

4.3.

ISSN 1729-4428

Ф
Х
Т
Т

Фізика і
хімія
твердого
тіла

№ 4

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

№ 4
2014
Том 15
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

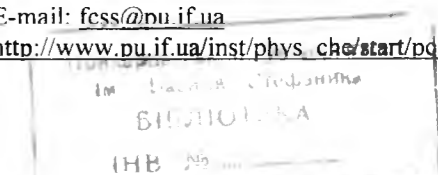
© Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, 2014
Фізико-хімічний інститут, 2014

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

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



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), Гасюк І.М. (д.ф.-м.н., Івано-Франківськ), Гладисевський Р.Е. (д.х.н., Львів), Готра З.Ю. (д.т.н., Львів), 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), Салій Я.П. (д.ф.-м.н., Івано-Франківськ), Сизов Ф.Ф. (член-кор. НАНУ, Київ), Сіренко Г.О. (д.т.н., Івано-Франківськ), Томашик В.М. (д.х.н., Київ), Стасюк З.В. (д.ф.-м.н., Львів), Фодчук І.М. (д.ф.-м.н., Чернівці), 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), Беляєв О. (Україна), Бродин М. (Україна), Булавін Л. (Україна), Волков С. (Україна), Гранде Д. (Франція), Грігоніс А. (Литва), Гуревич Ю. (Мексика), Жуковські П. (Польща), Зломанов В. (Росія), Калінкін І. (Росія), Коваленко О. (Україна), Литовченко В.Г. (Україна), Мазуренко Є. (Україна), Матолін В. (Чехія), Міттова І. (Росія), Мовчан Б. (Україна), Находкін М. (Україна), Стріха М. (Україна), Фістуль В. (Росія), Харченко М. (Україна)

ВІДПОВІДАЛЬНІ СЕКРЕТАРІ

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

ТЕХНІЧНИЙ РЕДАКТОР

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

‘Vasyl Stefanyk’ Precarpathian National University
Physical-Chemical Institute
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., Drogoibych), Budzulyak I.M. (Dr.Phys.Math.Sci., Ivano-Frankivsk), Borisova A. (Dr.Techn.Sci., Kyiv), Chuyko G. (Dr.Phys.Math.Sci., Kherson), Dmytruk M. (Dr.Phys.Math.Sci., Kyiv), Fodchuk I. (Dr.Phys.Math.Sci., Chernivtsi), Galuschak M. (Dr.Phys.Math.Sci., Ivano-Frankivsk), Gasyuk I.M. (Dr.Phys.Math.Sci., Ivano-Frankivsk), 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), Saliy Ya.P. (Dr.Phys.Math.Sci., Ivano-Frankivsk), Schtemenko O. (Dr.Chem.Sci., Dnipropetrovsk), Shyichuk O. (Dr.Chem.Sci., Ivano-Frankivsk), Sirenko G. (Dr.Techn.Sci., Ivano-Frankivsk), Stasyuk Z. (Dr.Phys.Math.Sci., Lviv), Syzov F. (Corr.-Member NASU, Kyiv), Tomashyk V. (Dr.Chem.Sci., Kyiv), Zinchenko V. (Dr.Chem.Sci., Odessa)

INTERNATIONAL EDITORIAL BOARD

INTERNATIONAL EDITOR-IN-CHIEF

Freik D. (Ukraine)

