверджуються температурними залежностями дійсної частини діелектричної проникності.

**Ключові слова:** імпедансна спектроскопія, шпінель, енергія активації, криві Арреніуса, метод Мотта.

Стаття постулила до редакції 10.10.2013; прийнята до друку 15.12.2013.

### Вступ

Полікристалічні ферити є одночасно хорошими магнітними і діелектричними матеріалами, водночас складні залізовмісні оксиди, що містять літій, як рухливий катіон, привернули до себе увагу при використанні їх у виготовленні катодів для літійових джерел струму. Електричні властивості феритів залежать від ряду таких факторів, як метод приготування, умови спікання, хімічний склад, катіонний розподіл і мікроструктура матеріалу.

Опис електропровідності полікристалічних багатофазних феритових матеріалів є досить складною і не до кінця вирішеною задачею, що пов'язано із складною кристалохімічною структурою феритів, для яких відсутні достовірні зонні схеми та неоднорідністю елементного складу в об'ємі матеріалу [1].

В полікристалічних феритах переважаючою є електронна провідність, яка може реалізуватися за допомогою двох механізмів: стрибкового та активаційного.

Згідно загальної моделі активаційного механізму електропереносу [1, 2], провідність здійснюється дрейфом в електричному полі вільних носіїв заряду, що генеруються в зону провідності або з валентної зони (власна провідність), або з донорних рівнів (домішкова провідність).

В попередніх роботах нами було досліджено фазовий склад, кристалічну будову синтезованих

Al-замішених літій-залізних шпінелей із загальною формулою  $(1-y)\text{LiFe}_3\text{O}_8 + (y)\text{LiAl}_3\text{O}_8$  від складу та режиму термічної обробки на завершальному етапі синтезу та їх електрофізичні характеристики при кімнатній температурі [4, 5, 6].

Метою даної роботи є дослідження температурних залежностей провідності синтезованого матеріалу та комплексної діелектричної проникності  $\epsilon^*$  даних твердих розчинів.

### I. Методика досліджень

Керамічним способом за температури синтезу 1273 К отримано серію зразків з очікуваним складом  $(1-y)\text{LiFe}_3\text{O}_8 + (y)\text{LiAl}_3\text{O}_8$ , що відповідає формулі стехіометричної літій-алюмінієво-залізної шпінелі. Вихідним матеріалом служили високодисперсні порошки  $\text{LiOH}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  та  $\text{Al}_2\text{O}_3$  марки ОЧ. Для забезпечення різних структурних форм заміщеної літій-залізної шпінелі термічна обробка на завершальному етапі синтезу проводилась двома способами: серія №1 – середня швидкість охолодження  $V_T \approx 0,03$  К/с (зразки охолоджені разом з пічкою); серія №2 –  $V_T \approx 90$  К/с (зразки гартовані у воді від температури синтезу).

Провідні та діелектричні властивості синтезованих сполук розраховували на основі експериментальних імпедансних спектрів, отриманих

на спектрометрі AutoLab PGSTAT 12 FRA-2 в діапазоні частот 0,01 Гц – 100 кГц і температур 293 – 773 К. Температурні зйомки проводились з ізотермічною витримкою через кожні 25°C.

### II. Результати експерименту та їх обговорення

Стрибковий механізм електропровідності у феритах головним чином реалізується шляхом перескоку електрона між іонами того самого елемента, що може перебувати більш ніж в одному валентному стані, розподіленими випадковим чином у кристалографічно-еквівалентних позиціях ґратки [1, 3].

Оскільки відстань між двома металічними іонами у (B) позиції феритового матеріалу менша, ніж відстань між двома металічними іонами в (B) і (A) позиціях, перескок між (B) і (A) має значно меншу імовірність ніж для (B) – (B). Перескоку між A і A позиціями не існує, оскільки в A позиції є тільки іони  $\text{Fe}^{3+}$  і жодного  $\text{Fe}^{2+}$ , які формуються переважно тільки в B – позиціях шпінельного оксиду [34, 35].

В цілому провідність, що є суперпозицією перескокового і активаційного механізмів, може бути представлено у вигляді співвідношення [3, 7].

$$\sigma = \sigma_{sc}(T) + \sigma(\omega, T)$$

Перший член – це незалежне від частоти значення провідності на постійному струмі, викликане активаційним механізмом. Другий доданок – провідність, яка залежить від перескоку електронів по октаедричних позиціях.

Свідченням реалізації активаційного механізму електропровідності є наявність прямолінійної ділянки на температурній залежності питомої електропровідності, представленої в координатах  $\ln(\sigma \cdot T^n)$ . Активаційна електропровідність описується рівнянням:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot e^{-\frac{\Delta E}{kT}}$$

$\Delta E$  – енергія активації процесу електропровідності в еВ,  $k$  – стала Больцмана,  $\sigma_0$  – значення електропровідності при  $T = 0$  (апроксимоване значення).

Для визначення середніх енергій активації на краях прямолінійної ділянки температурної залежності електропровідності ставлять точки, з яких проводять нормалі до осей координат, тоді енергія активації визначається як:

$$\Delta E = \frac{k(T_1 T_2)}{T_1 - T_2} \ln \frac{\sigma_1 T_1^n}{\sigma_2 T_2^n}$$

Температурні імпедансні спектри в координатах  $\rho'' = f(\rho')$  приведені на рис. 1.

Із збільшенням температури опір зразків зменшується, про що свідчить зменшення розмірів дуги годографа.

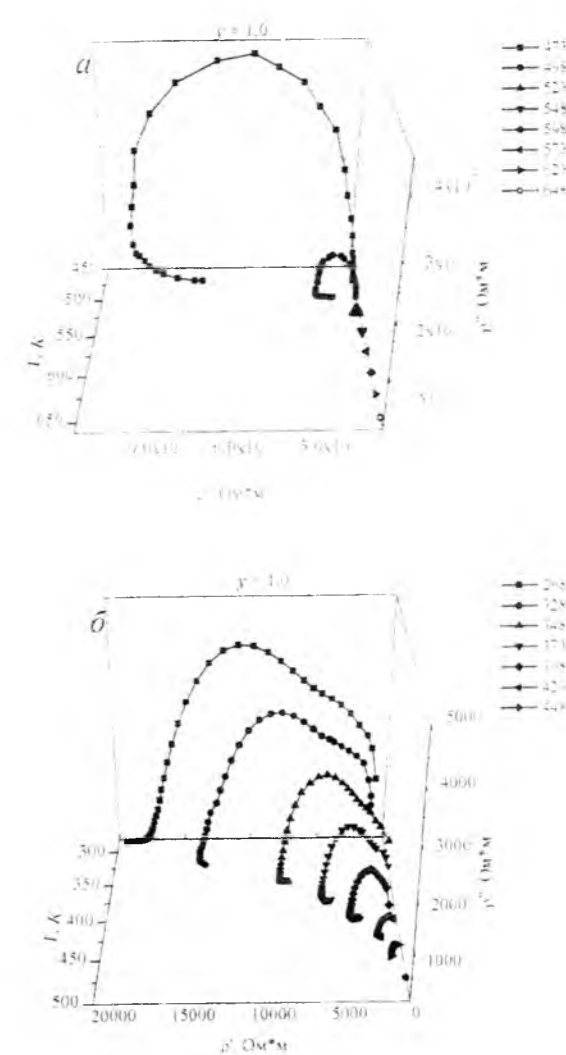


Рис. 1. Діаграми Найквіста для досліджуваних зразків при  $y = 1,0$ : а - Серія №1, б - Серія №2.

Для побудови кривих Арреніуса (залежність провідності від оберненої температури) необхідно було визначити значення провідності  $\sigma_{sc}$  (провідність на постійному струмі) при різних температурах, що здійснювалося шляхом апроксимації частотної залежності дійсної частини провідності (рис. 2) за релаксаційною формулою Дебая [8]

$$\sigma(\omega) = \sigma_{sc} + A\omega^n$$

Залежності Арреніуса для систем зразків Серії №1 і Серії №2 (рис. 3) вказують на домінування різних механізмів провідності в певних температурних діапазонах.

Так, для системи зразків Серії №2 (рис. 3.б) всі криві Арреніуса характеризуються зміною нахилу апроксимуючої прямої при температурах  $T_k \approx 360$  К. При  $T > T_k$  переважаючим є активаційний механізм провідності, а при  $T < T_k$  – стрибковий.

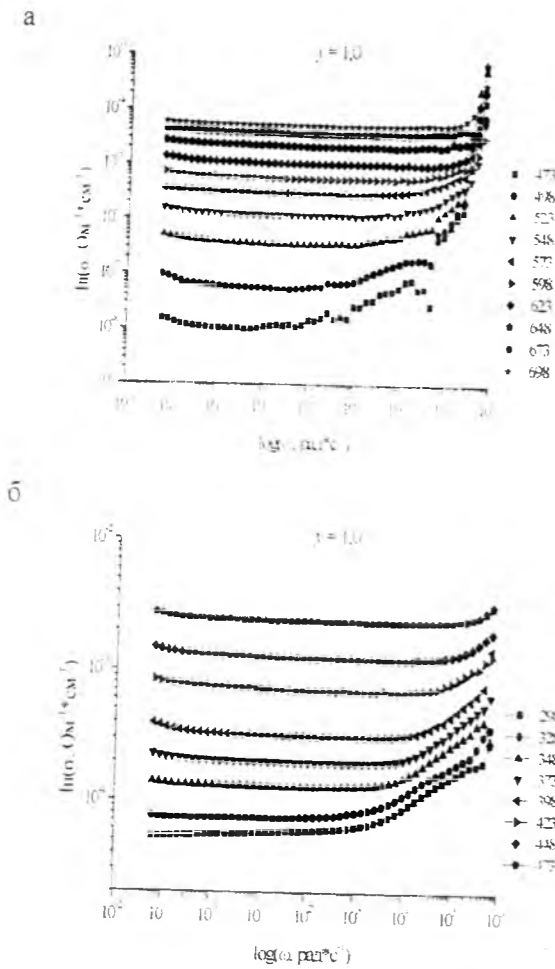


Рис. 2. Частотні залежності дійсної частини провідності отримані при різних температурах: а - Серія №1, б - Серія №2.

Зі збільшенням вмісту алюмінію в системах значення температури зміни механізму провідності зміщується в бік вищих температур.

Енергії активації провідності, розраховані з температурних залежностей  $\sigma(T)$ , наведено в табл. 1.

Таблиця 1  
Залежність середніх значень енергії активації провідності  $\Delta E$  від вмісту алюмінію  $y$  (Серія №2)

$y$	0.1	0.3	0.6	0.8	1.0
$\Delta E_1$ , eV	0.14	0.33	0.30	0.33	0.43
$\Delta E_2$ , eV	0.09	0.14	0.09	0.13	0.12

Для визначення параметрів, що характеризують стрибковий механізм провідності застосовувалася теорія Мотта. Залежність провідності від температури в координатах Мотта ( $\ln \sigma T^{-1/4} \left( T^{-1/4} \right)$ ) також добре апроксимується прямою рис. 4. В цьому випадку для визначення провідності можна скористатись виразом [9]:

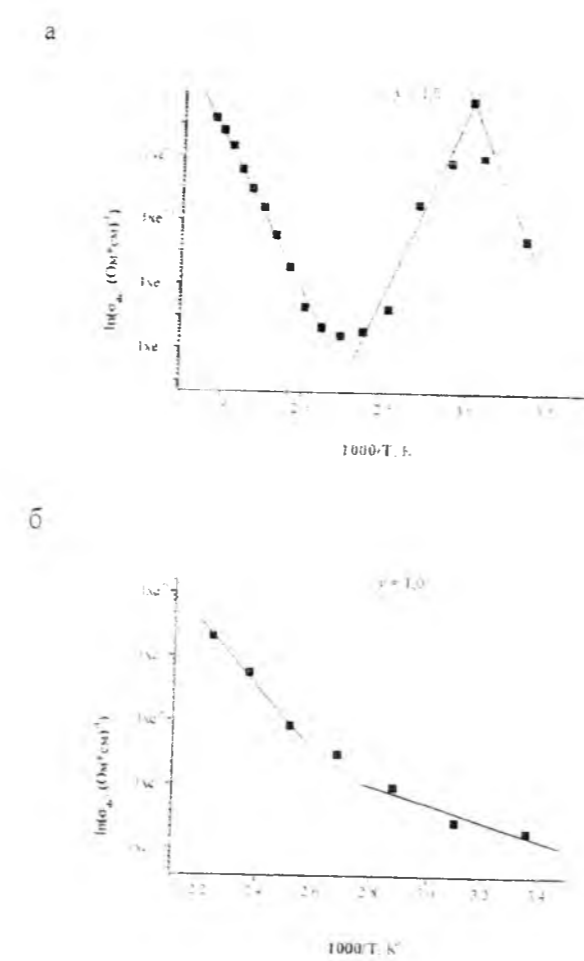


Рис. 3. Криві Арреніуса для систем зразків  $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5-y}\text{Al}_y\text{O}_4$ : а - Серія №1, б - Серія №2.

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{T^2} \exp \left[ - \left( \frac{T_0}{T} \right)^4 \right]$$

Параметр  $T_0$  визначається за формулою

$$T_0 = \frac{18 \left( \frac{1}{a} \right)^{1/4}}{kN(E_F)}$$

$\sigma_0$  – провідність матеріалу при  $T \rightarrow \infty$  і знаходиться з виразу

$$\sigma_0 = e^2 a v_{in} N(E_F)$$

де  $e$  – заряд електрона,  $a$  – радіус локалізації носія заряду,  $v_{in}$  – частота коливань ґратки,  $N(E_F)$  – густина станів поблизу рівня Фермі.

Для визначення параметру  $\sigma_0$  (і  $T_0$ ) використовується екстраполяція лінійної функції  $\ln \sigma T^{-1/4} \left( T^{-1/4} \right)$  до точки перетину, що відповідає значенню  $T_0$  (див. рис. 4).

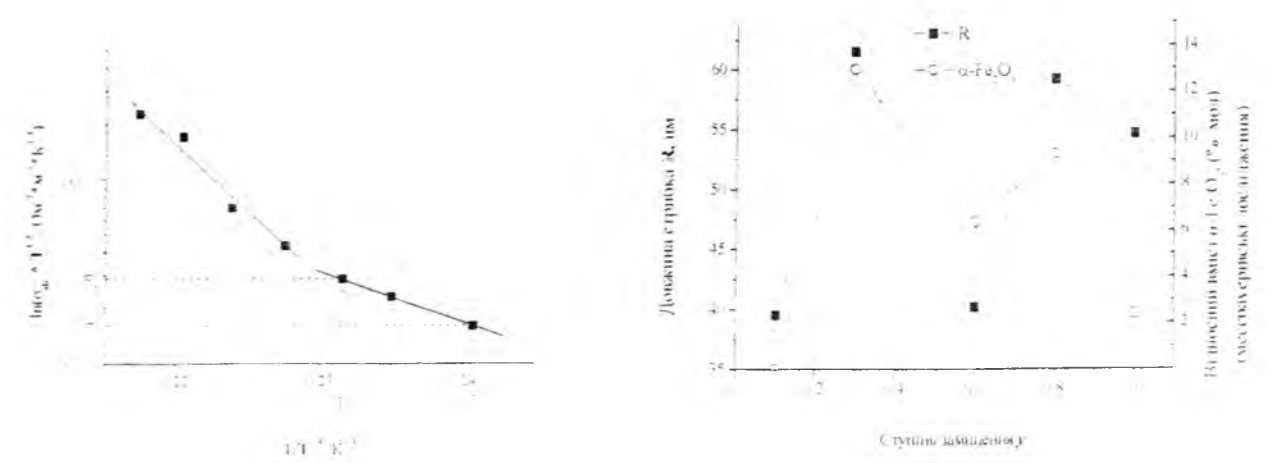


Рис. 4. Температурна залежність провідності в координатах Мотта для зразка  $y = 0.6$  Серії №2.

Виконання даної залежності в інтервалі температур  $T=295-350$  К свідчить про те, що перенесення заряду в досліджуваних системах здійснюється шляхом стрибкової провідності електронів із змінною довжиною стрибка по локалізованих станах, що лежать у вузькій смужі енергій поблизу рівня Фермі. У феритах-шпінелях такі стани створюються наявністю у еквівалентних кристалографічних позиціях ґратки однойменних іонів з валентністю, що відрізняється на одиницю [8] (в даному випадку це іони  $\text{Fe}^{2+}$  і  $\text{Fe}^{3+}$ ). Відповідні валентні стани [10] мігрують по кристалу, і при достатньо високій концентрації іонів із змінною валентністю електропровідність має високе значення і характеризується низькою енергією активації.

В рамках моделі стрибкового механізму середня довжина стрибка носія заряду для даної температури знаходиться з виразу [4]:

$$R = \frac{3}{8} a \left( \frac{T_0}{T} \right)^{1/4}$$

З рівняння (4.13) видно, що з пониженням температури величина параметра  $R$  збільшується. При цьому відбувається [10] швидке спустошення локальних станів у забороненій зоні і помітну роль в процесі електропровідності починають відігравати перескоки носіїв по окремих домішкових рівнях без активації в зону провідності. В результаті зростає імовірність стрибків носіїв заряду на просторово більш віддалені, але енергетично більш близькі центри локалізації (іони  $\text{Fe}^{2+}$  і  $\text{Fe}^{3+}$ ), що є причиною зменшення енергії активації стрибка. Однак у випадку багатофазних систем, залежність енергії активації стрибкового механізму провідності, як і довжина стрибка від ступеня заміщення носить немонотонний характер. Спостерігається кореляція (рис. 5) між цими параметрами і вмістом фази  $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ .

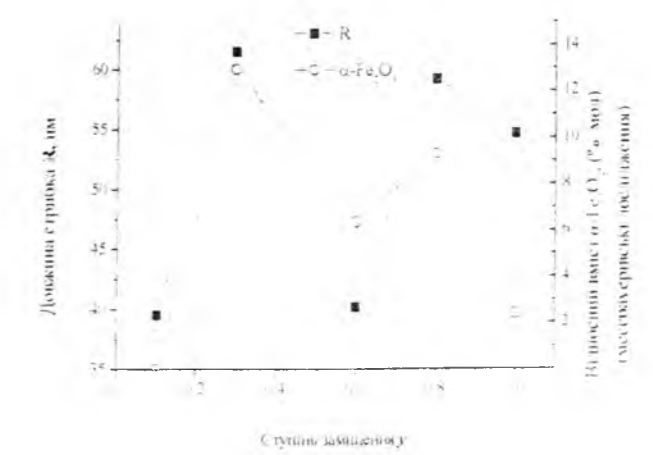


Рис. 5. Залежність довжини стрибка електрона та відносного вмісту фази  $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$  від параметра  $y$  для зразків Серії №2

Значення параметрів, що характеризують процес стрибкового перенесення заряду в синтезованих системах та відносний вміст фази  $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$  в матеріалі наведено в табл. 2.

Таблиця 2  
Параметри стрибкового перенесення заряду та значення відносного вмісту фази  $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$  в залежності від параметра  $y$  для зразків Серії №2.

$y$	$\Delta E$ , eV	Довжина стрибка R, нм		Відносний вміст фази $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ , мол. %
		298 К	348 К	
0.1	0.09	39	38	0
0.3	0.14	61	59	12.9
0.6	0.09	40	39	6.4
0.8	0.13	59	57	9.3
1.0	0.12	55	53	2.4

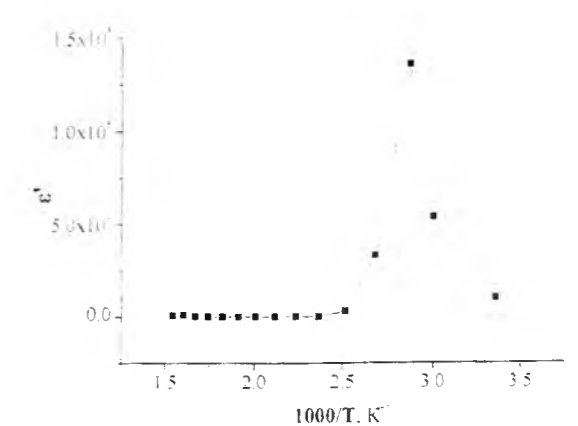


Рис. 6. Температурна залежність дійсної частини діелектричної проникності  $\epsilon'$  для зразка  $y = 0.6$  Серії №1.



Для зразків Серії №1 на кривих Арреніуса спостерігається ділянка апроксимуючої кривої з додатнім нахилом до осі температур (рис. 3, б), подібної до металічної, що вказує на існування в температурному діапазоні (350-400 К) сегнетоелектричних властивостей, які підтверджені температурними залежностями дійсної частини діелектричної проникності (рис. 6), з яскраво вираженим піком при температурі переходу до сегнетоелектричного стану.

Для зразка з  $y = 0.6$  Серії №1 температурна область існування сегнетоелектричного стану обмежується двома точками фазового переходу. Додатній нахил залежності кривих Арреніуса зразків Серії №1 ( $y = 0.6; 0.8; 1.0$ ) в області температур, що відповідають сегнетоелектричному стану, пояснюється залишковою поляризацією мікрообластей під дією зовнішнього поля. Оскільки в структурному відношенні зразки із вмістом Al ( $y = 0.6; 0.8; 1.0$ ) мають області розшарування, то в певній локальній області відрізняються і температури фазового переходу.

## Висновки

Температурні залежності провідності показали існування в синтезованих кераміках  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3$  двох механізмів електронної провідності. В околі температур 295-350 К домінує стрибковий механізм, енергія активації якого лежить в межах 0,10-0,1 еВ, а при  $T = 350-475$  К активаційний,  $\Delta E \sim 0.35$  еВ. Причому для зразків Серії №2 зі збільшенням вмісту алюмінію температура зміни механізму провідності зміщується в бік вищих температур за рахунок зростання ширини забороненої зони.

Для зразків Серії №1 на температурних залежностях провідності виявлено подібну до металічної провідність, що вказує на існування в температурному діапазоні 350-400 К сегнетоелектричних властивостей, підтверджених результатами температурної залежності дійсної частини діелектричної проникності з яскраво вираженим піком при температурі ( $T \sim 360$  К) переходу до сегнетоелектричного стану.

**Депутат Я.Б.** – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри загальної та прикладної фізики

B.J. Deputat

## Temperature Dependences Conductivity of Ceramics with Composition $\text{Li}_2\text{O} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ from the Content of Aluminium

The Ivano-Frankivsk National Technical University of Oil and Gas, 15 Karpatska St., Ivano-Frankivsk, 76019, Ukraine  
e-mail: [bdeputat@gmail.com](mailto:bdeputat@gmail.com)

The method of impedance spectroscopy was used for research temperature dependences of electrophysical properties ceramic with composition  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3$ . It is shown that in general with increasing temperature conductivity increases, however, the Arrhenius curves for systems designs, depending on the method of synthesis, show the dominance of different mechanisms of conduction in some areas temperatures. In addition, with increasing content of aluminum in engines activation energy at which the change in the mechanism of conductivity shifts to higher temperatures. For samples slowly cooled with the oven was detected existence in the temperature range (350-400 K) ferroelectric properties, which are confirmed by temperature dependencies of the real part of the dielectric constant.

**Keywords:** impedance spectroscopy, spinel, activation energy, Arrhenius curves, the method of Mott.

- [1] Abdullah Dar M. Synthesis and characterization of nano-sized pure and Al-doped lithium ferrite having high value of dielectric constant / M. Abdullah Dar, Khalid Mujasam Batoo, Vivek Verma, W.A. Siddiqui, R.K. Kotnala // J. Alloys and Compounds. – 2010. – Vol. 493. – P. 553-560.
- [2] Остафійчук Б.К. Провідні та діелектричні властивості Mg-заміщених літій-залізних шпінелем / Б.К. Остафійчук, І.М. Гасюк, Л.С. Кайкан, Б.Я. Депутат // Фізика і хімія твердого тіла. – 2007. – Т.8, №3. – С. 471-476.
- [3] Abdullah M.H., Yusoff A.N. Complex impedance and dielectric properties of an Mg-Zn ferrite / M.H. Abdullah, A.N. Yusoff // J. Alloys and Compounds. - 1996. – Vol. 233. – P. 129-135.
- [4] Остафійчук Б.К. Розвпорядкування структури твердих розчинів літій-залізної та літій-алюмінієвої шпінелі / Б.К. Остафійчук, І.М. Гасюк, В.В. Мокляк, Б.Я. Депутат, І.П. Яремій // Металлофізика и новейшие технологии. – 2010. – Т.32, №2. – С. 209-224.
- [5] М.П. Мазур Імпедансний метод дослідження впливу технологічних умов одержання на питому провідність алюміній-заміщеної літій-залізної шпінелі / М.П. Мазур, І.М. Гасюк, Б.Я. Депутат, Л.С. Кайкан, В.В. Угорчук / Методи та прилади контролю якості. - м. Івано-Франківськ: ІФНТУНГ, 2011. - №27. – С.86-91
- [6] І.М. Гасюк Вплив заміщення іонами алюмінію та режимів термообробки на діелектричні властивості керамік складу  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3$  / І.М. Гасюк, М.П. Мазур, Б.Я. Депутат, Л.С. Кайкан, В.В. Угорчук // Фізика і хімія твердого тіла. - м. Івано-Франківськ: Прикарпатський національний університет ім. Василя Стефаника, 2011. - Т.12. - №4. - С. 894-899
- [7] Rahman Samy A. Temperature, Frequency and Composition Dependence of Dielectric Properties of Nb Substituted Li-ferrites / Samy A. Rahman // Egypt. J. Solids. – 2006. – Vol. 29, № 1. – P. 131-140.
- [8] Mansour S.F. Frequency and Composition Dependence on the Dielectric Properties for Mg-Zn Ferrite / S.F. Mansour // Egypt. J. Solids. – 2005. – Vol. 28, № 2. – P. 263-273.
- [9] Малышев А.В. Температурные зависимости диэлектрических свойств литий-титановой ферритовой керамики / А.В. Малышев, В.В. Пешев, А.М. Прилулов // Физика твердого тела. – 2004. – Т. 26, вып. 1. – С. 185-188.
- [10] Шкловский Б.И., Эфрос А.Л. Электронные свойства легированных полупроводников / Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос. – М.: Наука. – 1979. – 256 с.

В.В. Лопушанський

## Утворення і відпал радіаційних дефектів у опроміненому високоенергетичними електронами свинцевосилікатному склі

Інститут електронної фізики НАН України, вул. Університетська, 21, Ужгород, 88017,  
e-mail: lvx702@gmail.com

Досліджено спектри оптичного поглинання і комбінаційного розсіювання світла свинцевосилікатного скла, опроміненого електронами енергією від 5 до 10 МеВ. У спектрах комбінаційного розсіювання радіаційно індукованих змін не спостерігається. Зі спектрів поглинання випливає, що опромінення високоенергетичними електронами веде до утворення таких самих центрів забарвлення, як і опромінення рентгенівським та гамма-випромінюванням. Обговорюється відновлення оптичних характеристик опроміненого електронами свинцевосилікатного скла при термічному відпалі та довготривалому зберіганні при кімнатній температурі.

**Ключові слова:** Опромінення, свинцевосилікатне скло, оптичне поглинання, радіаційні дефекти, відпал.

Стаття постулила до редакції 22.11.2013; прийнята до друку 15.12.2013

### Вступ

Індуковані опроміненням зміни в оптичних спектрах склоподібних матеріалів здебільшого пов'язані з утворенням і трансформацією електронних і діркових центрів забарвлення, які виникають у склі внаслідок його взаємодії з високоенергетичним випромінюванням [1–3]. Широке застосування приладів з оптичними склами в умовах дії випромінювання ставить підвищені вимоги до їх радіаційної стійкості, що зумовлює необхідність дослідження впливу опромінення на оптичні параметри стекл, насамперед на коефіцієнт поглинання, і вивчення структури та механізмів утворення центрів забарвлення.

Радіаційно індуковані центри у склі переважно пов'язують з немістковими атомами кисню [4–7]. Для найбільш детально вивченого аморфного  $\text{SiO}_2$  ці центри ідентифіковано й досліджено – окремий немістковий атом кисню (дірковий центр) [8],  $E'$ -центр (вакансія кисню, тобто атом кремнію, зв'язаний тільки з трьома атомами кисню в сітці скла) [4, 9, 10], пероксид-радикал  $\text{O}_2^-$ , зв'язаний з атомом Si у сітці скла [11]. У склах з більш складною хімічною будовою відомі різноманітні радіаційно індуквані центри [2, 12–15], що обумовлюють появу додаткових смуг у спектрах поглинання опромінених зразків скла. Зокрема, вплив високоенергетичного опромінення на оптичні характеристики досить детально досліджено для лужносилікатних і боросилікатних стекл [6, 12–17]. Водночас для свинцевмісних стекл, що

характеризуються більш високими значеннями показника заломлення, таких досліджень менше, здебільшого їх виконано для свинцевоборатних [18] та свинцевоборосилікатних [14] систем. Для свинцевосилікатних стекл відомі дослідження змін оптичних характеристик під впливом рентгенівського, гамма- та ультрафіолетового випромінювання [13, 19, 20], а також процесів двофотонного поглинання [21, 22]. Водночас дослідження радіаційних ефектів у даних матеріалах під дією електронів високих енергій вкрай обмежені [23]. Тому метою даної роботи було вивчення впливу опромінення електронами з енергією від 5 до 10 МеВ на свинцевосилікатне скло та трансформації утворених дефектів при термічному відпалі, а також при тривалому зберіганні при кімнатній температурі.

### 1. Експеримент

Нами досліджено вплив електронів енергією 5, 8 і 10 МеВ на спектри оптичного поглинання промислового свинцевосилікатного скла Ф-1 (74,1 мол.%  $\text{SiO}_2$ , 19,2 мол.%  $\text{PbO}$ , 6,4 мол.%  $\text{K}_2\text{O}$ , 0,3 мол.%  $\text{As}_2\text{O}_3$ ) та їх подальшу трансформацію внаслідок термічного відпалу і тривалого зберігання при кімнатній температурі. Опромінення здійснювалося на мікротроні Інституту електронної фізики НАН України (Ужгород) пучком електронів густиною потоку  $6.3 \cdot 10^8 - 7.2 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$  в інтервалі температур 223 – 293 К. Щоб уникнути перегрівання,

у процесі опромінення зразки охолоджувалися потоком пари рідкого азоту, температура при цьому контролювалася мідь-константановою термпарою. Використання спеціального пристрою дозволило здійснювати низькотемпературне опромінення і транспортування зразків без підвищення їх температури з зони опромінення в криостатну систему УТРЕКС для проведення вимірювань.

Вимірювання спектрів оптичного пропускання скла проводилося на монохроматорі МДР-23 за стандартною методикою в інтервалі 300–800 нм. Вимірювання спектрів комбінаційного розсіювання (КР) світла виконано на спектрометрі ДФС-24 при збудженні  $\text{Ar}^+$  лазером з довжиною хвилі 514,5 нм. Спектральна ширина щілини не перевищувала 5 см<sup>-1</sup>. Усі вимірювання проводилися при кімнатній температурі.

Для частини опромінених електронами зразків було проведено ізохронний відпал протягом 20 хв в інтервалі температур 350 – 800 К. Інші зразки було залишено для довготривалого зберігання при кімнатній температурі з проведенням контрольних вимірів спектрів поглинання через 1, 2, 5 і 10 років.

### II. Результати та їх обговорення

Спектр КР вихідного зразка свинцевосилікатного скла Ф-1 показано на рис. 1. Як видно, у ньому спостерігаються характерні для неупорядкованих систем, зокрема для стекл, широкі смуги. При цьому для низькочастотної області спектру характерною є наявність інтенсивного крила, обумовленого як бозонівським піком, так і внеском коливань станів, пов'язаних зі зв'язками Pb–O, яким, як відомо [24], притаманний максимум КР поблизу 140 см<sup>-1</sup>. За даними інфрачервоної спектроскопії коливання з участю атомів свинцю, відповідають частотам  $\nu < 400 \text{ см}^{-1}$  [25]. Континуум з широким максимумом, що спостерігається в області 400 – 450 см<sup>-1</sup>, узгоджується з результатами авторів [26], які пов'язують його з делокалізованими коливаннями містків Si–O–Si між тетраедричними структурними групуваннями  $Q^n = [\text{Si}(\text{O}_{1/2})_n(\text{O}_{4-n})^{4-n}]$ , де  $\text{O}_{1/2}$

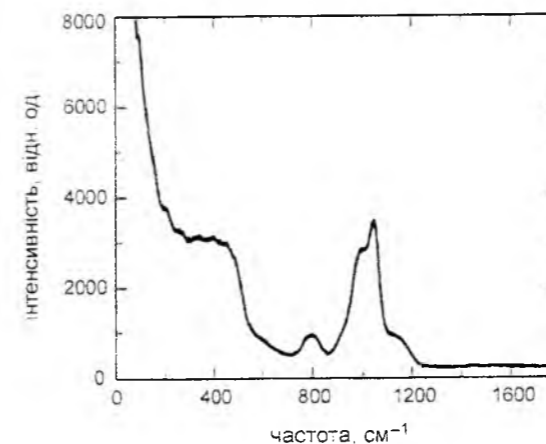


Рис. 1. Спектр КР свинцевосилікатного скла Ф-1 при кімнатній температурі.

позначає містковий атом кисню між двома атомами кремнію, а  $\text{O}$  – немістковий атом кисню. Зауважимо, що даний спектральний інтервал прояву цього континууму розсіювання відповідає складам з відносно невеликим вмістом свинцю, а при його зростанні відбувається його зміщення у бік вищих частот [26].

Відносно малоінтенсивний максимум у спектрі КР поблизу 800 см<sup>-1</sup> (див. рис. 1) спостерігається лише для складів з відносно незначним вмістом свинцю [26] (відомо, що близько 20% – це мінімальна молярна частка оксиду свинцю у свинцевосилікатних склах, оскільки при подальшому її зменшенні відбувається фазове розшарування [27]). Тому є підстави пов'язати дану смугу з коливаннями атомів кремнію і кисню. Слабка смуга в даній області частот проявляється і у спектрах інфрачервоного поглинання свинцевосилікатного скла з переважним вмістом діоксиду кремнію [26].

Відомо, що спектральне положення інтенсивних смуг КР в області поблизу залежить від хімічного складу свинцевосилікатного скла – зростання вмісту оксиду свинцю супроводжується помітним зниженням частот відповідних спектральних максимумів [24, 26]. Частоти смуг, які спостерігаються у виміряних нами спектрах (986 і 1043 см<sup>-1</sup>), узгоджуються з тенденцією, описаною авторами для складів з більш високим вмістом свинцю [24, 26]. Розсіювання в даному інтервалі частот пов'язують із симетричними валентними коливаннями силікатних тетраедрів  $Q^n$  з різним ступенем полімеризації [26]. Зокрема, вважається, що частота цих максимумів зменшується при зростанні числа немісткових атомів кисню [28]. Зазначимо, що для силікатного скла іншого хімічного складу ( $\text{SiO}_2$ – $\text{Na}_2\text{O}$ – $\text{CaO}$ – $\text{Al}_2\text{O}_3$ – $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) автори [29] спостерігали трансформацію деяких смуг у даній області спектру КР під дією опромінення електронами, яка пов'язується ними, зокрема, з утворенням тричленних силікатних кілець та зменшенням середнього кута зв'язків Si–O–Si.

Однак проведені нами вимірювання спектрів КР опроміненого скла Ф-1 не виявили помітних відмінностей у спектральному положенні та інтенсивності спостережуваних максимумів. Незначні відмінності у співвідношенні інтенсивностей окремих максимумів, на нашу думку, скоріше пов'язані з флуктуаціями інтенсивності потужності збудження КР у процесі вимірювання, і тому в нашому випадку не можуть служити переконливим доказом наявності радіаційно індукованих змін у спектрах КР. Можливо, у майбутньому цей фактор вдасться усунути шляхом використання спектрометрів з CCD-камерами, що дають змогу за рахунок одночасної багатоканальної реєстрації сигналу в широкому спектральному діапазоні уникнути часової розгортки спектру.

Значно більш помітних змін під дією опромінення високоенергетичними електронами слід було очікувати у спектрах оптичного поглинання свинцевосилікатного скла. Як видно з рис. 1, у спектрі неопроміненого зразка край оптичного

поглинання скла описується модифікованим т. зв. "склоподібним" правилом Урбаха [30]. Детальний розгляд краю поглинання в склах системи  $PbO-SiO_2$  для широкого інтервалу компонентних складів проведено у [31], де визначено ряд його параметрів. Виконані нами вимірювання показали, що спектральний хід і енергетичне положення краю поглинання досліджуваного свинцевосилікатного скла загалом узгоджуються з даними [31, 32]. При цьому визначене нами зі спектрів значення енергетичної ширини урбахівського краю поглинання  $w = 0.08$  eV [23] дещо нижче за величину, наведену в [31] для близького за складом скла  $0.8SiO_2-0.2PbO$  (0,12 eV). Даний параметр кількісно характеризує домінуючий статичний безпорядок у структурі досліджуваного скла і відображає протяжність зонних хвостів густини електронних станів. Вірогідно, деяка розбіжність наших результатів з даними [31] пояснюється наявністю помітної кількості модифікаторів – оксидів калію та мш'яку.

Як показали проведені дослідження, опромінення свинцевосилікатного скла електронами різних енергій веде до якісно однакових змін – появи додаткового поглинання у прикордонній області та в області прозорості, що загалом якісно узгоджується з результатами вивчення впливу на ці матеріали ультрафіолетового, рентгенівського та гамма-випромінювання [12, 19, 32]. Як видно з рисунку, при збільшенні потоку високоенергетичних електронів  $\Phi$  від  $10^{11}$  до  $10^{14}$   $cm^{-2}$  при кімнатній температурі на фоні безструктурного поглинання проявляються смуги селективного поглинання, найбільш низькоенергетична з яких спостерігається при 1,7 eV. Водночас зазначимо, що коректне виділення більш високоенергетичних смуг поглинання та визначення їх параметрів сильно ускладнюється наявністю радіаційних хвостів густини електронних станів, чий внесок у спектр додаткового поглинання також зростає зі збільшенням  $\Phi$ .

Відомо, що у спектрах поглинання опроміненого рентгенівським та гамма-випромінюванням свинцевосилікатного скла виділяються пов'язані з

радіаційними центрами забарвлення смуги з максимумами при 1,7, 2,3 та 3,3 eV [12, 19], причому зростання їх інтенсивності при збільшенні вмісту оксиду свинцю в склі пов'язується зі спектром молекулярної орбіталі  $Pb\ 6s$  в енергетичній щільності фрагмента  $[Si_4O_4PbO_2Si_2]^{+14}$  зі зростанням числа немісткових атомів кисню в околі іонів  $Pb^{2+}$ , і можливою локалізацією електронів на цих молекулярних орбіталях [19].

Логічно припустити, що при опроміненні високоенергетичними електронами у свинцевосилікатному склі утворюються ті ж самі типи радіаційних центрів забарвлення, що й при опроміненні гамма-, рентгенівським та ультрафіолетовим випромінюванням [12, 19], як це має місце в лужносилікатних склах [16], тому можна моделювати експериментально отримані зміни у спектрах поглинання свинцевосилікатного скла внаслідок опромінення електронами з урахуванням відомих значень параметрів смуг поглинання радіаційних дефектів [23]. Тому для зразків, опроміненних потоками електронів  $\Phi \geq 10^{13}$   $cm^{-2}$  з енергіями 5, 8 та 10 MeV, нами проведено апроксимацію експериментальних спектрів індукованого опроміненням додаткового поглинання суперпозицією експоненціальної кривої (хвосту густини електронних станів) та лоренцових контурів (відомі смуги, пов'язані з радіаційними дефектами). Проведені розрахунки показали, що всі експериментальні спектри добре описуються суперпозицією таких контурів, при цьому в усіх випадках енергетичні положення радіаційно індукованих високоенергетичних смуг становлять  $2.5 \pm 0.1$  і  $2.9 \pm 0.1$  eV [23], що відповідно на  $-0.2$  і  $-0.4$  eV відрізняється від літературних даних [12, 19]. Така розбіжність наших результатів з даними інших авторів може бути пояснена як відмінностями у процедурі апроксимації експериментальних спектрів, так і тим, що типи центрів забарвлення, які утворюються в свинцевосилікатному склі при бомбардуванні високоенергетичними електронами, відрізняються від утворених при опроміненні більш низькоенергетичними УФ та  $\gamma$ -променями. Однак, на

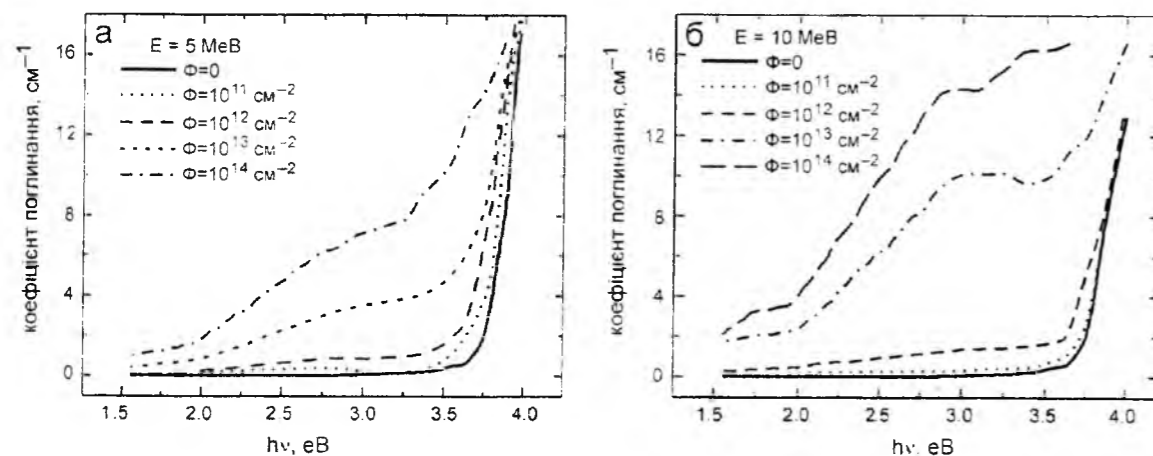


Рис. 2. Спектри оптичного поглинання свинцевосилікатного скла  $\Phi-1$ , опроміненого при 293 К різними потоками електронів з енергією 5 MeV (а) і 10 MeV (б).

нашу думку, останнє припущення є маловірогідним, оскільки при даній концентрації компонентів скла основою його структурної сітки є діоксид кремнію, а проведені дослідження опроміненого електронами склоподібного  $SiO_2$  [1, 12] та лужносилікатних стекел на його основі [16] показали, що в цих матеріалах під дією опромінення різного типу утворюються однакові типи центрів. До того ж, енергетичне положення смуги поглинання з максимумом при 1,7 eV, яку ми спостерігали в опроміненому електронами свинцевосилікатному склі при  $\Phi = 10^{14}$   $cm^{-2}$ , збігається з даними [12, 19]. Зазначимо також, що авторами [13] при дослідженні нестационарного поглинання свинцевосилікатного скла аналогічного складу при опроміненні УФ-імпульсами виявлено смуги поглинання з максимумами 2,7 та 2,9 eV.

З рис. 2 видно, що при однаковій величині потоку електронів  $\Phi$  зі зростанням енергії електронів  $E$  від 5 до 10 MeV радіаційний приріст коефіцієнта поглинання в усьому досліджуваному спектральному інтервалі збільшується приблизно вдвічі. Зазначимо, що зростання додаткового поглинання спостерігається і при пониженні температури

опромінення до 223 К [23], при цьому загальний вигляд спектру поглинання такий самий, як і для зразків, опроміненних при кімнатній температурі, однак абсолютна величина радіаційно індукованого приросту поглинання помітно вища в усьому досліджуваному спектральному діапазоні, що дає підстави зробити висновок, що при 223 К у свинцевосилікатному склі утворюються ті ж самі типи центрів забарвлення, що й при кімнатній температурі, однак в останньому випадку частина їх відпалюється вже при опроміненні.