INTERNATIONAL EDITORIAL BOARD MEMBERS

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

EXECUTIVE SECRETARIS

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

TECHNICAL EDITOR

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

Зміст

Фізико-математичні науки

Особливості структури халькогенідних стекел на базі GeX_2 ($\text{X}=\text{S}, \text{Se}$) (Огляд) <i>А.Г. Кевшин</i>	682
Вплив флуктуацій товщини на електропровідність і термоерс квантового напівпровідникового дроту <i>Б.М. Рувінський, М.А. Рувінський</i>	689
Моделювання розподілу потенціалу в бар'єрній структурі Шотткі з вбудованим шаром квантових точок <i>Р.М. Пелещак, І.І. Лазурчак, М.В. Дорошенко, Н.Я. Кулик</i>	693
Теоретичні аспекти процесів інтеркаляції: узагальнені рівняння переносу типу Нернста-Планка для іонів та електронів в системі "електроліт - електрод" <i>П. Костробій, Б. Маркович, Р. Токарчук, Ю. Черноморець, М. Токарчук</i>	699
Комп'ютерне моделювання взаємозв'язаних теплових і дифузійних процесів з урахуванням розпаду речовини у випадково неоднорідній шаруватій смузі <i>А.С. Давидок, О.Ю. Чернуха, В.С. Гончарук</i>	708
Закономірності формування поверхонь модулів Юнга монокристалів кубічної сингонії <i>М.Д. Раранський, В. Н. Балазюк, М.І. Мельник, М.М. Гунько, Я.С. Верещан</i>	721
Локальна взаємодія електронів з потенціалом дефектів у кристалах $\text{CdTe}:\text{Cl}$ <i>О.П. Малик, Г.А. Ільчук, В.М. Родич</i>	728
Поздовжні діелектричні, п'єзоелектричні, пружні та теплові властивості сегнетоелектрика CsH_2AsO_4 <i>І.Р. Зачек, Р.Р. Левицький, О.Б. Біленька</i>	733
Вплив лазерного випромінювання на оптичні характеристики плівок $\text{As}_{40}\text{S}_{60-x}\text{Se}_x$ ($0 \leq x \leq 15$) <i>Е.В. Гера, О.М. Дуркот, В.М. Мар'ян, О.А. Михайло, М.М. Поп, В.М. Рубіш, П.П. Штець</i>	741
Вплив технологічних факторів у методі «гарячої стінки» на структуру плівок SnTe <i>І.І. Чав'як</i>	747
Структура і явища переносу у плівках $\text{Pb}_{18}\text{Ag}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{20}$ (LAST) на ситалі <i>Д.М. Фреїк, Б.С. Дзундза, С.І. Мудрий, О.Б. Костюк, В.І. Маковишин, Р.С. Яворський, У.А. Криськов, Т.О. Семко</i>	752
Вплив термічного відпалу та радіаційного опромінення на субструктуру плівок SnTe вирощених із парової фази методом «гарячої стінки» <i>Л.І. Никируй, І.І. Чав'як</i>	758
Топологія поверхні тонкої оксидної плівки ZnO , сформованої на поверхні шаруватого кристалу GaSe <i>Б.В. Кушнір, З.Р. Кудринський, В.М. Каміньський, В.В. Хомяк</i>	763
Структура і термоелектричні властивості легованих вісмутом парофазних конденсатів станум телуру $\text{SnTe}:\text{Bi}$ <i>Д.М. Фреїк, Я.С. Яворський, І.І. Чав'як, В.І. Маковишин, О.М. Матківський, Р.Я. Яремків</i>	767

Хімічні науки

Кристалохімічне представлення амфотерного впливу домішки вісмуту у станум телуриді <i>Д.М. Фреїк, Л.В. Туровська, І.В. Горічок, О.М. Матківський</i>	774
Особливості утворення тугоплавких фаз в системі $\text{Al-Cr}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ <i>О.А. Сівак, М.І. Чередник, І.М. Тоцький, О.Ю. Попов, В.А. Макара</i>	780
Кристалохімічний аналіз дефектної підсистеми у легованих і відпалених у шарі селену кристалах $\text{ZnSe}:\text{Mn}$ <i>Д.М. Фреїк, М.П. Левкун, В.М. Бойчук, Л.Д. Юрчишин</i>	784
Синтез, кристалохімія та антиструктурне моделювання наночастинок CoFe_2O_4 , синтезованих цитратним золь-гель методом <i>Т.Р. Татарчук, С.В. Бойко, І.П. Яремій, Б.І. Рачій, С.В. Федорченко</i>	792
Вплив нанодисперсної добавки срібло/глинозем на реологічні властивості розплавів та фазові переходи в сумішах поліпропілен/співполіамід <i>Л.С. Дзюбенко, О.О. Сап'яненко, П.П. Горбик, І.О. Цебренько, Н.М. Резанова, І.А. Мельник</i>	798
Електрохімічний синтез поверхневих оксидних шарів на аморфних металевих сплавах Fe-Nb-B-PЗМ <i>Л.М. Бойчишин, О.М. Герцик, М.О. Ковбуз, Т.Г. Переверзєва, С.І. Мудрий, Б.Я. Котур</i>	804
Дослідження сорбції іонів барію та стронцію неорганічними сорбентами та можливість елементного аналізу поверхні сорбентів фотоядерними методами <i>В.А. Пилипенко, Г.В. Васильєва, І.І. Гайсак, В.І. Яковлев, Ю.М. Килівник, М.М. Циба</i>	809