Вивчення ізохронного відпалу коефіцієнта пропускання після низькотемпературного опромінення показало, що пропускання відновлюється поступово, в усьому температурному інтервалі 223 – 293 К. Дослідження ізохронного відпалу оптичного пропускання зразків, опроміненних при кімнатній температурі потоком  $\Phi = 10^{14}$   $cm^{-2}$  електронів з енергією 5 MeV, було проведено в інтервалі температур 350 – 800 К. Як видно з рис. 3.а, при відпалі величина наведеного опроміненням додаткового поглинання зменшується. У ролі параметра, що характеризує частку невідпалених радіаційних дефектів, було використано величину

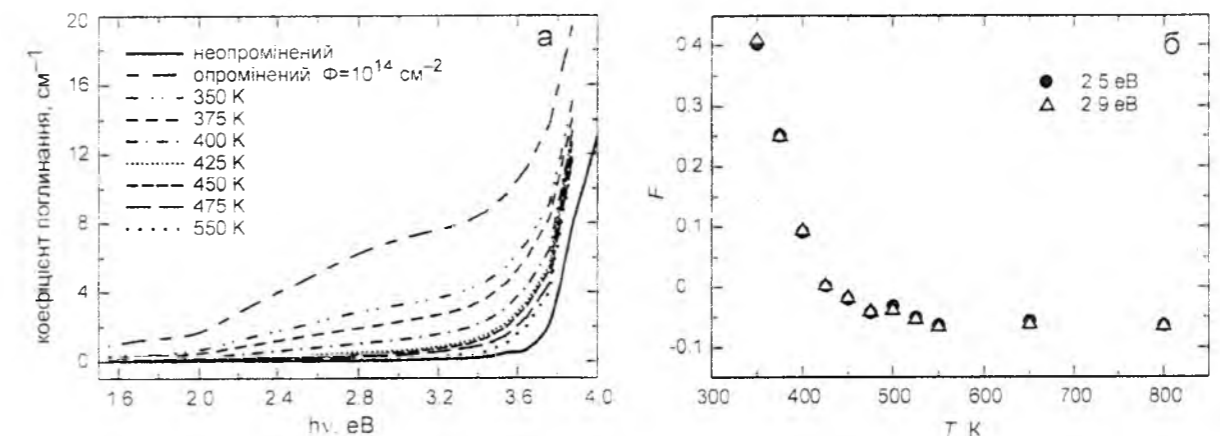


Рис. 3. Вплив ізохронного відпалу на спектри поглинання свинцевосилікатного скла  $\Phi-1$ , опроміненого при 293 К потоком  $\Phi = 10^{14}$   $cm^{-2}$  електронів з енергією  $E = 5$  MeV (а) та залежність частки невідпалених дефектів, відповідальних за поглинання світла з енергією 2,5 і 2,9 eV, від температури відпалу.

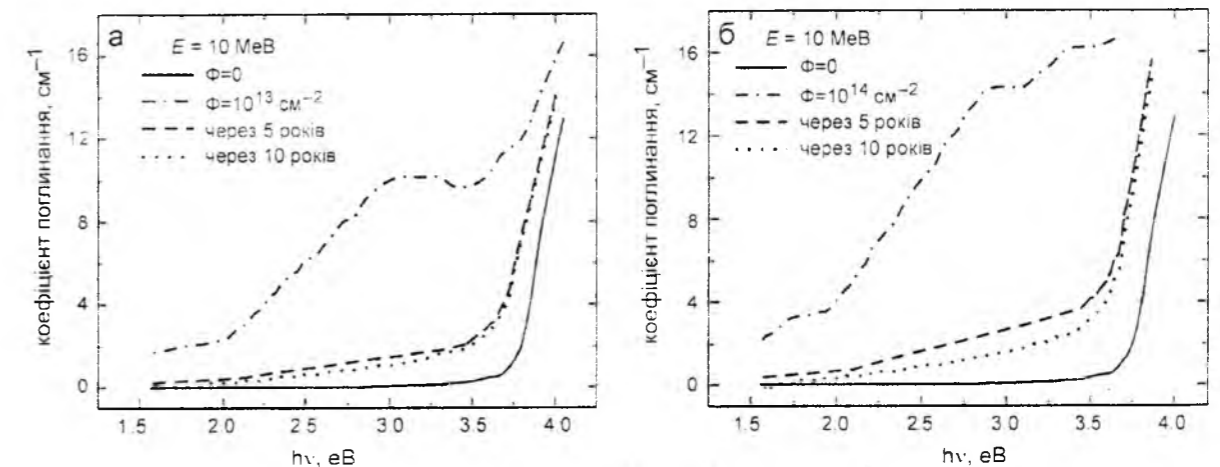


Рис. 4. Вплив довготривалого зберігання при кімнатній температурі на спектри поглинання свинцевосилікатного скла  $\Phi-1$ , опроміненого при 293 К потоками електронів  $10^{13}$   $cm^{-2}$  (а) і  $10^{14}$   $cm^{-2}$  (б) з енергією  $E = 10$  MeV.

$F = (\alpha_T - \alpha_0) / (\alpha_{\phi} - \alpha_0)$ , де  $\alpha_0$ ,  $\alpha_{\phi}$  і  $\alpha_T$  – відповідно значення коефіцієнта поглинання вихідного (неопроміненого), опроміненого потоком електронів  $\Phi = 10^{14}$  см<sup>-2</sup> та відпаленого при температурі  $T$  скла. Відповідні залежності частки невідпалених дефектів, пов'язаних з радіаційно індукованими смугами поглинання з максимумами при 2.5 і 2.9 еВ, від температури відпалу, ілюструє рис. 3.б. Як видно, основна частка приросту поглинання відпалюється в інтервалі до 425 К. На відміну від лужносилікатного скла, де процес відпалу виявляє наявність у спектрі радіаційно індукованого поглинання додаткової смуги [16, 33], у свинцевосилікатному склі нових особливостей у спектрі додаткового поглинання в процесі відпалу не спостерігається, що дозволяє зробити висновок про єдину тривалу стадію відпалу 275 – 425 К для обох радіаційно індукованих смуг поглинання (при 2.5 та 2.9 еВ) та хвостів густини станів.

Як видно з рис. 4, довготривале зберігання при кімнатній температурі веде до відновлення вихідних спектрів оптичного поглинання опроміненних електронами зразків свинцевосилікатного скла Ф-1 – подібно до того, як це відбувається при ізохронному відпалі при підвищених температурах. Зазначимо, однак, що повного відновлення вихідного спектру не відбувається навіть після багаторічного зберігання. Зазначимо, що автори [15] повідомляють про повне відновлення оптичних характеристик опроміненого електронами складного безсвинцевого силікатного скла, однак у нашому випадку залишається безструктурний фон додаткового (індукованого опроміненням) поглинання в широкому

спектральному інтервалі.

## Висновки

Проведені дослідження спектрів оптичного поглинання опроміненого високоенергетичними електронами свинцевосилікатного скла показали, що індуковане опроміненням додаткове поглинання є суперпозицією смуг поглинання, що відповідають відомим радіаційним дефектам, та викликаних розупорядкуванням хвостів густини електронних станів. Порівняння параметрів відповідних смуг з літературними даними, аналіз їх дозової та енергетичної поведінки, а також відновлення вихідних спектрів пропускання при ізохронному відпалі дозволили встановити, що при електронному опроміненні у свинцевосилікатному склі утворюються ті ж типи центрів забарвлення, що й при опроміненні більш низькоенергетичним випромінюванням. Індуковані опроміненням зміни у спектрах поглинання відновлюються при ізохронному відпалі в інтервалі температур до 425 К. Водночас широкий безструктурний фон додаткового (індукованого опроміненням) поглинання залишається у спектрах опроміненних зразків навіть після багаторічного зберігання при кімнатній температурі.

Автор вдячний О.В. Гомонною, Ю.М. Ажнюку та І.Г. Мегелі за участь у обговоренні результатів.

- [1] D.L. Griscom, J. Ceram. Soc. Jap. 99(10), 923 (1991).
- [2] V.I. Arbuzov, Fiz. Khim. Stekla 22(3), 228 (1996).
- [3] L.B. Glebov, Proc. SPIE, 4347, 343 (2001).
- [4] H. Imai, H. Hirashima, J. Non-Cryst. Solids 179, 202 (1994).
- [5] N. Jiang, J. Qiu, A. Ellison, J. Silcox, Phys. Rev. B 68(6), 064207 (2003).
- [6] N. Jiang, J. Qiu, A. Ellison, J. Silcox, Phys. Rev. B 68, 064207 (2003).
- [7] A.F. Zatsepin, Fiz. Tverd. Tela 52(6), 1104 (2010).
- [8] M. Stapelbroek, D.L. Griscom, E.J. Friebele, G.H. Siegel, J. Non-Cryst. Solids 32(1-3), 313 (1979).
- [9] D.L. Griscom, Phys. Rev. B 20(5), 1823 (1979).
- [10] T.E. Tsai, D.L. Griscom, E.J. Friebele, Phys. Rev. Lett. 61(4), 444 (1988).
- [11] E.J. Friebele, D.L. Griscom, M. Stapelbroek, R.A. Weeks, Phys. Rev. Lett. 42(20), 1346 (1979).
- [12] S.M. Brekhovskikh, Yu.N. Viktorov, L.N. Landa, Radiation Effects in Glasses (Moscow, 1982).
- [13] A.O. Volchek, A.I. Gusarov, A.I. Zhevlakov, D.O. Leshchenko, Optika i Spektroskopiya 80(3), 439 (1996).
- [14] V.I. Pavlenko, V.I. Onishchuk, Z.V. Pavlenko, K.A. Orekhov, Glass and Ceramics 59(1-2), 11 (2002).
- [15] K.A. Mkhoyan, J. Silcox, A. Ellison, D. Ast. R. Dieckmann, Phys. Rev. Lett. 96(20), 205506 (2006).
- [16] A.V. Gomonnai, Yu.M. Azhniuk, D.B. Goyer, I.G. Megela, V.V. Lopushansky, J. Optoelectron. Advanced Mater. 3(1), 37 (2001).
- [17] A. Gusarov, D. Doyle, L. Glebov, F. Berghmans, Proc. SPIE 5897, 58970I (2005).
- [18] G. Sharma, K.S. Thind, Monika, H. Singh, Manupriya, L. Gerward, Phys. Status Solidi A 204(2), 591 (2007).
- [19] V.A. Gubanov, A.F. Zatsepin, V.S. Kortov, D.L. Novikov, S.P. Freidman, G.D. Cherlov, U.V. Shchapova, J. Non-Cryst. Solids 127, 259 (1991).
- [20] H. Jia, G. Chen, W. Wang, J. Non-Cryst. Solids 347, 220 (2004).
- [21] L.B. Glebov, Proc. SPIE 4347, 343 (2001).
- [22] K. Tanaka, N. Yamada, M. Oto, Appl. Phys. Lett. 83(15), 3012 (2003).

- [23] Yu.M. Azhniuk, A.V. Gomonnai, D.B. Goyer, I.G. Megela, V.V. Lopushansky, Fizika A (Zagreb) 11(1), 51 (2002).
- [24] T. Furukawa, S.A. Brawer, W.B. White, J. Mater. Sci. 13, 268 (1978).
- [25] D. De Sousa Meneses, M. Malki, P. Echegut, J. Non-Cryst. Solids 352, 769 (2006).
- [26] S. Felier, G. Lodden, A. Riley, T. Edwards, J. Croskrey, A. Schuc, D. Liss, D. Stentz, S. Blair, M. Kelley, G. Smith, S. Singleton, M. Affatigato, D. Holland, M.E. Smith, E.I. Kamitsos, C.P.E. Varsamis, E. Ioannou, J. Non-Cryst. Solids 356, 304 (2010).
- [27] N.P. Bansal, R.H. Doremus, Handbook of Glass Properties (Academic, Orlando, 1986).
- [28] E.I. Kamitsos, J.A. Kapoutsis, H. Jain, C.H. Hsieh, J. Non-Cryst. Solids 171, 31 (1994).
- [29] N. Ollier, B. Champagnon, B. Boizot, Y. Guyot, G. Panczer, B. Padlyak, J. Non-Cryst. Solids 323, 200 (2003).
- [30] N. Mott, E.A. Davis, Electron Processes in Non-Crystalline Materials (Clarendon Press, Oxford 1979).
- [31] I.A. Weinstein, A.F. Zatsepin, V.S. Kortov, Yu.V. Shchapova, Fiz. Tverd. Tela 42(2), 224 (2000).
- [32] H. Jia, G. Chen, Z. Hou, L. Liu, W. Wang, M. Affatigato, S. Feller, J. Non-Cryst. Solids 319, 322 (2003).
- [33] L.B. Glebov, V.G. Dokuchayev, M.A. Petrov, G.T. Petrovskii, Fiz. Khim. Stekla 13(4), 576 (1987).

V.V. Lopushansky

## Formation and Annealing of Radiation Defects in High-Energy Electron-Irradiated Lead Silicate Glass

*Institute of Electron Physics, Ukrainian National Academy of Sciences, Universytetska Str. 21, Uzhhorod, 88017, Ukraine*

Optical absorption and Raman scattering spectra of lead silicate glass irradiated by 5- to 10-MeV electrons are studied. No irradiation-induced changes in the Raman spectra are observed. The absorption spectra show the high-energy electron irradiation to result in the formation of colour centres basically similar to those being formed by X-ray and gamma irradiation. Variation of the absorption spectra of the electron-irradiated lead silicate glass under thermal annealing and long-time post-irradiation storage are discussed.

О.Ю. Попов

## Вплив поруватості на кінетику деградації міцності боридів внаслідок гелійового розпухання під дією нейтронного опромінення

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, фізичний факультет, пр. акад. Глушкова, 4,  
03680, Київ, Україна alexey.popov1861@gmail.com

Розроблено теоретичну модель, що дозволяє оцінити кінетику деградації міцності поруватих керамічних матеріалів на основі боридів внаслідок гелійового розпухання під час опромінення нейтронами. Основною причиною радіаційно-стимульованого руйнування боридної кераміки вважалось накопичення трансмутаційного гелію в двовимірних тріщиноподібних дефектах. Показано, що уловлювання атомів гелію округлими нанопорожнинками сприяє розвантаженню мікротріщин та сповільнює деградацію матеріалу в умовах опромінення.

**Ключові слова:** бориди, радіаційна стійкість, міцність, розпухання.

Стаття поступила до редакції 17.09.2013; прийнята до друку 15.12.2013

### Вступ

Борвмісні керамічні матеріали, такі як карбід бору та бориди перехідних металів, використовують як поглиначі нейтронів в ядерних реакторах [1]. Ці матеріали, завдяки своїй стійкості до агресивних середовищ, можуть бути також використані для створення контейнерів під відпрацьоване ядерне паливо [2]. Високі значення коефіцієнтів поглинання боридів пов'язані із великими перерізами захвату нейтронів ізотопом  $B_{10}$ . Атоми гелію, розмір яких дозволяє їм легко дифундувати в будь-яких ґратках, мають схильність накопичуватись в порожнинах, створюючи, таким чином, області концентрації напружень, пов'язані із тиском газу, які, на думку авторів [3], є основною причиною руйнування боридів під дією нейтронного опромінення.

Для керамічних матеріалів є характерним крихкий характер руйнування, отже найбільшу небезпеку з точки зору зниження міцності являють тріщиноподібні дефекти, наявність яких в області міжзеренних границь обумовлена самим процесом виготовлення кераміки. Внаслідок майже повної відсутності пластичності, концентрація напружень біля таких дефектів може досягати небезпечно рівня навіть при незначних зовнішніх навантаженнях. Очевидно, що накопичення гелію саме в таких неоднорідностях найбільш імовірно призведе до руйнування матеріалу.

В роботі [3] показано, що наявність пор призводить до часткової релаксації гелійових

напружень в опроміненому матеріалі. З іншого боку, авторами [4] розроблено модель для оцінки впливу поруватості на механічні характеристики кераміки, згідно з якою невелика концентрація округлих нанопор може, в деяких випадках, підвищувати енергію руйнування зразка. Відповідно, в даній роботі зроблено спробу кількісно оцінити вплив пор на деградацію механічних характеристик борвмісних керамік внаслідок гелійового розпухання.

### 1. Моделювання

Нехай матеріал, молярну концентрацію ізотопу  $B_{10}$  в якому позначимо  $C_B$ , опромінено тепловими нейтронами із флюенсом  $\Phi$ . Тоді концентрація гелію в матеріалі може бути оцінена за формулою [3]:

$$C_{He} = C_B(1 - \exp(-\sigma\Phi)), \quad (1)$$

де  $\sigma$  – переріз відповідної реакції.

Виходячи з експериментальних даних, наведених авторами [5] про те, що при тиску газу в порожнинах на рівні 10 ГПа рівноважна концентрація гелію в матриці нікелю  $10^{-8}\%$ , будемо вважати, що весь гелій, що виділяється, буде або накопичуватись в порах або затримуватись на границях зерен.

Припустимо далі, що в матеріалі існують однорідно розподілені сферичні порожнини радіусу  $r$ . В цьому випадку середня відстань між сусідніми порами може бути оцінена як:

$$h = \sqrt[3]{\frac{4\pi r^3}{3\eta}}, \quad (2)$$

де  $\eta$  – поруватість.

В цьому випадку, об'єм бориду, трансмутації в якому будуть призводити до підвищення тиску гелію в порі, оцінимо як:

$$V = \xi^3, \quad (3)$$

де  $\xi = \min\{h; d\}$ ,  $d$  – розмір зерна матеріалу. В (3) враховане припущення про те, що гелій може накопичуватись не тільки в порах, але й на міжзеренних границях.

В цьому випадку концентрація гелію в окремій порі складатиме:

$$C_{He}^p = VC_{He}/v_p, \quad (4)$$

тоді тиск газу в порожнині знайдемо, виходячи з рівняння Ван-дер-Ваальса:

$$P = \frac{C_{He}^p v_p RT}{v_p - b C_{He}^p v_p} - \frac{a(C_{He}^p v_p)^2}{v_p^2}, \quad (5)$$

де  $a = 0,0034 \text{ Па}\cdot\text{м}^3\cdot\text{моль}^2$ ,  $b = 2,36 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3\cdot\text{моль}^{-1}$  – сталі Ван-дер-Ваальса для гелію [6].  $T$  – абсолютна температура,  $R$  – універсальна газова стала,  $v_p = \frac{4}{3}\pi r^3$  – об'єм окремої пори.

В роботі [4] вказано методику обчислення залежності енергії руйнування та тріщиностійкості кераміки від вмісту пор різних радіусів. Розрахунок додаткового тиску всередині пори за формулою (5) дозволяє застосувати модель [5] для оцінки впливу флюенса нейтронів на відповідні характеристики поруватих матеріалів.

Однак, найбільш цікавою характеристикою матеріалу на практиці є міцність. Втрата цілісності керамічної деталі під навантаженням відбувається шляхом швидкого росту двовимірної мікронеоднорідності, характерний розмір якої можна оцінити, виходячи з відомого співвідношення між міцністю ( $\sigma_c$ ) та тріщиностійкістю ( $K_{IC}$ ) матеріалу [7]:

$$K_{IC} = 2\pi(\pi c)l\sigma_c, \quad (6)$$

де  $c$  – радіус критичного плоского дефекту округлої форми.

Накопичення трансмутаційного гелію в таких дефектах призводитиме до підвищення внутрішнього тиску, вплив якого на розподіл напружень навколо двовимірної порожнини можна вважати аналогічним впливу зовнішнього навантаження.

Очевидно, що гелій, який утворюється в околі мікротріщини, буде затримуватись в ній, якщо відстань до мікротріщини буде меншою за відстань до найближчої пори. В такому випадку, об'єм бориду, трансмутації в якому будуть призводити до підвищення тиску гелію в тріщині, можна оцінити як:

$$V_{Cr} = \frac{\pi}{4}(2c + h)^2 \times \xi, \quad (7)$$

Розкриття берегів плоского дефекту внаслідок дії зовнішнього навантаження призводить до формування еліптичної порожнини, висота якої, згідно із [7], залежить від навантаження та модуля Юнга матеріалу наступним чином:  $l = \frac{4\sigma_{кс}}{E}$

Тоді об'єм порожнини можна оцінити як об'єм відповідного еліпсоїду:

$$v = \frac{2}{3}c^2l = \frac{\pi^3}{12} \cdot \frac{K_{IC}^6}{E\sigma_c^5}, \quad (8)$$

Тиск трансмутаційного гелію в двовимірному дефекті, аналогічно (5), можна знайти шляхом наступного співвідношення:

$$P = \frac{C_{He}v_{Cr}RT}{v - bC_{He}v_{Cr}} - \frac{a(C_{He}v_{Cr})^2}{v^2}, \quad (9)$$

Вважаючи, що тиск газу всередині тріщини впливає на розподіл напружень в околі тріщини аналогічно до зовнішнього навантаження, залежність міцності від флюенса нейтронів запишемо як:

$$\sigma(\Phi) = \frac{K_{IC}(\Phi)\sqrt{\pi}}{2\sqrt{c}} - P, \quad (10)$$

де  $K_{IC}(\Phi)$  – тріщиностійкість поруватого матеріалу, розрахована за моделлю [4] з урахуванням (5).

### II. Застосування моделі

Для аналізу за допомогою запропонованої моделі було обрано компактний керамічний матеріал на основі карбиду бору із міцністю 420 МПа, тріщиностійкістю  $3,1 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$  та середнім розміром зерна 10 мкм [8]. Для розрахунку концентрації трансмутаційного гелію за (1) було використано значення перерізу захвату теплових нейтронів

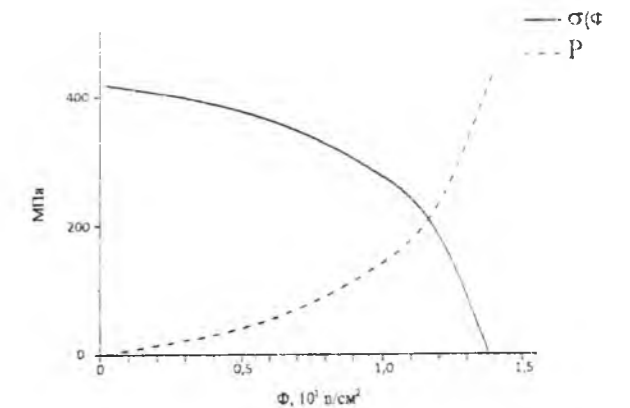


Рис. 1. Залежність міцності  $\sigma(\Phi)$  безпоруватого карбиду бору та тиску  $P$  трансмутаційного гелію в тріщиноподібних дефектах від флюенса нейтронів.

( $E < 0,5 \text{ eV}$ ) ізотопом  $B_{10}$  3750 барн [9].

Залежність міцності безпоруватого карбиду бору від флюенса, надана на рисунку 1 разом із аналогічною залежністю для тиску всередині критичної тріщини вказує, що за даних умов розрахунку карбід бору втрачатиме цілісність при флюенсі  $10^{17}$  нейтронів/см<sup>2</sup>.

Введення в матеріал округлих порожнин радіусом 10 мкм не призводить до істотної зміни ситуації (рис. 2), оскільки середня відстань між достатньо крупними порами є надто великою для ефективного уловлювання атомів гелію. Розрахунки показують, що у всьому інтервалі опромінення тріщиностійкість матеріалу залишається сталою. Отже, основною причиною зниження міцності є накопичення газу в тріщиноподібних дефектах, ріст яких і призводить до руйнування матеріалу.

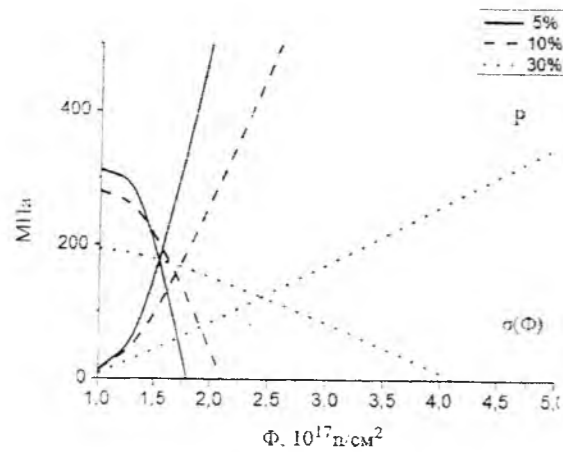


Рис. 2. Залежність міцності  $\sigma(\Phi)$  карбиду бору, що містить округлі порожнини радіусом 10 мкм, та тиску  $P$  трансмутаційного гелію в тріщиноподібних дефектах від флюенса нейтронів. Вміст порожнин 5%, 10% та 30%.

відповідне зменшення середньої відстані між ними, дозволяє збільшити критичне значення флюенса до  $10^{19}$  нейтрон  $\text{см}^{-2}$  (див. рис. 3). Тріщиностійкість, так само, як і в попередньому випадку, не змінюється аж до повної втрати міцності.

При радіусі порожнин 100 нм (рис. 4) втрата міцності відбувається при флюенсі близько  $10^{20}$  нейтрон  $\text{см}^{-2}$ . Рисунок 5 показує, що за даного розміру пор на міцність матеріалу починає впливати деградація його тріщиностійкості, яка пов'язана із накопиченням газу в округлих порожнинах і виникненням в матриці напружень розтягу, спричинених тиском газу. Таким чином, дрібні пори суттєво розвантажують тріщиноподібні дефекти, уловлюючи значну долю трансмутаційного гелію.

Слід зазначити, що подальше зменшення радіусу пор до 10 нм не призводить до суттєвого підвищення радіаційної стійкості. Порівняння залежностей міцності та тиску на стінки тріщини від флюенса

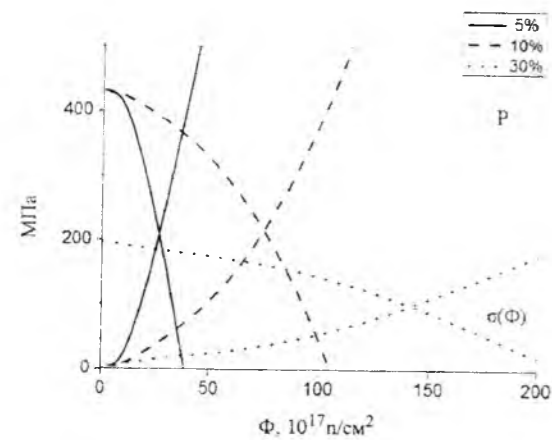


Рис. 3. Залежність міцності  $\sigma(\Phi)$  карбиду бору, що містить округлі порожнини радіусом 1 мкм, та тиску  $P$  трансмутаційного гелію в тріщиноподібних дефектах від флюенса нейтронів. Вміст порожнин 5%, 10% та 30%.

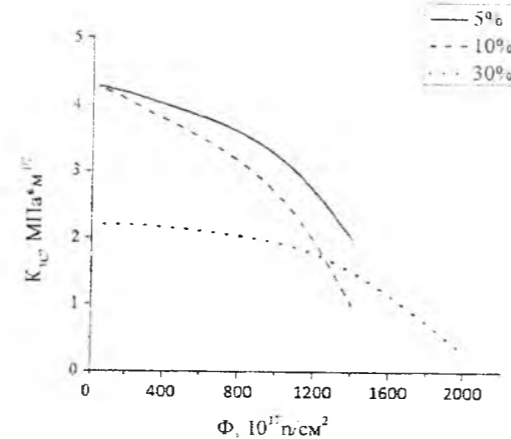


Рис. 5. Залежність тріщиностійкості  $K_{IC}$  карбиду бору, що містить округлі порожнини радіусом 100 нм, від флюенса нейтронів. Вміст порожнин 5%, 10% та 30%.

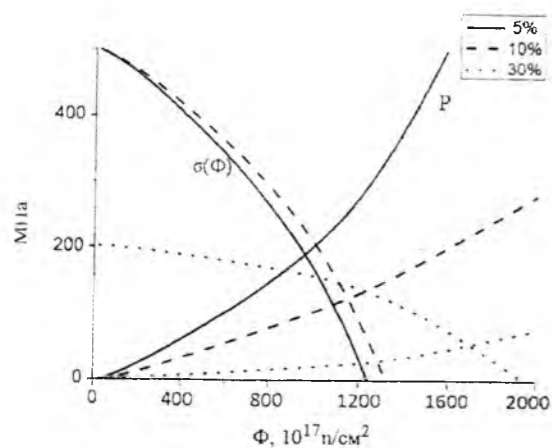


Рис. 4. Залежність міцності  $\sigma(\Phi)$  карбиду бору, що містить округлі порожнини радіусом 100 нм, та тиску  $P$  трансмутаційного гелію в тріщиноподібних дефектах від флюенса нейтронів. Вміст порожнин 5%, 10% та 30%.

Зменшення радіуса пор до 1 мкм, що обумовлює

Рис. 6. Залежність міцності  $\sigma(\Phi)$  карбиду бору, що містить округлі порожнини радіусом 10 нм, та тиску  $P$  трансмутаційного гелію в тріщиноподібних дефектах від флюенса нейтронів. Вміст порожнин 5%, 10% та 30%.

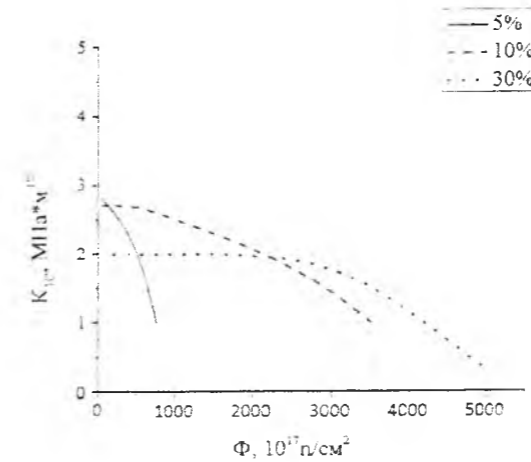


Рис. 7. Залежність тріщиностійкості  $K_{IC}$  карбиду бору, що містить округлі порожнини радіусом 10 нм, від флюенса нейтронів. Вміст порожнин 5%, 10% та 30%.

(рис. 6), вказує на те, що тиск має надто низькі значення для істотного впливу на цілісність матриці. Отже, основною причиною руйнування матеріалу є деградація тріщиностійкості, залежність якої від флюенса нейтронів (рис. 7) можна пояснити надзвичайно ефективним уловлюванням гелію нанопорожнинами та, як наслідок, створенням навколо них значного поля напружень розтягу.

Таким чином, проведені розрахунки показують, що введення в крихкий матеріал певної кількості (до 30%) округлих нанопорожнин дозволяє знизити

імовірність руйнування внаслідок гелійового розпухання шляхом уловлювання трансмутаційного гелію порами та розвантаження небезпечних тріщиноподібних дефектів.

## Висновки

Розроблено модель для оцінки кінетики деградації міцності поруватих борвмісних керамічних матеріалів внаслідок гелійового розпухання при нейтронному опроміненні.

Показано, що пори, розміри яких перевищують 1 мкм, практично не впливають на радіаційну стійкість відповідних керамік, причиною руйнування яких під впливом опромінення є зростання тиску трансмутаційного гелію в тріщиноподібних дефектах.

Введення округлих нанопорожнин в кількості від 5 до 30% дозволяє знизити імовірність руйнування боридів шляхом уловлювання трансмутаційного гелію нанопорами та відповідного розвантаження небезпечних тріщиноподібних дефектів. Це може на порядок продовжити термін використання боридних керамік в умовах нейтронного опромінення.

**Попов О.Ю.** — кандидат фізико-математичних наук, доцент, доцент кафедри фізики металів

- [1] Б.М. Ма. Материалы ядерных энергетических установок (Москва. Энергоатомиздат. 1987).
- [2] Ядерная энергетика. Обращение с отработанным ядерным топливом и радиоактивными отходами. Под ред. И.М. Неклюдова (Киев. Наукова Думка. 2006).
- [3] А.Г. Залужный, Ю.Н. Сокурский, В.Н. Тебус. Гелий в реакторных материалах (Москва. Энергоатомиздат. 1988)
- [4] А.Ю. Попов, С.В. Чернобук, В.А. Макара, И.Н. Тощий, Деформация и разрушение материалов 4, 36 (2011)
- [5] В.Н. Воеводин, И.М. Неклюдов. Эволюция структурно-фазового состояния и радиационная стойкость конструкционных материалов (Киев. Наукова Думка. 2006)
- [6] Б.М. Яворский, А.А. Детлаф. Справочник по физике (Москва. Наука. 1985)
- [7] Г.П. Черепанов. Механика хрупкого разрушения (Москва. Наука. 1974)
- [8] Zhen Yuhua, Li Aiju, Yin Yansheng, Shi Ruixia, Liu Yingcai, Materials Research Bulletin 39, 1615, (2004).
- [9] В.Н. Воеводин, И.М. Неклюдов. Вісник Харківського університету 7, 3 (2006).

O.Yu. Popov

## Porosity Influence on the Kinetics of Boride Strength Degradation Due to Helium Swelling under Neutron Irradiation

Taras Shevchenko National University of Kyiv, Faculty of Physics, 4, Hlushkov Ave, 03187 Kyiv, Ukraine

A theoretical model for the estimation of boride porous ceramic strength degradation due to swelling during neutron irradiation is represented. Transmutation helium accumulation in two-dimensional defects considered to be the main reason for the radiation stimulated destruction of boride ceramics. Trapping of helium atoms within spherical nanopores is shown to unload cracks and to slow material degradation under neutron irradiation.

**Keywords:** borides, radiation resistance, strength, swelling.

УДК 621.315.592.

ISSN 1729-4428

С.П. Новосядлий, С.М. Марчук, В.М. Варварук, Л.В. Мельник  
**Конструкторсько-технологічні аспекти  
формування структур сонячних елементів (СЕ)  
на кремнієвих епітаксійних структурах (КЕС)**

Фізико-хімічний інститут Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника  
вул. Шейченка, 57, Івано-Франківськ, 76018, Україна. E-mail: fcss@pu.it.ua

Досліджено параметри та характеристики структур СЕ, виготовлених на основі епітаксійних структур кремнію. Представлено систему: активована бором чи фосфором кремнієва підкладка і епітаксійний шар, який співпадає з підкладкою за типом провідності.

**Ключові слова:** сонячні елементи (СЕ), кремнієві епітаксійні структури (КЕС), епітаксійна технологія.

Стаття постулила до редакції 11.06.2013 прийнята до друку 15.12.2013.

**Вступ**

Одна із головних задач сучасної геліотехніки – це зниження вартості фотоелектричних перетворювачів, а саме сонячних елементів (СЕ). Для її вирішення необхідно:

1. знизити вартість вихідного напівпровідникового матеріалу;
2. спростити і здешевити при цьому технологію формування структур СЕ;
3. підвищити ефективність роботи СЕ, збільшуючи їх ККД до рівня  $\geq 20\%$ .

Із напівпровідникових матеріалів, які сьогодні використовують для виготовлення СЕ, найбільш широке використання отримав монокристалічний кремній, який використовується в ролі бази і є несучим елементом конструкції фотоперетворювача. Але технологія отримання монокристалічного кремнію із заданими електрофізичними параметрами характеристиками є дуже дорогою операцією, яка вимагає застосування високотемпературних прецизійних процесів ( $>1400^\circ\text{C}$ ) та використання спеціального технологічного обладнання, матеріалів і газів особливої чистоти. Вирощування зливків монокремнію сьогодні здійснюють двома високотехнологічними методами: методом Чохральського і зонної плавки.

Широке використання СЕ сьогодні вимагає розширити номенклатуру та підвищити параметри структур СЕ, а саме: напругу холостого ходу, струм короткого замикання, характеристику заповнення та коефіцієнт корисної дії. В даній статті подається матеріал, який вказує на модернізацію технології

формування структур СЕ, коефіцієнта техніко-економічні показники структур СЕ, а саме, використовуючи кремнієві епітаксійні структури.

**I. Технологія формування структур СЕ**

Дана робота присвячена дослідженню параметрів та характеристик структур СЕ, виготовлених на основі епітаксійних структур кремнію (КЕС), які представляють собою систему: активована бором чи фосфором кремнієва підкладка і епітаксійний шар, який співпадає з підкладкою за типом провідності – це так звана базова конструкційна технологія епіросту є як високотемпературною ( $>900^\circ\text{C}$ ), так і низькотемпературною ( $<500^\circ\text{C}$ ). В такій конструкції монокристалічному кремнію відводиться в основному роль несучого елемента, що дозволяє знизити вимоги до чистоти і досконалості монокристалу, тобто використовувати недорогі монокристали сонячного кремнію. Одночасно в такому варіанті дуже спрощується задача створення типового омичного контакту. Зокрема, при виготовленні вихідного зливка монокристалу кремнію може бути виключена операція глибокої очистки, якщо у вихідній сировині переважає вміст тих донорних або акцепторних домішок, які визначають тип провідності епітаксійної плівки. Операція спеціального легування в такому випадку також спрощується, бо вона зводиться до введення максимальних концентрацій однієї або певного набору донорних чи акцепторних домішок.

Сильно легований кремній, який не проходить епітаксійної очистки зонною плавкою (так званий металургійний кремній), більш ніж на 2 порядки дешевший того кремнію, який сьогодні використовується для виготовлення СЕ з високим ККД ( $>20\%$ ).

Формування базової області в епішарі тут зводиться до вирощування плівки з питомим опором 0,2-10 Ом·см, що не представляє складності при використанні процесів осадження із газової фази і допускає застосування реагентів без їх глибокої очистки (особливої чистоти) з вмістом домішок  $<10^{-9}\%$ .

Епітаксійна технологія є ще привабливою тим, що дозволяє отримувати зверхності шари без вмісту ізоконцентраційних домішок кисню і вуглецю. Крім цього, застосування методів як високо- так і низькотемпературного епітаксійного нарощування доцільно ще тому, що можна сумістити в єдиному технологічному мікродіалі послідовно отримання базової області СЕ і високолегованого ( $>10^{19}\text{ см}^{-3}$ ) тонкого ізотипного p- чи p'-шару. Явище автолегування, яке має місце при осадженні шарів на сильнолегованих підкладках, є пагубним при формуванні структур інтегральних схем і напівпровідникових діодів чи транзисторів, є вже досить корисним при виготовленні структур СЕ. Класичне автолегування проникнення домішки з підкладки в епішар приводить до виникнення вмонтованого електричного поля в базі СЕ поблизу металургійної межі, що спричиняє легування p'- і p'-шарів (тонких і високолегованих) використовують імплантатори багатозарядних іонів ( $\text{B}^{+}$ ,  $\text{P}^{+}$ ,  $\text{As}^{+}$ ), що виключає розмиття дифузійних концентраційних профілів. [1]

Епітаксійні структури p-p'- і p-n'-типів можуть бути також отримані в хлоридному процесі, реалізованому у вертикальних реакторах установки УНЕС-2П-КА або "Епіквар-121-МТ" із графітовим підставом під завантаження 8 чи 16 підкладок використовувались пластини кремнію, леговані бором або фосфором до концентрацій  $3 \cdot 10^{18}$ - $3 \cdot 10^{20}\text{ см}^{-3}$ , орієнтовані як в площині (111), так і (100). Необхідну величину питомого опору епітаксійних шарів забезпечувалось введенням в газову суміш  $\text{SiCl}_4$ , диборану  $\text{Si}_2\text{H}_6$  або фосфіну  $\text{PH}_3$ . [2]

Температуру епітаксії можна значно знизити ( $<500^\circ\text{C}$ ), використавши процес низькотемпературної НВЧ-плазмової епітаксії в реакторах електронно-циклотронного резонансу (ЕЦР), який легко реалізується на установках типу GIR-820. Тут використовують силановий (дисилановий) процес епітаксійного росту з одночасним легуванням епішарів бором чи фосфором.

**II. Параметри і характеристики СЕ**

Параметри отриманих епітаксійних шарів вимірювали за стандартними методиками: товщину методом декорування шарового шліфа, питомий опір

– по тесовим структурам, які формувались на КЕС, виготовлених на Si-підкладках КДБ-10 чи КЕФ-20 орієнтацій (111) та (100). [3]

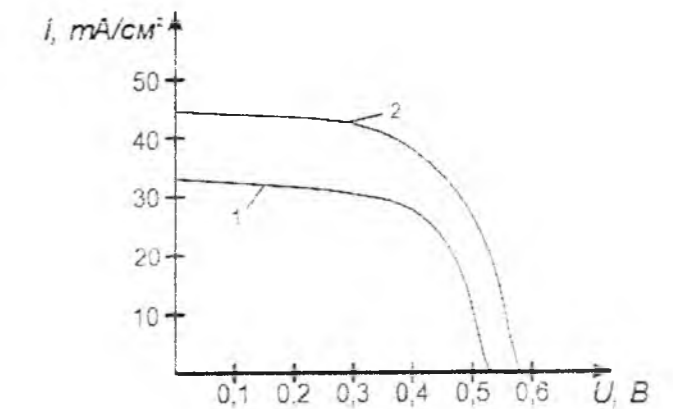


Рис. 1. Вольт-амперні характеристики сонячних елементів на основі епіплівки Si із структурою p-p' при освітленості в умовах АМО: 1 – для КЕС, сформованої на установці УНЕС-2ПКА; 2 – для КЕС, сформованих в НВЧ-реакторі ЕЦР.

Із Si-підкладки p-типу з питомим опором  $\rho = 0,001\text{ Ом см}$  товщиною 350 мкм, та епітаксійної плівки p-типу з опором  $\rho = 4\text{ Ом см}$  товщиною 6 мкм були виготовлені структури СЕ без просвітлюючого покриття. На поверхні епітаксійного шару формувалася p-n-перехід в результаті імплантації фосфору ( $\text{P}^{+}$ ) на глибину 0,35-0,55 мкм, шаровий опір такого p'-шару склав 25-40 Ом·см. Після нанесення контактів на тильну та фронтальну сторону пластин вирізають елементи фотоперетворювачів площею  $10 \times 20\text{ мм}^2$ . [4]

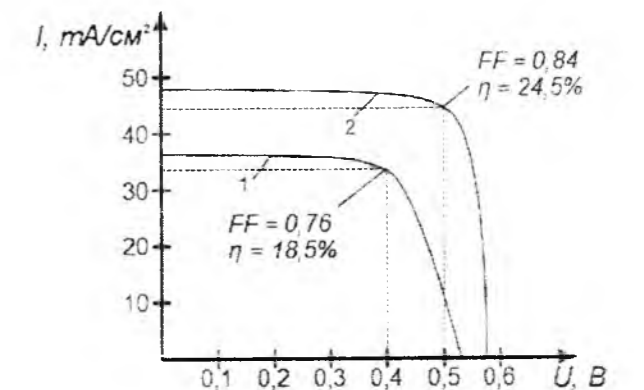


Рис. 2. Вольт-амперні характеристики сонячних елементів при освітленості вольфрамовою лампою із світловим потоком  $55\text{ мВт см}^{-2}$  (лабораторний імітатор), сформованих на КЕС типу p-p' в хлоридному високотемпературному процесі (1) і силановому низькотемпературному процесі (2).

Типова для всіх елементів навантажувальна характеристика, яка замірjana під імітатором сонячного випромінювання на основі вольфрамової лампи в умовах АМО при інтенсивності світлового

поток  $1360 \text{ Вт/м}^2$  приведена на рис. 1. Коэффициент заявленої характеристики СЕ складає  $FF = 0.76$  при ККД  $\eta = 18,5\%$  для КЕС, виконаних на установці УНЕС-2ПКА і  $0.84$  при ККД  $\eta = 24,5\%$  для КЕС, виконаних в НВЧ-реакторі ЕЦР. Якщо врахувати, що при нанесенні просвітлюючого покриття ІТО ( $\text{In}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ ) можна підвищити ККД СЕ на  $25-30\%$ , то ККД СЕ в цьому випадку може досягти значень  $23\%$  та  $32\%$ .

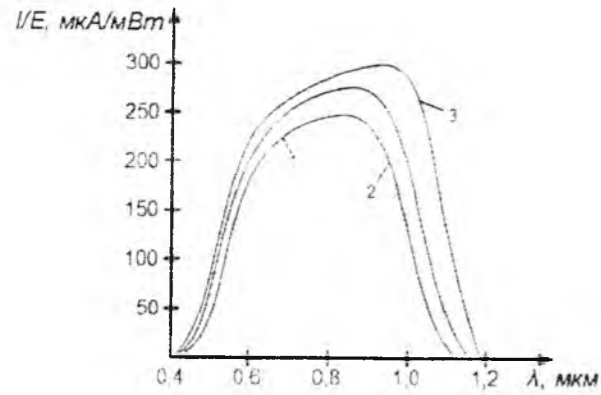


Рис. 3. Спектральна чутливість СЕ: 1 – на моно-Si-підкладках утонення товщиною 320 мкм; 2 – на основі епішару із структурою p-p<sup>+</sup> без утонення підкладки; 3 – на основі епішару із структурою p-p<sup>+</sup> з утоненням підкладки до 250 мкм.

На рис. 2 приведені навантажувальні характеристики СЕ при освітленості вольфрамовою лампою з інтенсивністю світлового потоку всього  $55 \text{ мВт/см}^2$ . Просвітлююче покриття наносилось щоб не спотворювати спектральної чутливості СЕ, характеристика якого приведена на рис. 3 і яка вимірювалась на монохроматорі МДР-3. Викотвлені СЕ мали ізотипний типовий контакт p-p<sup>+</sup>, а для порівняння елемент №3 відрізнявся від елементів №1 і №2 тим, що обернена сторона Si-підкладки стравлювалась на товщину 150 мкм до нанесення тонкого контакту.

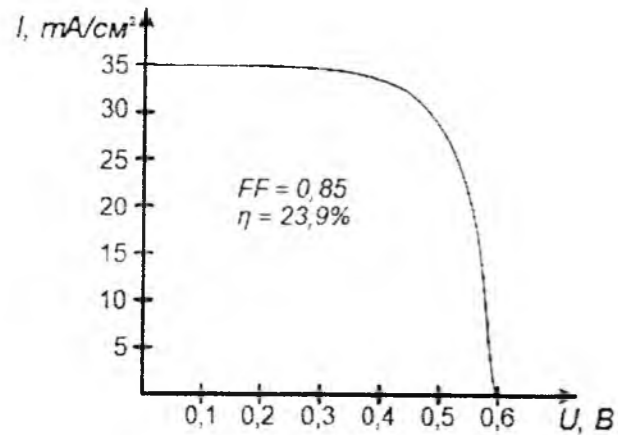


Рис. 4. Вольт-амперна характеристика СЕ на основі КЕС типу p-n<sup>-</sup> при освітленості імітатором в умовах АМО із просвітлюючим покриттям.