Технічні науки

Магнітний стан аустеніту сталі 08X20H9Г2Б після криогенної обробки <i>Г.В. Сніжної, С.В. Бобирь</i>	814
Розробка композиційних порошкових матеріалів електротехнічного призначення <i>А.В. Мініцький</i>	818
Кореляція протизносних і антифрикційних властивостей карбоволокнита з твердістю та шорсткістю металевих суміжних поверхонь <i>Г.О. Сіренко, Л.М. Солтис, І.В. Сулима</i>	822
Модель масової кристалізації в шарах невеликої товщини <i>О.Б. Лисенко, О.Л. Косинська, Г.В. Борисова, Г.О. Казанцева</i>	829
Триповерхневі властивості полімерного композиту під час тертя та зношування по анізотропній шорсткій поверхні сталі 45 <i>Г.О. Сіренко, Л.М. Солтис</i>	834
Дослідження лазерного зміцнення колінчатих валів та механо-термічної обробки при руйнуванні на втому та знос <i>О.С. Завойко</i>	846
Лазерно-стимульоване збільшення відбиваючої здатності напівпровідників <i>П.О. Генцарь, О.І. Власенко, С.М. Левицький, В.А. Гнатюк</i>	856
Розповсюдження температурних профілів в нестехіометричних плівках SiO_x при лазерному відпалі двома пучками <i>О.О. Гаврилюк, О.Ю. Семчук</i>	862
Поверхнева дифузія при електрокристалізації <i>Е.П. Штапенко, В.О. Заблудовський, В.В. Дудкіна</i>	868
Моделі напівізолюючих шарів арсеніду галію при їх формуванні багатозарядною іонною імплантацією <i>С.П. Новосядлий, С.М. Марчук, В.М. Варварук, Л.В. Мельник</i>	872
A Porous Carbon Material of Organic Raw Materials of Vegetable Nature as an Electrode Component for Electric Double-Layer Capacitors <i>Z.D. Kovalyuk, I.P. Mykytyuk, N.S. Yurtsenyuk, and S.P. Yurtsenyuk</i>	879
Взаємозв'язок крайового кута змочування та кута скоочування краплі з похилою поверхні <i>І.М. Касьяненко, В.Ю. Крамаренко</i>	883

Персоналії

Доценту кафедри фізики і хімії твердого тіла ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника» кандидату фізико-математичних наук Лоп'янку Михайлу Антоновичу –55 років від дня народження	888
--	-----

Інформація

Інформація для авторів	890
------------------------	-----

Physics and Chemistry of Solid State
2014. – V. 15. – N 4

Content

Physical-Mathematical Sciences

Features of the Structure of GeX_2 ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}$) Chalcogenide Glasses (Review) <i>A.H. Kevshyn</i>	682
The Influence of Thickness Fluctuations on the Electroconductivity and Thermopower of Quantum Semiconductor Wire <i>B.M. Ruvinskii, M.A. Ruvinskii</i>	689
Modelling Potential Distribution in the Barrier Structure Schottky Layer with Embedded Quantum Dots <i>R.M. Peleshchak, I.I. Lazurchak, M.V. Doroshenko, N.Ya. Kulyk</i>	693
Theoretical Aspects of Intercalation: Generalized transport equations type Nernst-Planck Equation for Ions and Electrons in the "Electrolyte - Electrode" <i>P. Kostrobii, B. Markovych, R. Tokarchuk, Yu. Chernomoret, M. Tokarchuk</i>	699
Simulation of Coupled Thermal and Diffusion Processes Taking Into Account a Substance Decay in a Randomly Nonhomogeneous Stratified Strip <i>A.Y. Davydok, O. Y. Chernukha, V. Y. Goncharuk</i>	708
The Peculiarities of Young's Modulus Surfaces of Cubic Single Crystals Formation <i>M.D. Raransky, V.N. Balazyuk, M.I. Melnyk, M.M. Gunko, Ya.S. Verebchan</i>	721
The Local Electron Interaction with the Defect Potential in $\text{CdTe}:\text{Cl}$ Crystals <i>O.P. Malyk, H.A. Il'chuk, V.M. Rodych</i>	728
Longitudinal Dielectric, Piezoelectric, Elastic and Thermal Properties of CsH_2AsO_4 Type Ferroelectrics <i>I.R. Zachek, R.R. Levitsky, O.B. Bilenka</i>	733
Laser Illumination Influence on the Optical Characteristics of $\text{As}_{40}\text{S}_{60-x}\text{Se}_x$ ($0 \leq x \leq 15$) Films	741