Так як у високолегованій Si-підкладці (p- чи r-типу) проходить досить повне поглинання довгохвильового випромінення на вільних носіях заряду, то зменшення товщини підкладки до 250 мкм приводить до збільшення чутливості СЕ в довгохвильовій області спектра за рахунок відбивання від тильного контакту (його роблять V-подібним або U-подібним) і поглинання в базі під час зворотнього ходу. На рис. 3 приведена також спектральна чутливість СЕ виготовленого із кристалічного кремнію r-типу з  $\rho = 10 \text{ Ом}\cdot\text{см}$  товщиною 250 мкм, який має ККД 24%.

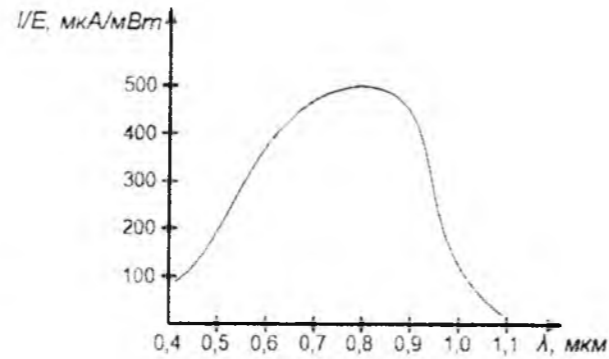


Рис. 5. Спектральна чутливість СЕ на основі КЕС із структурою p-n<sup>-</sup>-типу та просвітленням.

Для виготовлення СЕ можна використовувати також епітаксійні структури p-n<sup>-</sup> із наступними параметрами: сильнолегована фосфором кремнієва підкладка з концентрацією домішки  $(1-8) \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$  товщиною після утонення 250 мкм та епітаксійний шар з питомим опором  $(4-10) \text{ Ом}\cdot\text{см}$  товщиною 4-10 мкм. На рис. 4 і 5 приведені навантажувальна та спектральна характеристика сформованих за такою технологією структур СЕ. На ці елементи наносилось просвітлююче покриття ІТО. Як за ККД, так і спектральній чутливості вони не відрізняються від структур СЕ, виготовлених на КЕС типу p-p<sup>+</sup>, хоча і мали меншу товщину епішару з утоненням. [5]

## Висновки

1. Кремнієві епітаксійні структури p-p<sup>+</sup> і p-n<sup>-</sup>-типів можуть бути використані для формування високоефективних сонячних елементів на основі p-p-переходу та бар'єрів Шотткі.
2. Для формування якісних КЕС (без вмісту кисню і вуглецю) слід використовувати низькотемпературну епітаксію в НВЧ-плазмових реакторах (ЕЦР).
3. Спектральна чутливість СЕ на основі епітаксійних структур може бути значно збільшена (в 1,5-2 рази) за рахунок утонення підкладок до товщини 220-250 мкм.
4. Формування якісних p-n-переходів з малим коефіцієнтом  $n = 1.05-1.1$  (низьким рівнем генераційно-рекомбінаційних процесів)

забезпечується багатозарядною іонною імплантацією бора ( $\text{B}^{++}$ ) та фосфора ( $\text{P}^{++}$ ).

5. Високий рівень збирання носіїв заряду

забезпечується оптимальною контактною гребінкою, сформованою на основі алюмінієвого сплаву алюміній-кремній-вольфрам на АКГО-1-1.

- [1] К. Чопра, С. Дак. Тонкопленочные солнечные элементы. Пер с англ. под. ред. М.М. Колтуна. (Мир, Москва, 1986. 440с).
- [2] В.И. Стриха, С.С. Кульчицкая. Солнечные элементы на основе контакта металл-полупроводник (Энергоатомиздат, Санкт-Петербург, 1992. 135с).
- [3] С.П. Новосядлий, П.І. Мельник, Р.І. Запужляк. Фізико-технологічні особливості формування структур СЕ на основі p-n-переходів (Металофізика і новітні технології, 2005. Т25. №3, с. 333-352).
- [4] Патент на корисну модель "Спосіб виготовлення високоефективних сонячних елементів на монокремнії". №51487 МПК H01M8 05 2010 (Новосядлий С. П., Вівчарук В. М.).
- [5] M.A. Green., A. W. Blakers. Advantages of metal-insulator-semiconductor structures for silicon solar cells (Solar Cells, 1983. v.8. N1. p. 3-16).

S.P. Novosyadlyy, S.M. Marchuk, V.M. Varvaruk, L.V. Melnyk

## Design and Technological Aspects of SC Structures on Silicon Epitaxial Structures

Vasyl Stekanyk PreCarpathian National University  
57 Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine. E-mail: tess@pu.if.ua

Investigated parameters and characteristics of CE structures made from silicon epitaxial structures. Presented system: activated boron or phosphorus silicon substrate and epitaxial layer, which coincides with the substrate by type conductivity.

**Keywords:** solar cells (SC) silicon epitaxial structure (SES) epitaxial technology.



УДК 621.362.2

ISSN 1729-4428

Л.М. Вихор, В.Я. Михайловський, Р.М. Мочернюк

## Оптимізація матеріалів та оцінка характеристик генераторних модулів для рекуператорів тепла

Інститут термоелектрики НАН та МОН України, 58029, вул. Науки 1, Чернівці, Україна

Застосування термоелектричних перетворювачів енергії в рекуператорах тепла розглядається як ефективний, дешевий і екологічно безпечний спосіб утилізації теплових відходів промислових установок і двигунів внутрішнього згорання. Наводяться результати оптимізації складу матеріалів на основі BiTe, PbTe, TAGS (AgSbTe-GeTe), ZnSb силіцидів Mg і Mn, скутерудитів CoSb, які раціонально використовувати для генераторних модулів у рекуператорах з робочим діапазоном температур 30-500 °С. Проведено оцінку і дано порівняльний аналіз максимального ККД модулів з цих матеріалів із вітками з однорідних, функціонально-градієнтних, секційних і каскадних структур. Оптимізація і розрахунок ККД виконані комп'ютерними методами на основі теорії оптимального управління. Результати розрахунків підтвержені прикладом експериментальних досліджень характеристик двокаскадних модулів, виготовлених з матеріалів на основі BiTe, PbTe і TAGS.

**Ключові слова:** комп'ютерне проектування, оптимальні матеріали, термоелектричні модулі.

Стаття поступила до редакції 10.12.2013; прийнята до друку 15.12.2013.

### Вступ

У даний час все більшу увагу дослідників привертають завдання, пов'язані з розробкою термоелектричних пристроїв для рекуперації теплових відходів промисловості, автотранспорту з метою економії палива і покращення екологічних показників навколишнього середовища [1]. У зв'язку з цим актуальними стають дослідження, спрямовані на пошук шляхів підвищення ефективності та зниження вартості термоелектричних пристроїв для перетворення теплової енергії в електричну. Рівень температур таких джерел тепла становить 450-550 °С.

Для створення генераторних модулів на такій рівень температур традиційно використовуються матеріали на основі PbTe, головним недоліком яких є екологічна небезпека і висока вартість [2]. При цьому в термоелектричних перетворювачах, як правило, застосовуються однокаскадні модулі з вітками із однорідних матеріалів, максимальна добротність яких досягається у вузькому температурному діапазоні. Це обмежує ефективність термоелектричних перетворювачів з таких матеріалів, а відповідно, і можливість їх широкого практичного використання.

Метою цієї роботи є оцінка можливості збільшення ефективності термоелектричних генераторних модулів на основі середньотемпературних матеріалів шляхом

використання каскадних, секційних, функціонально-градієнтних структур з оптимальними параметрами та порівняльний аналіз ККД модулів з таких матеріалів.

### 1. Результати дослідження

Пошук оптимального складу термоелектричних матеріалів, розрахунок і проектування генераторних модулів проводили з використанням теорії оптимального керування [3]. У розрахунках використовували експериментальні концентраційно-температурні залежності параметрів  $\alpha$ ,  $\sigma$ ,  $\kappa$  різних матеріалів: PbTe, TAGS [4,5], Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> [6], Mg-Si і Mn-Si [7-10], CoSb [11-16], Zn<sub>2</sub>Sb<sub>3</sub> [17-18].

Температурні залежності апроксимували двовимірними поліномами у вигляді  $\alpha^{n,p} = \alpha_0^{n,p}(\sigma_0^{n,p}, T)$ ,  $\sigma^{n,p} = \sigma_0^{n,p}(\sigma_0^{n,p}, T)$ ,  $\kappa^{n,p} = \kappa_0^{n,p}(\sigma_0^{n,p}, T)$  і коефіцієнти поліномів вводили в комп'ютерну програму як початкові дані. Величини контактних опорів в розрахунках брали рівними  $5 \times 10^{-6}$  Ом·см на спаях термоелементів і  $1 \times 10^{-6}$  Ом·см на границях між секціями віток.

З метою використання в одно- і двосекційних генераторних модулях досліджені матеріали на основі PbTe леговані різними домішками: PbI<sub>2</sub>, PbS, PbSe і Na [4, 19, 20]. Діапазон досліджених концентрацій і природа легуючих домішок наведені в табл. 1.

Для функціонально-градієнтних матеріалів для p-вітки обраний матеріал PbTe<PbI<sub>2</sub>>, а r-вітки PbTe<Na>. Оптимальний розподіл концентрації носіїв у вітках n- і r-типів створюється певним розподілом відповідних легуючих домішок вздовж висоти вітки. Залежності процентного вмісту домішок у вітках з ФГМ на основі PbTe, які використані для розрахунків, наведені в роботі [21].

Оптимальні значення параметрів матеріалів на основі PbTe для одно- і двосекційних гілок генераторних модулів при перепаді температур 50-500 °С і максимальні характеристики модулів з таких матеріалів наведені в таблиці 2 (кількість термоелементів у модулі - 32, висота вітки - 5,6 мм).

З таблиці 2 випливає, що при переході від одно- до двосекційних модулів ККД збільшується в 1,6 рази. Для односекційних модулів кращим є варіант легування добавками PbS і Na, а при збільшенні числа секцій перевагу слід віддати PbI<sub>2</sub> і Na.

Оскільки p-PbTe має недостатню механічну міцність і нестабільні параметри, особливо при підвищених температурах [2], в якості матеріалу r-вітки часто використовують GeTe-AgSbTe (TAGS). Результати оцінки можливості збільшення ефективності генераторних модулів з матеріалів на основі PbTe (GeTe)<sub>80</sub>(AgSb<sub>20</sub>Te<sub>20</sub>)<sub>20</sub> шляхом використання секційних і функціонально-градієнтних структур наведені в таблиці 3 (кількість термоелементів у модулі - 32, висота вітки - 5,6 мм).

Вибір оптимальних матеріалів для генераторних модулів здійснений двома шляхами. У першому випадку задавали умови вибору таких матеріалів для віток, при яких ККД максимальний (8,7%). Як видно з таблиці 3, переріз віток при цьому може бути різним. В іншому випадку максимальна ефективність модуля (8,5%) забезпечується вибором таких матеріалів, при яких площі поперечних перерізів віток модуля однакові.

Таблиця 1

Термоелектричні матеріали на основі PbTe для генераторних модулів

Матеріал n-типу	Діапазон концентрацій домішок	Матеріал p-типу	Діапазон концентрацій домішок
PbTe<x мол.% PbI <sub>2</sub> >	x = 0.01 - 0.1	PbTe<x ат.% Na >	x = 0.1 - 1
PbTe<x мол.%PbS - 0.055 мол.%PbI <sub>2</sub> >	x = 4 - 16	PbTe< x ат.%PbSe- 2 ат.%Na>	x = 0 - 25

Таблиця 2

Характеристики генераторних модулів із оптимальних матеріалів на основі PbTe

Тип модуля	Концентрація і природа легуючих домішок, x		Параметри модулів		
	n	p	Електрична потужність P, Вт	Напруга, В	ККД $\eta$ , %
Односекційні модулі	PbI <sub>2</sub> 0.0872	Na 0.686	20,31	3	8,76
	PbS 7.17	Na 0.687	14,64	3,47	8,91
Двосекційні модулі	PbI <sub>2</sub> 0.0813 0.0143	Na 0.797 0.321	37,76	4,34	14,35
	PbI <sub>2</sub> 0.077 0.013	PbSe 7.664 1.686	32,8	3,28	13,58
Модулі з ФГМ	PbI <sub>2</sub> [21]	Na [21]	38,1	4,05	15,83

Таблиця 3

Параметри термоелектричних генераторних модулів з оптимальних матеріалів на основі  $PbTe_{1-x}(GeTe)_x$  та  $(AgSb_{2-y}Te_{3-y})_{20}$  при температурі гарячої сторони  $500\text{ }^\circ\text{C}$ , холодної –  $50\text{ }^\circ\text{C}$

Тип модулів, віток		Параметри матеріалів віток (секцій)			Параметри модулів			
		Концентрація добавки (x), (y)	Висота вітки, мм	Переріз вітки, мм <sup>2</sup>	P, Вт	U, В	$\eta$ , %	
Односекційні модулі	n-PbTe	x = 0.087	5.6	2.8×4.2	17.2	2.6	8.7	
	p-TAGS	y = 1.156	5.6	4.2×5.9				
	n-PbTe	x = 0.015	5.6	4×4	15.1	3.6	8.5	
	p-TAGS	y = 1.150	5.6	4×4				
Двохсекційні модулі	n-PbTe	холодна	x = 0.013	2.9	3.2×4.2	31.1	3.46	14.38
		гаряча	x = 0.0785	2.7				
	p-TAGS	холодна	y = 1.1	4.2	4.2×4.6	26	3.7	12.75
		гаряча	y = 1.37	1.4				
	n-PbTe	холодна	x = 0.0145	2.8	4×4	30.7	3.45	14.55
		гаряча	x = 0.028	2.8				
	p-TAGS	холодна	y = 1.08	2.8	4×4	30.7	3.45	14.55
		гаряча	y = 1.21	2.8				
Модуль з ФГМ	n-PbTe	[22]	5.6	3.1×4.2	30.7	3.45	14.55	
	p-TAGS	[22]	5.6	4.2×4.5				

Таблиця 4

Оптимальні матеріали для холодного ( $Bi_2Te_3$ ) і гарячого ( $PbTe$ -TAGS) каскадів двокаскадного модуля

Каскад модуля	Матеріал вітки	Концентрація домішок
холодний	n- $(Bi_2Te_3)_{0.90}(Sb_2Te_3)_{0.05}(Sb_2Se_3)_{0.05}$ , легований йодом	$\sigma_0^n = 1365\text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$
	p- $(Bi_2Te_3)_{0.25}(Sb_2Te_3)_{0.72}(Sb_2Se_3)_{0.03}$ , легований свинцем	$\sigma_0^p = 1570\text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$
гарячий	n-PbTe-x мол.% $PbI_2$	x = 0.042
	p- $(Ag_{0.5}Sb_{0.5}Te)_{100-x}(Pb_{0.16}Ge_{0.84}Te)_x$	x = 87.5

У модулях з ФГМ оптимальний розподіл концентрації носіїв у вітках n-типу створюється розподілом легуючих домішок  $PbI_2$ , а в вітках p-типу - співвідношенням складу  $(GeTe)_{80}(Ag_ySb_{2-y}Te_{3-x})_{20}$  [22]. При цьому розподіл йоду вздовж висоти вітки n - PbTe здійснюється практично у всьому заданому інтервалі його значень (від  $1 \times 10^{-2}$  до  $10 \times 10^{-2}$  мол. %  $PbI_2$ ) в той час, як зміна складу p-TAGS відбувається в дуже вузькому діапазоні (y = 1.14 - 1.2) [22], що є наслідком невеликої розбіжності в значеннях термоелектричних параметрів досліджуваного

матеріалу. У зв'язку з цим модулі з ФГМ не мають високої очікуваної ефективності, оскільки зростання ККД із збільшенням кількості секцій забезпечується, в основному, внеском n - вітки. У підсумку, як видно з таблиці 3, максимальні ККД секційних модулів і модулів з ФГМ практично не відрізняються.

Для розширення можливості практичного використання термогенераторів з робочими температурами гарячої сторони на рівні  $500\text{ }^\circ\text{C}$  проведено проектування каскадних модулів, де в якості холодного каскаду використані матеріали на

основі  $Bi_2Te_3$ , а гарячого  $PbTe$ -TAGS. Вибір оптимальних матеріалів для кожного каскаду проводили таким чином, що холодний і гарячий каскади характеризувалися максимальним ККД в інтервалі температур  $50 - 250\text{ }^\circ\text{C}$  і  $250 - 500\text{ }^\circ\text{C}$  відповідно. Оптимальні матеріали для віток такого каскадного модуля наведені у таблиці 4.

Проведені розрахунки показали, що ККД каскадного модуля електричною потужністю 10 Вт при напрузі 3 В в діапазоні температур холодної сторони  $30 - 50\text{ }^\circ\text{C}$  змінюється залежно від міжкаскадної температури від 9.5 до 11.45%. Оптимальна міжкаскадна температура, при якій досягається максимальна величина ККД, знаходиться на рівні  $200\text{ }^\circ\text{C}$ . При цій міжкаскадній температурі та температурах гарячої сторони  $500\text{ }^\circ\text{C}$ , холодної –  $50\text{ }^\circ\text{C}$  розподіл ефективності по каскадах наступний: холодний каскад – 5.14%, гарячий каскад – 5.8%.

На підставі результатів проектування розроблена конструкція і створені двокаскадні модулі з матеріалів n- p-  $Bi_2Te_3$  - n-PbTe - p-TAGS з електричною потужністю ~ 3 Вт. Експериментальні дослідження параметрів таких модулів показали, що максимальна електрична потужність модуля при  $T_x = 30\text{ }^\circ\text{C}$  і  $T_l = 500\text{ }^\circ\text{C}$  становить 2.6 Вт, ефективність 9.2%. При підвищенні температури гарячої сторони до  $550\text{ }^\circ\text{C}$  ККД збільшується до 10.4%. Отримані експериментальні результати добре корелюють з теоретичними розрахунками параметрів

каскадного модуля.

У даний час для широкого практичного застосування в рекуператорах тепла підвищено інтерес до термоелектричних матеріалів на основі силіцидів Mg і Mn [7-10], а також матеріалів на основі скутерудитів [12-16]. Такі матеріали екологічно безпечні, мають низьку вартість і перспективні для створення генераторних модулів.

Результати розрахунку оптимальних концентрацій домішок для одно- і двосекційних термоелементів і параметри генераторних модулів з матеріалів на основі Mg- Si і Mn - Si в режимі максимального ККД наведені в таблиці 5. Оцінка параметрів проведена для модулів розміром  $40 \times 40\text{ мм}^2$ , що містять 32 термоелементи з висотою гілок  $L = 5.6\text{ мм}$ , площею перетину  $4 \times 4\text{ мм}^2$  і перепаді температур  $50 - 500\text{ }^\circ\text{C}$ .

Аналіз отриманих результатів показує, що ККД модулів з двосекційних термоелементів в 1.3 - 1.5 рази перевищує ККД односекційних модулів. Максимальна ефективність на рівні 8.5% досягається на двосекційних модулях з матеріалів  $Mg_2(Si_{0.3}Sn_{0.7})_{1-x}Sb_x$  n-типу провідності і  $Mn(Al_xSi_{1-x})_{1.8}$  p-типу провідності. Ці сполуки використані для створення функціонально-градієнтних термоелектричних матеріалів шляхом формування неоднорідного розподілу домішок Sb у вітці n-типу і Al у вітці p-типу [23]. Максимальний ККД модуля з таких ФГМ при перепаді температур

Таблиця 5

Оптимальні концентрації легуючих домішок в силіцидах Mg і Mn і параметри генераторних модулів на їх основі

№	Матеріал вітки	Оптимальна концентрація домішок	Електрична потужність модуля, Вт	ККД, %
Односекційні модулі				
1	n - $Mg_2(Si_{0.3}Sn_{0.7})_{1-x}Sb_x$ p - $Mn(Si_{1-x}Ge_x)_{1.73}$	x = 0.025 x = 1.04	13.7	6.2
2	n - $Mg_2(Si_{0.3}Sn_{0.7})_{1-x}Sb_x$ p - $Mn(Al_xSi_{1-x})_{1.8}$	x = 0.025 x = 0.002	15.8	6.5
3	n - $Mg_2Si_{0.58}Sn_{0.42-x}Bi_x$ p - $Mn(Si_{1-x}Ge_x)_{1.73}$	x = 0.008 x = 0.8	7.3	4.2
Двохсекційні модулі				
4	n - $Mg_2(Si_{0.3}Sn_{0.7})_{1-x}Sb_x$ p - $Mn(Si_{1-x}Ge_x)_{1.73}$	гаряча x = 0.0267 холодна x = 0.0257	17.6	8.0
		гаряча x = 0.98 холодна x = 0.896		
5	n - $Mg_2(Si_{0.3}Sn_{0.7})_{1-x}Sb_x$ p - $Mn(Al_xSi_{1-x})_{1.8}$	гаряча x = 0.027 холодна x = 0.0255	20.4	8.5
		гаряча x = 0.0021 холодна x = 0.0017		
6	n - $Mg_2Si_{0.58}Sn_{0.42-x}Bi_x$ p - $Mn(Si_{1-x}Ge_x)_{1.73}$	гаряча x = 0.008 холодна x = 0.0073	11.4	6.1
		гаряча x = 0.92 холодна x = 0.8		

50–500 °С досягає 8,5%, електрична потужність 19,9 Вт, що фактично не надає переваг модулю з ФГМ в порівнянні з його аналогом з двосекційних термоелементів. параметри якого наведені в табл. 5, п. 5.

Більш високі значення ККД (на рівні 9,6%) отримані при використанні в низькотемпературній секції матеріалів на основі Bi-Te, а в високотемпературній секції – силіцидів Mg і Mn. Оптимізація конструкції такого модуля шляхом пошуку оптимальних співвідношень висот секцій і відповідної оптимальної площі перерізу віток дозволяє досягти ККД ~ 10%. Ефективність на такому ж рівні зберігається і при використанні цих матеріалів (Bi-Te, Mg-Si, Mn-Si) в каскадних структурах. Максимальна ефективність двокаскадних модулів у цьому випадку становить 10,2%.

Результати розрахунків характеристик термоелектричних модулів з матеріалів на основі CoSb для робочого інтервалу температур 50–500 °С представлені в табл. 6. Тут наведені оптимальні концентрації легуючих домішок  $x_n$  і  $x_p$  в матеріалах гілок, при яких досягається максимальний ККД ( $\eta$ ) і відповідна електрична потужність (P) модулів.