The Influence of Technology Modes on "Hat Wall" Method on Structure and Electrical Properties of SnTe Films <i>I.I. Chaviryak</i>	747
Structure and Transport Phenomena in films $Pb_{18}Ag_{2-x}Sb_xTe_{20}$ (LAST) on Sital Substrate <i>D.M. Freik, B.S. Dzundza, S.I. Mudryy, O.B. Kostyuk, V.I. Makovyshyn, R.S. Yavorsky, U.A. Kryskov, T.O. Semko</i>	752
The Influence of Thermal Annealing and Radiation Irradiation on substructure of "Hat Wall" SnTe Films <i>L.I. Nykyruy, I.I. Chaviryak</i>	758
Topology of Surface of ZnO thin Oxide Film Formed on GaSe Layered Crystal Surface <i>B.V. Kushnir, Z.R. Kudrinskiy, V.M. Kaminskiy, F.V. Homyak</i>	763
Structure and Thermoelectric Properties of Doped Bismuth Tellurium Vapor-Phase Condensation Tin SnTe: Bi <i>D.M. Freik, Ya.S. Yavorskiy, I.I. Chaviryak, V.I. Makovyshyn, O.M. Matkivskiy, R.Ya. Yaremkiy</i>	767
Chemical Sciences	
Crystal-Chemical Interpretation of Amphoteric Influence of Bismuth Impurity in Tin Telluride <i>D.M. Freik, L.V. Turovska, I.V. Horichok, O.M. Matkivskiy</i>	774
The Peculiarities of Refractory Phases in the System $Al-Cr_2O_3-B_2O_3$ <i>O.A. Sivak, M.I. Cherednyk, I.M. Totskiy, A.Yu. Popov, V.A. Makara</i>	780
Crystal defect analysis subsystem alloyed and annealed in a layer of selenium crystals ZnSe:Mn <i>D.M. Freik, M.P. Levkun, V.M. Boychuk, L.D. Yurchyshyn</i>	784
Synthesis, Crystal Chemistry and Antistructure Modelling of $CoFe_2O_4$ Nanoparticles Prepared by Citrate Sol-Gel Method <i>T.R. Tatarchuk, E.V. Boyko, I.P. Yaremkiy, B.I. Rachiy, S.V. Fedorchenko</i>	792
The Influence of Nanodispersed Silver/Alumina Addition on the Rheological Properties of Melts and Phase Transitions in Polypropylene/Copolyamide Blends <i>L.S. Dzubenko, O.O. Sapyanenko, P.P. Gorbyk, I.O. Tsebrenko, N.M. Rezanova, I.A. Mel'nyk</i>	798
Electrochemical Synthesis of Surface Oxide Layers on the Amorphous Metallic Alloys Fe-Nb-B-REM <i>L.M. Boichyshyn, O.M. Hertsyk, M.O. Kovbuz, T.G. Pereverzeva, S.I. Mudryi, B.Ya. Kotur</i>	804
Research Sorption of Barium and Strontium Inorganic Sorbents and Opportunity Elemental Surface Analysis Methods Sorbents Photonuclear <i>V.A. Pylypchenko, G.V. Vasileva, I.I. Haysak, V.I. Yakovlev, Yu.M. Kylvivnyk, M.M. Tsyba</i>	809
Technical Sciences	
Magnetic State of Austenitic Steel X8CrNiMnNb2092 after Cryogenic Treatment <i>G.V. Snizhnoi, S.V. Bobyr</i>	814
Development of Composite Powder Materials Electrical Appointment <i>A.V. Minitskiy</i>	818
Correlation of Antiwear and Antifriction Properties of Carbon Fiber with Hardness and Roughness of Metal Adjacent Surfaces <i>H.O. Sirenko, L.M. Soltys, I.V. Sulyma</i>	822
Model of Mass Crystallization in Layers of Small Thickness <i>A.B. Lysenko, O.L. Kosynska, G.V. Borisova, A.A. Kazantseva</i>	829
Tribosurface Properties of Polymer Composite in Friction and Wear on Anisotropic Rough Surface of Steel 45 <i>H.O. Sirenko, L.M. Soltys</i>	834
Study of Laser Strengthening Crankshaft and Mechanical Heat Treatment in the Destruction of Fatigue and Wear <i>A.S. Zavoyko</i>	846
Laser-Stimulated Increase Reflectivity of Semiconductors Influence of Laser Radiation on the Optical Properties of Thin Layers $Ge_{1-x}Si_x$ <i>P.O. Gentsar, O.I. Vlasenko, S.M. Levytskyi, I.B. Yanchuk, S.R. Lavoryk</i>	856
Distribution of Temperature Profiles in Nonstoichiometric SiO_x Films by Laser Annealing of the Two Beams <i>O.O. Gavrylyuk, O.Yu. Semchuk</i>	862
Surface Diffusion at Electrocrystallisation <i>E.Ph. Shtapenko, V.A. Zabludovsky, V.V. Dudkina</i>	868
Models Semiinsulating Layers of Gallium Arsenide in Their Formation of Multiply Charged Ion Implantation <i>S.P. Novosyadlyy, S.M. Marchuk, V.M. Varvaruk, L.V. Melnyk</i>	872
A Porous Carbon Material of Organic Raw Materials of Vegetable Nature as an Electrode Component for Electric Double-Layer Capacitors <i>Z.D. Kovalyuk, I.P. Mykytyuk, N.S. Yurtsenyuk, and S.P. Yurtsenyuk</i>	879
Relationship Between Contact Angle and Sliding Angle of Drop on Inclined Surface <i>I.M. Kas'yanenko, V.Yu. Kramarenko</i>	883
Personnel	
Lopyanko Mykhailo Antonovych – 55	
Information	
Information for Authors	688