Максимальна ефективність модулів з однорідних матеріалів, як і модулів з двосекційних гілок, досягається застосуванням матеріалів n- $Tl_{0,1}In_0,9Co_4Sb_{12}$  і p- $Yb_xLa_{0,85-x}Fe_2Co_{1,3}Sb_{12}$ . Ці матеріали використані також для оцінки ККД модулів з функціонально-градієнтних структур, створених шляхом формування неоднорідного розподілу концентрації індію уздовж вітки n-типу та ітербію уздовж вітки p-типу. Як видно з таблиці 6, ефективність модуля з таких матеріалів мало відрізняється від ККД секційних модулів і становить 10,6%. Каскадні модулі з  $Tl_{0,1}In_0,9Co_4Sb_{12}$  і  $Yb_xLa_{0,85-x}Fe_2Co_{1,3}Sb_{12}$  мають ККД на рівні 10,2%. Однак при використанні в холодному каскаді телуриду вісмуту (n- $(Bi_2Te_3)_{0,90}(Sb_2Te_3)_{0,05}$ ,  $\sigma = 1365 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ ; p- $(Bi_2Te_3)_{0,25}(Sb_2Te_3)_{0,75}(Sb_2Se_3)_{0,02}$ ,  $\sigma = 1570 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ ) і забезпеченні електричного узгодження каскадів ефективність такого модуля досягає значення ~ 12%.

В останні роки дослідниками отримано ряд термоелектричних матеріалів з потенційно високими робочими характеристиками [17, 18]. Серед них перспективним є  $Zn_4Sb_3$ , який має високу ефективність ( $ZT = 1.2 - 1.4$  при 400 °С) при досить

низькій собівартості. Ці фактори підтверджують можливість використання  $Zn_4Sb_3$  в якості вітки p-типу для середньотемпературних термоелектричних модулів. Максимальні значення ККД модулів отримані при використанні n-віток PbTe легуваного I<sub>2</sub>, а p-віток –  $Zn_{3,9}Cd_{0,1}Sb_3$  (табл. 7).

Видно, що у порівнянні з односекційними модулями застосування секційних і функціонально-градієнтних структур дозволяє збільшити ККД практично в 2 рази. Порівняння досліджених секційних структур на основі PbTe, Zn<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub> (табл. 7) з модулями на основі n- і p-PbTe (табл. 2) показує, що їх ефективності співрозмірні, а головною перевагою  $\beta$ - $Zn_4Sb_3$  є його низька вартість і кращі механічні властивості.

Дослідження каскадних структур з цих матеріалів (холодний – n-тип  $x = 0.01$ , p-тип  $x = 0.048$ ; гарячий – n-тип  $x = 0.059$ , p-тип  $x = 0.09$ )

показали, що максимальна ефективність двокаскадних модулів знаходиться на рівні 13% при температурі холодної сторони 50 °С і гарячої 500 °С.

Максимальна ефективність досліджених модулів з різних середньотемпературних матеріалів з вітками з однорідних, секційних, каскадних і функціонально-градієнтних структур наведена в табл. 8.

Як для односекційних, так і двосекційних модулів і модулів з ФГМ найбільш ефективними матеріалами є PbTe і Zn-Cd-Sb, а найменш ефективними є матеріали на основі силіцидів Mg і Mn. При цьому максимальне збільшення ККД при переході від односекційних до двосекційних модулів і модулів з ФГМ спостерігається у PbTe і Zn-Cd-Sb. Ефективність модулів на основі силіцидів Mg і Mn мало залежить від структури модулів (секційні, каскадні, ФГМ) і незначно зростає при переході від односекційних модулів до двосекційних

Таблиця 6

Параметри генераторних модулів із оптимальних матеріалів на основі CoSb<sub>3</sub> при  $T_{\text{гар}}=500 \text{ °С}$ ,  $T_{\text{хол}}=50 \text{ °С}$  (кількість термоелементів – 32, висота віток – 5,6 мм)

Вітка p-типу Вітка n-типу	$Yb_xFe_2Co_2Sb_{12}$ $x = 0,4-0,8$ [15]		$Yb_xLa_{0,85-x}Fe_2Co_{1,3}Sb_{12}$ $x = 0,17-0,42$ [16]	
	Модулі з односекційними вітками			
	$x_n = 0,3$ $P = 19 \text{ Вт}$	$x_p = 0,65$ $\eta = 6,8\%$	$x_n = 0,3$ $P = 22 \text{ Вт}$	$x_p = 0,25$ $\eta = 8,3\%$
Модулі з двосекційними вітками				
	$x_n^{\text{гор}} = 0,3$ $x_n^{\text{хол}} = 0,27$ $P = 27 \text{ Вт}$	$x_p^{\text{гор}} = 0,68$ $x_p^{\text{хол}} = 0,62$ $\eta = 9,1\%$	$x_n^{\text{гор}} = 0,3$ $x_n^{\text{хол}} = 0,27$ $P = 28,8 \text{ Вт}$	$x_p^{\text{гор}} = 0,25$ $x_p^{\text{хол}} = 0,22$ $\eta = 10,3\%$
Модулі с ФГМ				
	$P = 27,8 \text{ Вт}$	$\eta = 9,3\%$	$P = 29,7 \text{ Вт}$	$\eta = 10,6\%$
Двокаскадні модуль				
			$x_n^{\text{гор}} = 0,95$ $x_n^{\text{хол}} = 0,27$ $P = 14,1 \text{ Вт}$	$x_p^{\text{гор}} = 0,24$ $x_p^{\text{хол}} = 0,196$ $\eta = 10,2\%$
Модулі з односекційними вітками				
	$x_n = 0,25$ $P = 15 \text{ Вт}$	$x_p = 0,62$ $\eta = 5,4\%$	$x_n = 0,25$ $P = 18,4 \text{ Вт}$	$x_p = 0,25$ $\eta = 6,1\%$
Модулі з двосекційними вітками				
	$x_n^{\text{гор}} = 0,25$ $x_n^{\text{хол}} = 0,24$ $P = 27 \text{ Вт}$	$x_p^{\text{гор}} = 0,7$ $x_p^{\text{хол}} = 0,63$ $\eta = 7,4\%$	$x_n^{\text{гор}} = 0,25$ $x_n^{\text{хол}} = 0,24$ $P = 24,6 \text{ Вт}$	$x_p^{\text{гор}} = 0,23$ $x_p^{\text{хол}} = 0,2$ $\eta = 8,5\%$

Таблиця 7

Параметри генераторних модулів із матеріалів на основі PbTe, Zn<sub>4</sub>Cd, Sb<sub>3</sub> при різниці температур 50–500 °С (кількість термоелементів в модулі – 32, висота віток – 5,6 мм, площа перерізу віток 4x4 мм)

Модуль і вітки	Оптимальні параметри матеріалів віток (секцій)	Параметри модулів		
		Електрична потужність, Вт	Напруга, В	ККД, %
Односекційний	Вітка n-типу	11	3,28	7,6
	Вітка p-типу			
Двосекційний	Вітка n-типу	холодна	25,8	3,39
		гаряча		
	Вітка p-типу	холодна		
		гаряча		
Модуль з ФГМ	Вітка n-типу	[27]	23,5	3,2
	Вітка p-типу			

Таблиця 8

Максимальна ефективність термоелектричних генераторних модулів із середньотемпературних матеріалів для діапазону робочих температур 50–500 °С.

Матеріал	Модулі	ККД, %			
		Односекційні	Двосекційні	Каскадні	ФГМ
n-PbTe		8,9	14,35	–	15,8
p-PbTe					
n-PbTe		8,7	14,38	–	14,6
p-TAGS					
n-Co-Sb		8,3	10,3	10,2	10,6
p-Co-Sb					
n-Mg-Si		6,5	8,5	8,1	8,5
p-Mn-Si					
n-PbTe		7,6	14,6	13,2	15,5
p-(Zn-Cd-Sb)					
n-, p-Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>		–	–	10,9	–
n-PbTe p-TAGS					
n-, p-Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>		–	9,6	10,2	–
n-(Mg-Si) p-(Mn-Si)					

і до модулів з ФГМ. Згідно зростанню величини максимальної ефективності модулів досліджені

матеріали розміщені в наступний ряд:

$$\left\{ \begin{array}{l} n\text{-Mg-Si} \\ p\text{-Mn-Si} \end{array} \right. (\eta=8.5\%) < \left\{ \begin{array}{l} n\text{-Co-Sb} \\ p\text{-Co-Sb} \end{array} \right. (\eta=10.6\%) < \left\{ \begin{array}{l} n\text{-PbTe} \\ p\text{-TAGS} \end{array} \right. (\eta=14.6\%) < \left\{ \begin{array}{l} n\text{-PbTe} \\ p\text{-(Zn-Cd-Sb)} \end{array} \right. (\eta=15.5\%) < \left\{ \begin{array}{l} n\text{-PbTe} \\ p\text{-PbTe} \end{array} \right. (\eta=15.8\%)$$

З отриманих результатів випливає, що термоелектричні структури на основі n-, p-PbTe і n-PbTe, p-(Zn-Cd-Sb) мають практично однакову ефективність (на рівні 15.5-15.8%). Однак при виборі термоелектричного матеріалу перевагу слід віддавати сполукам на основі Zn-Cd-Sb, оскільки вони мають велику механічну міцність і меншу вартість. Застосування таких структур (PbTe, Zn-Cd-Sb) доцільно, якщо головним при виборі є висока ефективність термоелектричного перетворення тепла в електрику. Якщо головним є економічний показник і широке практичне застосування перевагу слід віддавати матеріалам на основі силіцидів металів змінної валентності.

## Висновки

1. Методом комп'ютерного проектування визначено оптимальні параметри матеріалів для одно-, двосекційних, каскадних термоелектричних генераторних модулів, а також модулів з функціонально-градієнтних матеріалів. Максимальна ефективність модулів на рівні 15.8% досягається застосуванням функціонально-градієнтних матеріалів на основі PbTe, що в 1.1 рази більше порівняно з двосекційними модулями і в 1.7 рази більше ККД односекційних модулів з PbTe.

2. Двосекційні і функціонально-градієнтні структури на основі матеріалів PbTe - TAGS мають дуже близькі значення максимальної ефективності (~14.5%). Це обумовлено тим, що збільшення ККД при нарощуванні кількості секцій забезпечується, в основному, внеском n - PbTe.

3. Максимальна ефективність двосекційних модулів і модулів з ФГМ на основі n-Mg-Si і p-Mn-Si при перепаді температур 50-

500 °С не перевищує 8.5%. Збільшення ККД до 10% досягається в каскадних структурах, де в холодному каскаді використовується матеріал на основі Bi-Te, а в гарячому – силіциди магнію та марганцю. Такі значення ККД модулів при відносно низькій вартості силіцидів дозволяють розширити області практичного використання середньотемпературних термоелектричних перетворювачів.

4. ККД модулів з матеріалів на основі CoSb в інтервалі робочих температур 50-500 °С знаходиться в межах 5-8% для односекційних модулів, 7-10% для двосекційних модулів і наближається до 11% для модулів з ФГМ. Каскадні структури, де в холодному каскаді використовуються матеріали на основі BiTe, а в гарячому скутерудити забезпечують ККД термоелектричного перетворення теплової енергії на рівні 11-12%.

5. Ефективність модулів з матеріалів PbTe-Zn<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub>, залежно від структури, становить 7.5-14.5%. При цьому термоелектричні структури на основі n-PbTe/p-Zn<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub> і n-PbTe/p-PbTe характеризуються однаковою максимальною ефективністю. Проте порівняно з p-PbTe матеріал на основі p-Zn<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub> має істотно меншу собівартість і кращі механічні властивості, що в цілому надає йому перевагу при виборі термоелектричного матеріалу для генераторних модулів середньотемпературного діапазону.

**Вихор Л.М.** – доктор фізико-математичних наук, старший науковий співробітник, головний науковий співробітник;

**Михайловський В.Я.** – доктор фізико-математичних наук, старший науковий співробітник, головний науковий співробітник;

**Мочернюк Р.М.** – молодший науковий співробітник

- [1] Л.И. Анатичук, Р.В. Кузь, Ю.Ю. Розвер, Термоелектрика 4,78 (2011).  
 [2] Е.П. Сабо, Термоелектричество 3, 30 (2000).  
 [3] Л.И. Анатичук, Л.Н. Вихор, Термоелектричество, Функціонально-градієнтні термоелектрические материалы, Том IV (Букрек, Черновцы, 2012).  
 [4] В.М. Шперун, Д.М. Фрейк, Р.І. Запхляк, Термоелектрика телуриду свинцю та його аналогів (Плай, Івано-Франківськ, 2000).  
 [5] S.H. Yang, T.J. Zhu, S.N. Zhang, J.J. Shen, X.B. Zhao, Journal of Electronic Materials 39(9), 2127 (2010).  
 [6] L.N. Vikhor, L.I. Anatychuk, Energy Conversion and Management 50, 23 (2009).  
 [7] Zh. Du, T. Zhu, X. Zhao, Materials Letters 66(1), 76 (2012).  
 [8] W. Liu, Q. Zhang, X. Tang, H. Li, J. Sharpet, Journal of Electronic Materials 40(5), 1062 (2011).  
 [9] W. Luo, H. Li, F. Fu, W. Hao, X. Tang, Journal of Electronic Materials 40(5), 1233 (2011).  
 [10] A.J. Zhou, T.J. Zhu, X.B. Zhao, S.H. Yang, T. Dasgupta, C. Stiewe, R. Hassdorf, E. Mueller, Journal of Electronic Materials 39(9), 2002 (2010).

- [11] S.-Ch. Ur, H.-H. Kim, Journal of the Korean Physical Society 55(3), 942 (2009).  
 [12] Y.Z. Pei, S.Q. Bai, X.Y. Zhao, W. Zhang, L.D. Chen, Solid State Sciences 10(10), 1422 (2008).  
 [13] B. Duan, P. Zhai, L. Liu, Q. Zhang, X. Ruan, Journal of Solid State Chemistry 193, 8(2012).  
 [14] B. Duan, P. Zhai, L. Liu, Q. Zhang, Materials Letters 79, 69 (2012).  
 [15] Ch. Zhou, D. Morelli, X. Zhou, G. Wang, C. Uher, Intermetallics 19(10), 1390 (2011).  
 [16] L. Zhou, P. Qiu, C. Uher, X. Shi, L. Chen, Intermetallics 32, 209(2013).  
 [17] Sh. Wang, F. Fu, X. She, G. Zheng, H. Li, X. Tang, Intermetallics 19(12), 1823 (2011).  
 [18] Sh. Wang, H. Li, D. Qi, W. Xie, X. Tang, Acta Materialia 59, 4805 (2011).  
 [19] H. Kong, Thermoelectric Property Studies on Lead Chalcogenides, Double-filled Cobalt Tri-Antimonide and Rare Earth-Ruthenium-Germanium, A dissertation of Doctor of Philosophy (Physics) (The University of Michigan, USA, 2008).  
 [20] Y. Pei, X. Shi, A. LaLonde, H. Wang, L. Chen, G. Jeffrey, Nature 473, 66 (2011).  
 [21] Л.Т. Струтинська, В.Р. Білинський-Слотило, В.Я. Михайловський, Термоелектрика 3, 45 (2012).  
 [22] Л.Т. Струтинська, В.Р. Білинський-Слотило, В.Я. Михайловський, Фізика і хімія твердого тіла 4, 1032 (2012).  
 [23] В.Р. Білинський-Слотило, Л.Н. Вихор, В.Я. Михайловський, Термоелектричество 1, 68 (2013).  
 [24] A. Harnwungmoung, K. Kurosaki, A. Kosuga, M. Ishimaru, Th. Plirdpring, R. Yimnirun, J. Jutimoosik, S. Rujirawat, Yu. Ohishi, H. Muta, Sh. Yamanaka, Journal of Applied Physics 112, 043509 (2012).  
 [25] X. Su, H. Li, Q. Guo, X. Tang, Q. Zhang, C. Uher, Journal of Electronic Materials 40(5), 1286 (2011).  
 [26] В.Р. Білинський-Слотило, Л.М. Вихор, В.Я. Михайловський, Р.М. Мочернюк, О.Ф. Семізіров, Термоелектрика 3, 71 (2013).  
 [27] Л.М. Вихор, В.Я. Михайловський, В.Р. Білинський-Слотило, Термоелектрика 2, 76 (2013).

Р.О. Денисюк

## Хіміко-механічне полірування Cd<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te розчинами на основі H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>–HI–цитратна кислота

Житомирський державний університет імені Івана Франка,

10008, м. Житомир, вул. В. Березівська 40, т. (0412) 37-27-63, e-mail: denisuk\_a.zu.edu.ua

Досліджено процес хіміко-механічного полірування (ХМП) монокристалів CdTe та Cd<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te (0,3 < x < 0,5) травниками системи HI – H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – цитратна кислота. Визначено вплив природи в'язкого компонента на швидкість і якість полірованої поверхні монокристалів. Розроблено режими ХМП для CdTe та твердих розчинів на його основі. Профілографічними та мікροструктурними аналізами досліджено стан полірованої поверхні та визначена її шорсткість.

**Ключові слова:** монокристал, кадмій телурид, тверді розчини, травник, швидкість травлення, хіміко-механічне полірування, шорсткість поверхні.

Стаття постуила до редакції 19.11.2013, прийнята до друку 15.12.2013.

### Вступ

Сучасні прилади містять робочі елементи та деталі, виготовлені з напівпровідникових матеріалів, що потребують спеціальних параметрів для надійного стабільного функціонування. Параметри і характеристики фоторезисторів та фотодіодів суттєво залежать від стану поверхні чутливих елементів. В зв'язку з цим в технології напівпровідникових матеріалів при виготовленні робочих елементів існують надзвичайно жорсткі вимоги: поверхня кристалів повинна бути однорідною, гладкою, без забруднень. Цим вимогам в найбільшій мірі відповідає хіміко-механічне полірування поверхні монокристалів та епітаксійних плівок. Про вплив різних способів обробки поверхні зразків на спектральний розподіл фоточутливості повідомляється в роботах [1, 2].

Напівпровідники CdTe та тверді розчини на його основі є перспективними матеріалами для виготовлення детекторів X- та γ-випромінювання і найбільш широко використовуються для робочих елементів приладів, що працюють у ІЧ-області спектру [3].

Для хімічного полірування кадмій телуриду та твердих розчинів Cd<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te розроблено іодидіючі травильні композиції, що володіють найповільнішими швидкостями хіміко-динамічного полірування (ХДП), характеризуються меншою токсичністю та порівняно високою якістю полірування, тому їх доцільно використовувати для різних етапів хімічної обробки монокристалів CdTe [4]. В роботі [5] проводили обробку твердих розчинів Cd<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te травниками системи H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>–HI–винна кислота та визначили залежність швидкості ХДП від вмісту мангану в монокристалі, а також встановлено розчини, що можуть бути використані для полірування з швидкостями обробки поверхні в межах 5-16 мкм/хв.

Узагальненню і систематизації літературних даних з механічної та хіміко-механічної обробки напівпровідникових сполук типу A<sup>III</sup>B<sup>V</sup> присвячена робота [6], але в даний час майже відсутні відомості про нові режими ХМП. Так, в роботі [7] здійснено хіміко-механічне полірування (ХМП) сполук A<sup>III</sup>B<sup>V</sup> та визначено вплив розведення органічним розчинником базового розчину на швидкість та якість поверхні при швидкостях полірування від 19,5 до 0,3 мкм/хв. Авторами [8] досліджено процеси, що відбуваються при розчиненні монокристалів CdTe та Cd<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te, при поліруванні травильними композиціями системи H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>–HI–лактатна кислота з швидкостями 0,5-41 мкм/хв. при ХМП та 2-15 мкм/хв. при ХДП.

Обробку CdTe та Cd<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te можна здійснювати в розчинах H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>–HI–цитратна кислота [9] при швидкостях полірування в межах 4-16 мкм/хв., але відомості про ХМП розчинами цієї системи не зустрічаються, хоча результати свідчать про перспективність використання даних травників. Тому метою даної роботи є вивчення особливостей хіміко-механічної взаємодії монокристалів CdTe та твердих розчинів Cd<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te з іодидіючими водними розчинами H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>–HI–цитратна кислота, виявлення впливу природи в'язких компонентів при розведенні базового травника на швидкість і якість ХМП, а також розробка і оптимізація складів поліруючих

розчинів з співвідношенням компонентів (в об. %): 2 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – 83 HI – 15 C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>. Швидкості розчинення матеріалів під час ХМП завжди більші, ніж при ХДП, оскільки крім хімічної дії на кристал чиниться механічний вплив, тому швидкості обробки напівпровідників збільшуються в декілька разів. Для CdTe та твердих розчинів Cd<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te швидкості полірування при ХМП у порівнянні з ХДП з використанням базового травника зростають в 5-8

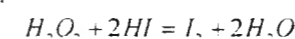
травильних композицій і створення методик та режимів ХМП вказаних напівпровідників.

### I. Методика експерименту

Для дослідження використовували монокристалічні зразки CdTe орієнтації (110) та неорієнтовані Cd<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te (0,3 < x < 0,5) з площею не менше 25 мм<sup>2</sup> та товщиною 1-2 мм. Перед початком проведення вимірювань поверхню обробляли універсальним травником і ретельно промивали 0,5 М розчином натрій тіосульфату та великою кількістю води.

Швидкість травлення визначали за зменшенням товщини кристалу [10] з використанням годинникового індикатора 2-МИП з точністю ± 0,5 мкм. Різницю товщини визначали як середнє арифметичне трьох-чотирьох вимірювань в одних і тих же точках пластини до і після травлення (розбіжність в зміні товщини не перевищувала 5 %). Для приготування травильних композицій використовували 43 %-ну іодидну кислоту, 30 %-ний гідроген пероксид, 20 %-ний водний розчин цитратної кислоти, всі реактиви марки "х.ч."

Попередньо було вибрано розчин з низькими швидкостями (до 10 мкм/хв) ХДП, який отримав назву "базового розчину". Цей розчин готували безпосередньо перед початком вимірювань і відстоювали в термостатичній комірці протягом 90-120 хв. для встановлення хімічної рівноваги реакції утворення іоду:



Для проведення процесу ХМП використовували скляний полірувальник, обтягнутий батистом та змочений приготуванням розчином, що в подальшому подавали із швидкістю 2 мл за 1 хв. Полірування проводили упродовж 2-10 хв при температурі 297 К ± 0,5 К та тиску 2-3 кПа, після чого для видалення залишків реагентів з поверхні кристалів їх промивали 0,5 М розчином натрій тіосульфату і великою кількістю дистильованої води. Потім пластини висушували в струмені сухого повітря. Мікροструктуру зразків досліджували на універсальному контрольному мікроскопі Leitz/laborlux 12HL з відеокамерою Leica DFC 3200 при збільшенні 50x=1500x. Максимальний діаметр поля зору становив 200-250 мкм. Для вимірювання шорсткості поверхні використовували безконтактний оптичний метод з використанням трьохмірного поверхневого профілографа "New View 5022S", що дозволяє кількісно оцінити шорсткість поверхні і висоту вертикальних відхилень від середньої лінії від 1 нм до 5000 мкм при швидкості сканування 10 мкм/с з розширенням 0,1 нм незалежно від збільшення.

### II. Результати експерименту та їх обговорення

Базовим розчином вибрано поліруючу

композицію системи 30 %-ний H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>–HI–цитратна кислота, яка травить вказані матеріали із швидкістю ХДП 8-10 мкм/хв. Такими властивостями володіє

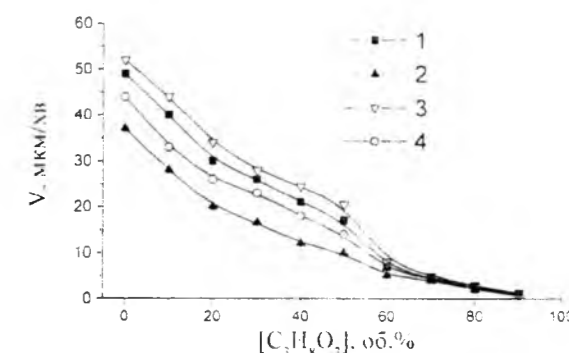
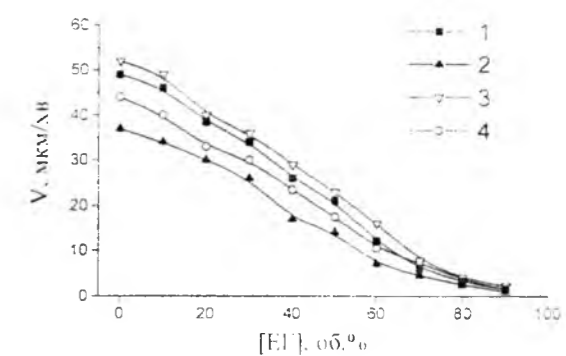
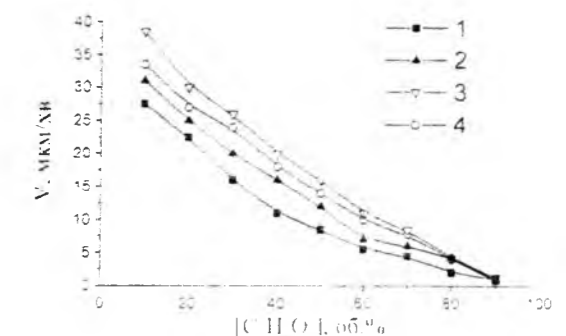


Рис. 1. Залежність швидкості ХМП монокристалів CdTe (1), Cd<sub>0,7</sub>Mn<sub>0,3</sub>Te (2), Cd<sub>0,57</sub>Mn<sub>0,43</sub>Te (3) та Cd<sub>0,5</sub>Mn<sub>0,5</sub>Te (4) від розведення базового травника ІБ 80%-ною лактатною кислотою (а), етиленгліколем (б) та гліцеринном (в).

розчин із співвідношенням компонентів (в об. %): 2 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – 83 HI – 15 C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>. Швидкості розчинення матеріалів під час ХМП завжди більші, ніж при ХДП, оскільки крім хімічної дії на кристал чиниться механічний вплив, тому швидкості обробки напівпровідників збільшуються в декілька разів. Для CdTe та твердих розчинів Cd<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te швидкості полірування при ХМП у порівнянні з ХДП з використанням базового травника зростають в 5-8

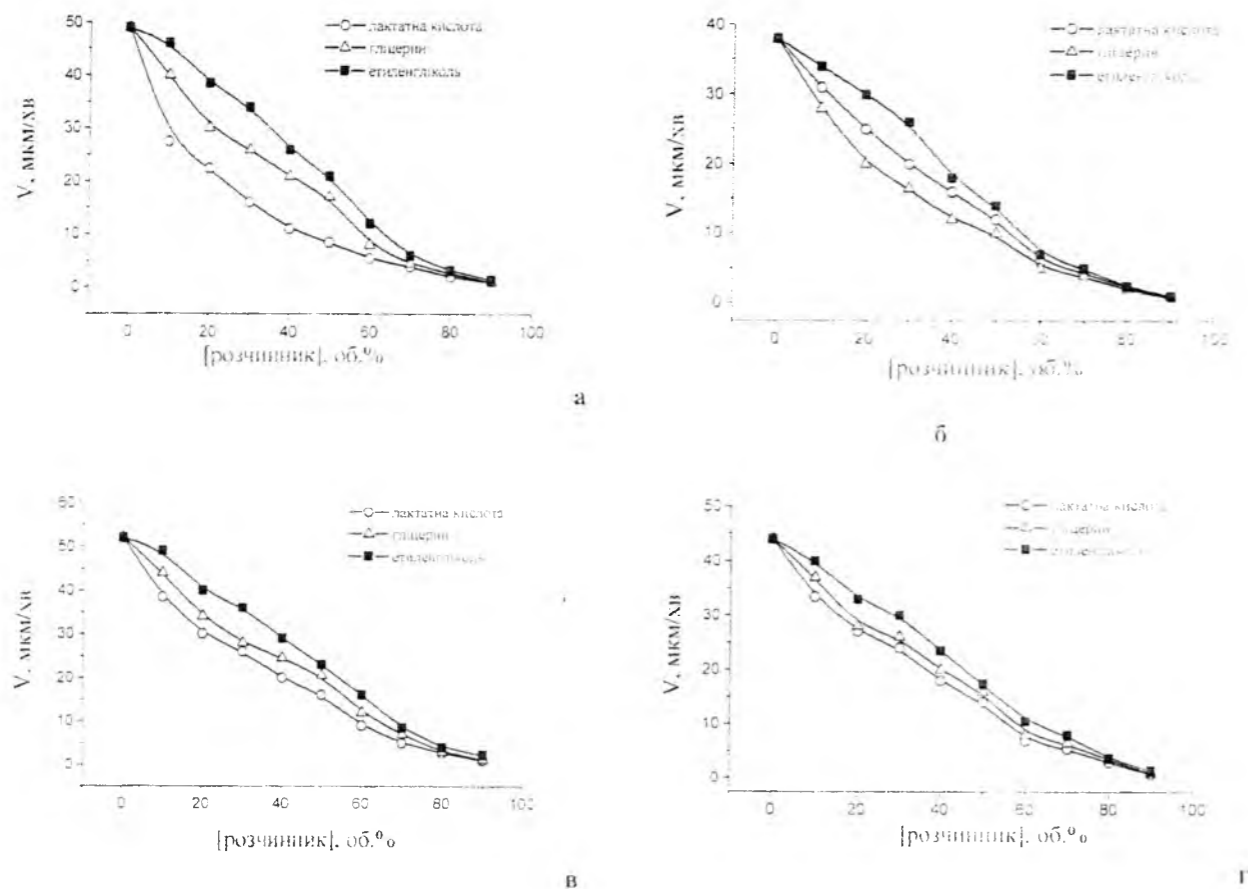


Рис. 2. Залежність швидкості хіміко-механічного полірування монокристалів CdTe (а), Cd<sub>0,7</sub>Mn<sub>0,3</sub>Te (б), Cd<sub>0,57</sub>Mn<sub>0,43</sub>Te (в) та Cd<sub>0,5</sub>Mn<sub>0,5</sub>Te (г) від розведення базового травника ІБ в'язким органічним компонентом.

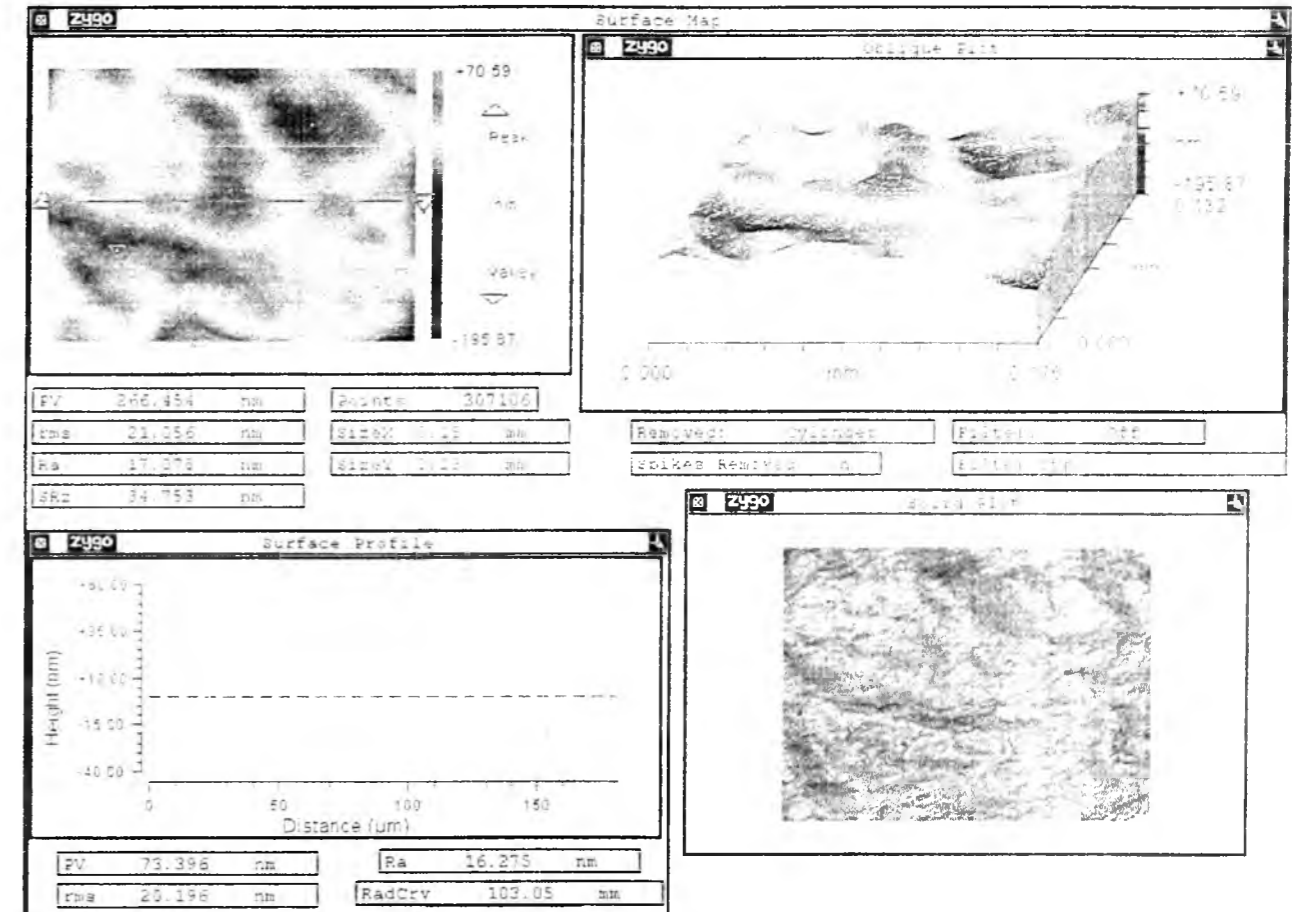


Рис. 3. Мікроструктура та шорсткість поверхні CdTe після ХМП в травильній суміші H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – HI – C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O розведеною 80%-вою лактатною кислотою у співвідношенні 1 : 4.

Шорсткість поверхні зразків після ХМП в розчині H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – HI – цитратна кислота (20% БР+80% лактатна кислота)

Таблиця

Напівпровідник	Обробка	Шорсткість, нм		
		R <sub>a</sub>	SR <sub>z</sub>	Rms
CdTe	ХМП	17.078	34.375	21.056
Cd <sub>0,7</sub> Mn <sub>0,3</sub> Te	ХМП	17.668	48.631	26.144
Cd <sub>0,5</sub> Mn <sub>0,5</sub> Te	ХМП	17.739	47.652	22.761

раз. Щоб контролювати концентрацію іоду в травильній композиції і покращити умови проходження дифузійних процесів під час ХМП іодидіючий базовий травник додатково розводили в'язкими розчинниками (80 %-ною лактатною кислотою, етиленгліколем або гліцерином).

Встановлено, що швидкості розчинення монокристалів CdTe та твердих розчинів Cd<sub>0,7</sub>Mn<sub>0,3</sub>Te, Cd<sub>0,57</sub>Mn<sub>0,43</sub>Te і Cd<sub>0,5</sub>Mn<sub>0,5</sub>Te при розведенні базового травника модифікаторами в'язкості сповільнюються внаслідок зменшення концентрації окисника в травнику, що подається на скляний полірувальник, і досягають 0,5 мкм/хв. при розведенні 1: 9 (рис. 1). При цьому поверхня напівпровідників залишається якісною, полірованою. Визначено, що при розведенні базового травника лактатною кислотою спостерігається зменшення

швидкості розчинення досліджуваних матеріалів від 40-27 до 0,5-1,0 мкм/хв. (рис. 1). Найповільніше відбувається полірування кадмій телуриду. Схожий вигляд мають криві залежності швидкості ХМП від розведення травника етиленгліколем та гліцерином (рис. 1, б, в) із максимальними швидкостями полірування 55-36 мкм/хв., які також досягають значень 0,5 мкм/хв. при розведенні в 10 разів. Помітно, що при розведенні травника етиленгліколем та гліцерином, швидкості розчинення CdTe мають більші значення від швидкості полірування Cd<sub>0,5</sub>Mn<sub>0,5</sub>Te, це, можливо, пов'язано з тим, що іони мангану легше утворюють комплексні сполуки з лактатною кислотою, ніж іони кадмію. При розведенні базового розчину більше ніж в 7 разів швидкості полірування досліджуваних зразків зменшуються до значень менше 10 мкм/хв., відповідно, такі травильні розчини можна

використовувати для ХМП з контрольованими низькими швидкостями.

На рис. 2 помітний вплив природи модифікатора в'язкості на швидкість ХМП, причому для всіх напівпровідникових сполук залежності є подібними, а швидкість полірування збільшується при розведенні базового розчину в послідовності: **лактатна кислота** → **гліцерин** → **етиленгліколь**. Така залежність може бути пов'язано із взаємодією вільного іоду з розчинником, внаслідок чого зменшується його концентрація, або зменшенням здатності в'язкого розчинника до комплексоутворення біля поверхні кристалу, що прискорює процес окиснення. Якість полірованої поверхні покращується в ряду: **лактатна кислота** → **етиленгліколь** → **гліцерин**, що, очевидно, пов'язано із збільшенням кінематичної в'язкості органічних розчинників в цьому ряді, і, як наслідок, рівномірної дифузії вільного іоду в травильній композиції, який реагує з кристалом та згладжує мікронерівності його поверхні.

Розробленими нами травильними розчинами можна проводити ХМП тонких епітаксійних плівок CdTe та твердих розчинів Cd<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te з контрольованими швидкостями полірування від 50 до 0,5 мкм/хв. і високою якістю отриманої поверхні, про що свідчать дані таблиці. На рис. 3 представлена

мікроструктура і шорсткість поверхні CdTe після ХМП розчином H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> HI-цитратна кислота, розведеним лактатною кислотою (аналогічні результати були отримані і для інших досліджуваних напівпровідникових матеріалів). Після ХМП поверхню монокристалів потрібно промивати 0,5 М розчином натрій тіосульфату для нейтралізації активних компонентів травника і промивати великою кількістю дистильованої води.

## Висновки

Досліджено кінетичні закономірності хіміко-механічного полірування CdTe та Cd<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te (x = 0,30; 0,43; 0,50) в іодидіючих розчинах HI – H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – цитратна кислота. Показано, що при розведенні базового поліруючого травника органічними розчинниками (лактатною кислотою, етиленгліколем або гліцерином) формуються поліруючі травники, що характеризуються високою якістю хіміко-механічного полірування поверхонь досліджуваних кристалів. Встановлено, що найповільнішими швидкостями ХМП полірування володіють травники, розведені лактатною кислотою, а якість полірування покращується із збільшенням кінематичної в'язкості органічного розчинника. Методами мікроструктурного та профілографічного

аналізів досліджено стан поверхні кристалів та визначена їх шорсткість після полірування розробленими травильними композиціями, які формують поверхню високої якості ( $R_z \leq 50$  нм).

*Денисюк Р.О.* – кандидат хімічних наук, доцент кафедри хімії

- [1] Я.А. Угай, Неорганические материалы. 31(1), 37 (1995).  
 [2] И.А. Кировская, Неорганические материалы. 31(12), 1530 (1995).  
 [3] В.А. Перовишников, Высокочистые вещества. (2), 5 (1995).  
 [4] О.Р. Гуменюк, В.Н. Томашик, З.Ф. Томашик, Оптоэлектроника и полупроводниковая техника. (37), 147 (2002).  
 [5] Р.А. Денисюк, В.Н. Томашик, З.Ф. Томашик, А.С. Чернюк, В.И. Грыцив, Оптоэлектроника и полупроводниковая техника. (44), 80 (2009).  
 [6] І.О. Шелюк, З.Ф. Томашик, В.М. Томашик, І.Б. Стратійчук, Р.О. Денисюк, Фізика і хімія твердого тіла. 12(2), 411 (2011).  
 [7] Р.О. Денисюк, В.М. Томашик, З.Ф. Томашик, В.І. Грыцив, Фізика і хімія твердого тіла. 13(2), 410 (2012).  
 [8] В.Н. Томашик, З.Ф. Томашик, Неорганические материалы. 30(12), 1498 (1994).  
 [9] R.O. Denysyuk, V.M. Tomashik, Z.F. Tomashik, O.S. Chernyuk, V.I. Grytsiv, Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics. 12(2), 125 (2009).  
 [10] Г.М. Орлова, Т.П. Ермолаева, Журнал прикладной химии. 54(9), 1960 (1981).

R.O. Denysyuk

### Chemical and Mechanical Polishing of $Cd_{1-x}Mn_xTe$ by Solutions Based on $H_2O_2$ –HI–Citric Acid

Zhytomyr State University named by Ivan Franko  
10008, Zhytomyr, 40 V. Berdichevsky, T. (0412 37-27-63), e-mail denisuk@zu.edu.ua

The process of chemical and mechanical polishing  $CdTe$  and  $Cd_{1-x}Mn_xTe$  ( $0.3 < x < 0.5$ ) solid solutions by the solutions  $HI-H_2O_2$ –citric acid has been established. There is investigated the influence of the nature of the viscous component on the etching rate and quality of the polished surface single crystals. It is shown that at the dissolving by the basic polishing etchant with organic solvents (lactic acid, ethylene glycol or glycerol) surfaces of the studied crystals with high quality have been formed. It is found that by slowest etching rate of the chemical mechanical polishing are characterized the solvents with lactic acid, and the polishing quality improves with increasing kinematic viscosity of the organic solvent. Profilography and microstructure analyzes examined the condition of the polished surface and defined their roughness after polishing ( $R_z \leq 50$  nm).

## Галушаку Мар'яну Олексійовичу

*проректору з науково-педагогічної роботи,  
завідувачу кафедри загальної та прикладної фізики  
Івано-Франківського національного технічного університету  
нафти і газу, заслуженому працівнику освіти України,  
академіку Академії наук вищої школи України,  
Соросівському професору, доктору фізико-математичних наук,  
професору*



# 70

### Вельмишановний Мар'яне Олексійовичу!

*Щиро вітаємо Вас з Ювілеєм!  
Бажаємо Вам міцного здоров'я, щастя, благополуччя, подальших успіхів у нових  
починаннях, щоденних справах, сміливих планах та сподіваннях.  
Хай Вас підтримують та надихають рідні люди, розуміють та допомагають  
колеги, минають негаразди та непорозуміння.  
Хай доля збагачує Вас життєвою мудрістю, енергією, натхненням та радістю  
сьогодення.*

Редакційна колегія.

## Галушак Мар'ян Олексійович

Народився 6 лютого 1944 р. в с. Колодіївка Тисменицького району Івано-Франківської області. У 1960 році вступив на фізико-математичний факультет Івано-Франківського педагогічного інституту (тепер ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»), який з відзнакою закінчив 1965 року. Працює в університеті з 1977 р.

За загальним керівництвом проф. Фреїка Д.М. у 1977 р. захистив кандидатську, а в 2004 р. докторську дисертації зі спеціальності «Фізика твердого тіла», в яких вирішив ряд проблем фізики і технології напівпровідникових матеріалів, що знайшли застосування в опто- та мікроелектроніці. Підготував п'ять кандидатів фізико-математичних наук та зараз здійснює керівництво аспірантами. Автор і співавтор більше 200 наукових праць, 5 монографій, 22 патентів та 2 авторських свідоцтв.

Багатолітня співпраця Мар'яна Олексійовича як вченого-науковця з проф. Фреїком Д.М. сприяє розв'язанню технологічних завдань напівпровідникового матеріалознавства, зокрема, розробці та створенню вискоелективних термоелектричних перетворювачів сонячної енергії як альтернативи традиційним джерелам. За дані роботи Івано-Франківською ОДА визнані «Кращим науковцем року» (2006 р.) і «Кращим вченим-винахідником» (2012 р.). Є членом Українського фізичного товариства та співорганізатором 12 Міжнародних конференцій з проблематики дослідження «Фізика і технології напівпровідникових плівок», членом редколегії ряду науково-технічних журналів – «Методи та прилади контролю якості» та «Фізика і хімія твердого тіла», членом спеціалізованої Вченої ради із захисту кандидатських і докторських дисертацій за спеціальностями «Прилади і методи контролю та визначення складу речовини» та «Автоматизація технологічних процесів».

Як педагог-методист являється членом Вченої ради і Наукової ради та головою Методичної ради університету, розробив і впровадив у навчальний процес рейтингову систему оцінювання і контролю знань студентів (1995 р.), яка є невід'ємною складовою кредитно-модульної системи організації і проведення навчального процесу. Для підвищення професійного рівня професорсько-викладацького складу створив спільно з Національною академією педагогічних наук України Центр педагогічної майстерності викладачів технічних ВНЗ (перший в Україні, 2006 р.) і з цією ж метою започаткував проведення Всеукраїнських науково-методичних конференцій з проблем «Теорії і методики саморозвитку педагогічної майстерності педагогів вищих технічних закладів України» (2009 р., 2011 р.). Видав 25 навчальних посібників з фізики для студентів технічних спеціальностей ВНЗ, 16 з яких отримали Гриф МОН України. Указом Президента України йому було присвоєно почесне звання «Заслужений працівник освіти України» (2000 р.), двічі Міністерством освіти і науки України нагороджений однією з найвищих освітянських нагород – знаком «Петро Могила» (2007 р., 2009 р.), занесений до книги «Науково-освітній потенціал України» (2011 р.).

*Мар'ян Олексійович як педагог і науковець вважає, що підготувати фахівця, який би відповідав вимогам часу, неможливо без поєднання навчального процесу і наукових досліджень. «Тож пам'ятаю, що я, насамперед, – учитель, а тому мушу йти в ногу з часом і навіть його випереджати».*

*Друзі, колеги.*

Проценку  
Івану Юхимовичу

*заслуженому діячу науки і техніки України,  
завідувачу кафедри прикладної фізики Сумського державного університету,  
доктору фізико-математичних наук, професору,  
головному редактору "Журналу нано- та електронної фізики",  
члену редакційної колегії журналу «Фізика і хімія твердого тіла»,  
члену організаційного комітету міжнародних конференцій з «Фізика і  
технології тонких плівок та наносистем»*



70

## Вельмишановний Іване Юхимовичу!

*З цієї присмної нагоди зичимо Вам щирі та сердечні вітання. Відрадно, що Ваш багатий життєвий і професійний досвід, почуття відповідальності принесли заслужений авторитет серед колег та краян. Нехай усе хороше, зроблене з душею та натхненням, повертається до Вас сторицею.*

*Щиро зичимо Вам подальших успіхів, безмежної енергії та насаги у Ваших добрих справах, нових починаннях і зверненнях на благо рідної України!  
Доброго Вам здоров'я, щастя, родинного тепла і Божої ласки!*

Редакційна колегія.



**Проценко Іван Юхимович**

Народився 01 лютого 1944 р. в с. Святилівка Глобинського району Полтавської області. У 1961 р. вступив до Харківського державного університету на фізичний факультет за спеціальністю «Фізика» кафедри експериментальної фізики. Після закінчення університету одразу вступив до аспірантури при кафедрі експериментальної фізики Харківського державного університету.

Кандидатську дисертацію на тему «Електронографічні дослідження структури тонких плівок ОЦК металів V і VI груп» захистив у 1973 р. (науковий керівник Гладких М.Т.). Докторську дисертацію на тему «Розмірні ефекти у кристалічних структурах та електрофізичних властивостях тонких плівок перехідних d-металів» захистив у 1991 р.

З 1973 р. на викладацькій роботі: старший викладач, доцент кафедри фізики (1973 – 1980 рр.); завідувач кафедри фізики (1980 – 1990 рр.); професор кафедри фізики Сумського державного педагогічного інституту ім. А.С. Макаренка (1991 – 1993 рр.); професор кафедри прикладної фізики (1993 – 1995 рр.); з 1995 р. – завідувач кафедри прикладної фізики Сумського державного університету (СумДУ).

Проценко Іван Юхимович підготував 3 доктори і 16 кандидатів фізико-математичних наук. З 1997 до березня 2011 року – голова, з квітня 2011 року – член спеціалізованої вченої ради Д 55.051.02 при Сумському державному університеті.

Напрямок наукової роботи проф. Проценка І.Ю. – електронні і атомні процеси в електрофізичних і магніторезистивних властивостях наноструктурованих плівкових матеріалів. Основні наукові досягнення пов'язані з вивченням фазового розмірного ефекту в нанорозмірних плівках перехідних d-металів: розмірних ефектів в електропровідності і тензочутливості одно- і багатошарових плівкових систем та в параметрах електроперенесення: процесів взаємної дифузії атомів в нанорозмірних плівкових системах: магніторезистивних властивостей (магнітоопір і гігантський магнітний опір) у мультишарах і гранульованих плівкових сплавах із спин-залежним розсіюванням електронів; розробці феномено-логічних моделей для термічного коефіцієнту опору, коефіцієнту тензочутливості та магнітоопору для плівкових систем з необмеженою і обмеженою взаємною розчинністю атомів та при стабілізації гранульованого стану.

Опублікував понад 250 наукових і навчально-методичних праць.

Проценко І.Ю. – головний редактор «Журналу нано- і електронної фізики» (СумДУ, м. Суми), який індексується науково-метричною базою даних Scopus; член редколегій журналів «Вопросы атомной науки и техники» (ННЦ ХФТІ, м. Харків) та «Фізика і хімія твердого тіла» (Прикарпатський національний університет, м. Івано-Франківськ).

З 1973 року викладає навчальні дисципліни: «Загальна фізика», «Електродинаміка», «Теорія відносності», «Стати-стична фізика і термодинаміка», «Фізика твердого тіла», «Фізика тонких плівок», «Технологія тонких плівок», «Фізичні властивості тонких плівок», «Прилади і методи дослідження плівкових матеріалів».

За сумлінну працю і значний вклад у розвиток науки І.Ю. Проценка присвоєно почесні звання «Відмінник освіти України» (1982 р.), заслужений діяч науки і техніки України (2004 р.), академік Російської академії природничих наук (2004 р.), нагороджений Знаком Міністерства освіти і науки України «За наукові досягнення» (2009 р.).

Життєве кредо: «Самоосвіта – шлях до успіху», улюблений вислів: «Істина завжди конкретна».

*Друзі, колеги.*

**Кланічці****Володимиру Михайловичу**

*директору Інституту природничих наук,  
завідувачу кафедри теоретичної і експериментальної фізики,  
вченому секретарю спеціалізованої вченої ради  
Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника,  
члену методичної комісії з фізики МОН України,  
постійному члену оргкомітету Міжнародних конференцій  
з фізики і технології тонких плівок та наносистем,  
відповідальному секретарю журналу „Фізика і хімія твердого тіла”, професору*



**65**

**Вельмишановний Володимир Михайлович!**

*Від щирого серця бажаємо, аби всі Ваші справи вченого педагога, керівника,  
друга і батька були невідкладні плину часу та зміні поколінь.*

*Прийміть найщиріші побажання міцного здоров'я, особистого щастя,  
невичерпної енергії і наснаги у всіх ваших добрих справах. Хай у вашому домі  
завжди панують мир і злагода, у серці – доброта, а у справах – мудрість та  
виваженість. Нехай доля і надалі буде прихильною до Вас, даруючи радість  
життя, незрадливу удачу, вірних і надійних друзів.*

**Редакційна колегія.**

## Кланічка Володимир Михайлович

Народився 28 січня 1949 р. в селі Довге Тисменецького району Івано-Франківської області. Закінчив фізико-математичний факультет Івано-Франківського педагогічного інституту у 1969 р. Працював на посаді вчителя фізики Краснолітської середньої школи Верховинського району Івано-Франківської області. Навчався в аспірантурі з 1970 р. по 1973 р. при кафедрі рентгенометалофізики Львівського національного університету імені Івана Франка. Дисертацію на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук захистив у 1973 р. З 1973 р. – викладач, старший викладач, доцент кафедри фізики фізико-математичного факультету, заступник декана, з 1982 р. По 2004 р. – декан фізико-математичного і фізичного факультетів. З 1991 р. завідує кафедрою теоретичної і експериментальної фізики університету. З 2004 р. по даний час – директор Інституту природничих наук Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

За період роботи деканом факультетів, директором Інституту виявив великі організаторські здібності при відкритті і становленні університетських спеціальностей: фізика, математика, хімія, радіофізика і електроніка, образотворче мистецтво, креслення і художня праця, фінанси і кредит, облік і аудит, які формувались на базі фізико-математичного факультету. Під його керівництвом і безпосередньо з його участю відкриті і успішно функціонують нові кафедри - теоретичної і експериментальної фізики, агрохімії і ґрунтознавства, лісівництва і ін. Обладнано сучасні комп'ютерні лабораторії, навчально-методичні кабінети, відкрито нові науково-дослідні лабораторії з перспективних напрямків природничих наук, створено науково-навчально-виробничий комплекс, який інтегрує діяльність Інституту природничих наук, підприємств, навчальних закладів I і II рівнів акредитації, гімназій, ліцеїв регіону в справі підготовки кваліфікованих фахівців.

За заслуги у розвитку вищої освіти нагороджений відзнакою Президента України орденом "За заслуги" III ступеня.

Наукові інтереси проф. Кланічки В.М. знаходяться в галузі фізики металів, фізики і технології тонких напівпровідникових плівок, хімії твердого тіла.

Керує науково-дослідною роботою студентів. Результати студентських наукових досліджень захищаються як дипломні і магістерські проекти та публікуються у наукових журналах.

Опублікував більше 100 наукових праць, у тому числі монографії і навчальні посібники.

Він є постійним членом і співголовою оргкомітетів ряду міжнародних наукових конференцій з фізики і технології тонких плівок, які періодично проводяться на базі університету і відомі в наукових колах як України так і зарубіжжя.

Проф. Кланічка В.М. є головою науково-методичної комісії з фізики університетів України. Він бере активну участь у розробці стандартів вищої освіти – освітньо-кваліфікаційних характеристик, освітньо-професійних програм підготовки бакалаврів фізики, як член робочої групи з розробки галузевих стандартів вищої освіти з напрямку «Фізика». Доклав багато зусиль для розробки професійних завдань, розподілу змісту освітньо-професійної програми, формування системи змістових модулів, вимог до системи освіти та професійної підготовки фахівців.

Володимир Михайлович, віддаючись педагогічній, організаторській та виховній роботі, заслужив велику повагу у студентів та колег. Він визнаний організатор освіти педагогічними колективами як нашого ВНЗ, так і інших навчальних закладів України. Зараз знаходиться у творчому піднесенні.

То нехай так продовжується ще довго! Доброго здоров'я і наснаги Вам, Володимире Михайловичу! Щастя і добра!

*Друзі, колеги.*

## Інформація для авторів

В журналі "Фізика і хімія твердого тіла" друкуються статті, які містять відомості про наукові дослідження та технічні розробки у напрямках:

- кристалохімія і термодинаміка твердого тіла;
- фізика, хімія і технологія кристалів та тонких плівок;
- фізика і хімія поверхні;
- наноструктури і нанотехнології;
- фазові діаграми рівноваги;
- гетерогенні системи та міжфазні взаємодії;
- композитні та конструкторські матеріали;
- інформаційні та електронні технології;
- фізика і техніка НВЧ.

Журнал "Фізика і хімія твердого тіла" визнаний Рішенням ВАК України фаховим виданням із фізико-математичних, хімічних та технічних наук.

Журнал "Фізика і хімія твердого тіла" видається один раз на квартал зі статтями українською або англійською мовами.

Рукопис подається автором українською чи англійською мовами у двох примірниках. До рукопису додається диск з текстовим файлом і малюнками. Електронна копія матеріалу може бути надіслана до редакції електронною поштою.

Загальний обсяг статті, включаючи рисунки, таблиці, не повинен перевищувати 8 сторінок, укладених згідно вимог журналу: обсяг оглядових статей – до 25 стор.

*Електронна копія статті повинна задовольняти наступним вимогам:*

1. Електронна копія матеріалу надсилається одночасно з твердою копією тексту та малюнків.
2. Текст статті приймається у форматі MS Word (\*.rtf, \*.doc)
3. Малюнки приймаються у форматах: TIFF, GIF, BMP, JPEG, CDR, MathCad, Microcal Origin (\*.orj). Малюнки, виконані пакетами математичної та статистичної обробки, повинні бути конвертовані у вищевказані графічні формати.

Статті надсилаються за адресою:

*Редакція журналу "Фізика і хімія твердого тіла"  
Фізико-хімічний інститут  
Прикарпатський національний  
університет ім. Василя Стефаника  
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76000, Україна  
E-mail: [fess@pu.if.ua](mailto:fess@pu.if.ua), [freik@pu.if.ua](mailto:freik@pu.if.ua)  
Факс: (03422)3-15-74 тел.: (0342)59-60-82, 50-37-52*

Статті повинні бути виконані згідно наступних правил:

*На першій сторінці слід вказати:*

1. 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.

*Анотація:* об'єм – до 200 слів; пишеться українською і англійською мовами. Перед текстом резюме відповідною мовою вказуються: прізвища та ініціали всіх авторів, назва статті, адреса організації (для кожного з авторів).

*Основні критерії якості анотації англійською мовою до україномовних статей*

*Анотації повинні бути:*

1. Інформативними (не містити загальних слів).
2. Оригінальними (не бути калькою україномовної анотації).
3. Змістовними (відображати основний зміст статті і результати досліджень).

*Домашня сторінка в мережі Інтернет: [http://www.pu.if.ua/inst/phys\\_chem/start/pcss](http://www.pu.if.ua/inst/phys_chem/start/pcss)*

4. Структуровані (слідувати логіці опису результатів у статті).
5. «Англомовними» (написані якісною англійською мовою).
6. Компактними (укладатися в об'єм від 100 до 250 слів).

**Ключові слова:** їх кількість не повинна перевищувати десяти одиниць. Допускається використання нероздільних термінів, що складаються з двох-трьох слів.

**Текст:** набирати шрифтом Times New Roman 12 кеглем через два інтервали на папері формату А4 (всі поля: зверху, знизу, зліва і справа – по 2 см). Назва статті (16 кегль), а також заголовки підрозділів (11 кегль) відзначаються напівжирним шрифтом. У назві статті не допускається запис скорочень, навіть загальноприйнятих. Всі одиниці вимірювання повинні бути у Міжнародній системі одиниць (СІ). Текст набирати в одну колонку.

**Рівняння:** необхідно друкувати у редакторі формул MS Equation Editor. Необхідно дати визначення величин, що з'являються в тексті вперше.

**Таблиці:** повинні бути виконані на окремих сторінках у табличних редакторах. Використання символів псевдографіки для оформлення таблиць не дозволяється.

**Рисунки:** шириною до 8 см або до 16 см кожен подаються на окремому аркуші. На зворотній стороні вказати номер рисунка, прізвище першого автора та підпис до рисунка (скорочено). Товщина осі на графіках повинна складати 0,5 pt, товщина кривої – 1,0 pt. Рисунки повинні бути якісні, розміри підписів до осей та шкали – 10 pt при вказаних вище розмірах рисунка.

**Підписи до малюнків і таблиць:** друкуються у рукописі після літературних посилань на окремому аркуші через два інтервали 10 кеглем.

**Ілюстрації:** приймаються до друку тільки високоякісні. Підписи і символи повинні бути вдруковані. Не приймаються до друку негативи, слайди.

**Фотографії:** повинні надаватися у вигляді оригінальних відбитків.

**Посилання на літературу:** повинні нумеруватись послідовно у порядку їх появи в тексті статті.

**Для посилань використовуються наступні формати:**

**Книги:** Автор(и) (ініціали, потім прізвища). Назва книги (Видавництво, місто, рік видання).

*Приклад:*

[1]. И.М. Цидилковский, Электроны и дырки в полупроводниках (Наука, Москва, 1972).

**Журнали:** Автор(и) (ініціали, потім прізвища). Назва журналу (використовуються аббревіатури тільки для відомих журналів), номер тому (номер випуску в дужках), номер початкової сторінки (рік видання в дужках).

*Приклад:*

[2]. N. Blutzer, A.S. Jensen. Opt. Eng. 26(3), 241 (1987).

**Матеріали конференцій:** Автор(и) (ініціали, потім прізвища). Назва конференції (видавництво, місто, рік), номер сторінки.

*Приклад:*

[3]. O. Sokolov, XIV International Conference on Physics and Technology of Thin Films and Nanostructures (Vyshha shkola, Lviv, 2013), p. 120.

**Література повинна подаватись на мові оригіналу та транслітеровано латиницею окремим файлом!!!**

**До рукопису додаються:**

1. **Угода про передачу авторських прав.**
2. **Рекомендація** до друку одного з членів редакційної колегії журналу або перелік можливих рецензентів з їхньою адресою.
3. **Експертний висновок:** висновок експертної комісії про можливість відкритої публікації даної роботи (для авторів з України і країн СНД). За відсутністю експертного висновку всю відповідальність за подану інформацію несуть автори.
4. **Відомості про авторів:** прізвище, ім'я, по-батькові, науковий ступінь, вчене звання, посада, повна поштова та електронна адреси кожного з авторів. Слід вказати адрес для листування.

**Information for authors**

**The articles are published in this journal over the following fields:**

- Crystallochemistry and thermodynamics of Solid State;
- Physics, chemistry and technology of crystals and thin films;
- Physics and chemistry of surface;
- Nanostructures and nanotechnologies;
- The phase diagrams of equilibrium;
- Heterogenous systems and line-to-line interplays;
- Composite and structural materials;
- Information and electronic technologies;
- Physics and technics of Super High Frequency.

Journal "Physics and Chemistry of Solid State" is include to the list of High Attestation Commission of Ukraine at the physics-mathematics, chemical, and technical branches of science.

Articles would be published in Ukrainian or English and supplemented with a text file and figures on a diskette. An electronic copy may be submitted by E-mail.

All articles do not exceed 8 pages, including figures. The review articles should be no more 25 page, which form to these requests.

***The rules for submission of electronic copies are as follows:***

1. An electronic copy should be submitted on a diskette or by email simultaneously with sending a hard copy of the manuscript.

2. Acceptable text formats: MS Word (rtf, doc).

3. Acceptable graphic formats for figures: TIFF, GIF, BMP, JPEG, CDR, MathCad, Microcal Origin (\*.opj). Figures created using software for mathematical and statistical calculations would be converted into one of these formats.

**Address of Edition:**

*Journal "Physics and Chemistry of Solid State"*

*Physics-Chemical Institute*

*at the Vasyl Stefanyk National Precarpathian University,*

*57, Shevchenko Str.,*

*Ivano-Frankivsk, 76000,*

*Ukraine*

*Email: fess@pu.if.ua, freik@pu.if.ua*

*Fax: +38 (03422) 3-15-74*

*Tel.: (0342) 59-60-82, 50-37-52*

Authors may be receive necessary number of journal at the indicated address.

**Articles should be supplemented with:**

***At the first page must be write:***

1. PACS or Universal Decimal Classification code. Several comma separated codes are allowed.
2. Title of the paper and name(s) of the author(s).
3. Name of affiliated institution, full address, telephone and fax numbers, email addresses (if available).

**Abstract:** up to 200 words in English and Ukrainian. Before the beginning of the abstract text, one should indicate the paper title, surnames and initials of the all authors in the same language.

**Keywords:** their amount must not exceed ten word units. In the specific cases it is acceptable to

use two or three word terms. These words must be placed under the abstract and written in the same language.

**Text** should be printed double spaced on white paper (A4 format; margin: top, bottom, left, and right– 20 mm) with a 12 point font (Times New Roman). Titles of the paper (16 pt) and chapters (11 pt) should be typed with bold capitals. It is impossible to make cuttings at the title. All unit of measure may be write at the System International of Units. Text may be write on one column.

**Equations** should be entered using MS Equation Editor. Papers with handwritten equations are not accepted. Notations should be defined when first appearing in the text.

**Tables** should be submitted on separate pages in the format of appropriate table processors (see above). Use of pseudographic characters is not allowed.

**Figures:** each figure should be printed on a separate page of the manuscript. Measurement units should be indicated after a comma (not in parentheses). On the back side, write with a pencil the paper title, author(s) name(s) and figure number, and mark the top side with an arrow. The axis lines thick may be 0.5 pt on figures, lines thick – 1.0 pt. Figures may be very quality, size of letters – 10 pt at the indicated of beginning sizes of figures.

**Captions for figures and tables** should be printed doublespaced on the separate page.

**Illustrations:** start for printing only high-quality. The signatures and figures should be printed. The negative images, and slides do not start.

**Photographs** should be submitted as original prints.

**References** numbered in order of their appearance in the text.

#### **The format for references is as follows:**

**Books:** Author(s) (initials, then last names), Book title. (Publishers, city and year of publishing at the brackets).

Example:

[1]. I.M. Tsydilkovskiy, Electorns and halls at the semiconductors. (Nauka, Moskow, 1972).

**Journals:** Author(s) (initials, then last names), Journal name (use abbreviated names only for wellknown journals), volume (and issue numbers at the brackets), page numbers (year of publishing at the brackets).

Example:

[2]. N. Blutzer and A.S. Jensen. Opt. Eng. 26(3), 241 (1987).

**References must be submitted in the original language and transliteration in Roman script!!!**

#### **On the paper added:**

- 1. Authors Agreement.**
- 2. The recommendation** for printing of one of the members of Editorial Board or list of possible reviewers with their address.
- 3. Experts report:** a deduction of a commission of experts about an opportunity of the unclosed publication of the given paper (for authors from post-SU countries). At absence of an experts' report the responsibility carry of the authors.
- 4. Information about authors:** first and second name of every authors, scientific degree and scientific rank of each of the authors, post address and E-mail. Please, specify the address for correspondence.

**Subscription index:** 22938

**Subscription on the journal is available at any postal-telegraph office in Ukraine or at the Editorial Board of PCSS.**

**Замовляйте наш журнал на 2014 рік!**

Ф. С11-1

Державний комітет з зв'язку та інформації України

**АБОНЕМЕНТ** На \_\_\_\_\_ 22938

**„Фізика і хімія твердого тіла”** (найменування видання) (індекс видання)

(найменування видання) (індекс видання)

На 200		р і к по м і с я ц я х											
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Куди: _____													
(поштової індекс)													
Кому: _____													

**ДОСТАВНА КАРТКА - ДОРУЧЕННЯ**

На \_\_\_\_\_ 22938

**„Фізика і хімія твердого тіла”** (найменування видання) (індекс видання)

(найменування видання) (індекс видання)

Вартість	передати		три коп.		Кількість комплектів						
	переадресування	три коп.	три коп.	три коп.							
На 200											
р і к по м і с я ц я х											
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Куди: _____											
поштовий індекс код вулиці _____											
місто село область район вулиця _____											
бул. корп. кв. _____											

**Перевірте правильність оформлення передплати!**

На абонементі повинен бути проставлений відтиск касового апарата.  
При оформленні передплати (переадресування) без касового апарата на абонементі проставляється відтиск календарного штампеля відділення зв'язку. У цьому разі передплатнику видається абонемент з квитанцією про оплату вартості передплати (переадресування).

Передплатник із сплачених ним коштів за передплату доручає Розповсюджувачу сплатити Видавцю суму в розмірі видавничої вартості передплаченого видання на умовах і в строки, визначені Розповсюджувачем.

---

(підпис передплатника (фізичної особи або керівника юридичної установи, завіреним печаткою).)



Всеукраїнський науковий журнал  
**ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА**

Ukrainian Scientific Journal  
**PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE**

**Том 15, № 1**  
**Volume 15, № 1**

**Відповідальні за випуск:**

фізико-математичні науки:

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

хімічні науки:

доктор хімічних наук, професор Томашик В.М.

технічні науки:

доктор технічних наук, професор Ашеулов А.А.

Редактор

**Соколов О.Л., Юрчишин Л.Д.**

Комп'ютерна верстка

**Юрчишин Л.Д., Соколов О.Л.**

Підписано до друку 02.03.2014 р. Формат 60×84/8.  
Гарн. Times New Roman. Умовн. друк. аркушів 24.4.  
Тираж 100 екземплярів.

Видавництво

Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

вул. С. Бандери, 1. м. Івано-Франківськ. 76000.

Тел. 8(0342) 71-56-22.

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