Шановні колеги!



*Щиро вітаю редакційний колектив,
авторів і читачів всеукраїнського наукового журналу
„Фізика і хімія твердого тіла”*

*з наступаючим Новим 2015 Роком (Дерев'яної Кози) та Різдом Христовим!
Нехай ці свята – вісники оновлення, мрій і сподівань – принесуть Вам і Вашій родині
добро, мир і достаток. Бажаю, щоб у новому році Ви зробили все те, про що так давно
мріяли. Вірю, що Новий 2015 рік принесе Вам значні наукові здобутки і Ви подолаєте нові
наукові вершини. Щастя Вам, міцного здоров'я, здійснення найзаповітніших бажань.*

З Новим 2015 Роком

З повагою,
головний редактор журналу
„Фізика і хімія твердого тіла”




Дмитро Фреїк

А.Г. Кевшин

Особливості структури халькогенідних стекел на базі GeX_2 ($X = \text{S}, \text{Se}$) (Огляд)

Східноєвропейський національний технічний університет імені Лесі Українки, просп. Волі, 13,
Луцьк, 43025, Україна e-mail: Kevshin_A@ukr.net

В статті проведений аналіз різних літературних джерел, в яких описані основні методи вивчення та подані результати експериментальних досліджень структури деяких халькогенідних стекел одержаних на базі GeX_2 ($X = \text{S}, \text{Se}$). Встановлено, що в структурі стекел синтезованих на базі дисульфиду та диселеніду германію приймають участь як ланцюжки і кільця, утворені халькогеном, так і тетраедричні структурні одиниці $\text{GeX}_4/2$.

Ключові слова: склоподібний сплав, функція радіального розподілу, середні міжатомні відстані, координаційна сфера.

Стаття поступила до редакції 07.08.2014; прийнята до друку 15.09.2014.

Зміст

Вступ

1. Основні методи вивчення структури халькогенідних склоподібних напівпровідників
2. Аналіз структури деяких халькогенідних стекел
3. Енергетичні зони в аморфних і склоподібних напівпровідниках

Висновки

Література

Вступ

Халькогенідні склоподібні напівпровідники (ХСН) за своєю будовою представляють собою неупорядковані системи, в яких відсутній дальній порядок і тривимірна періодичність. Однак в них існує ближній порядок, під яким розуміють координаційне число, тип атомів, що оточують даний атом, довжини зв'язків (міжатомні відстані) і валентні кути. Ближній порядок у більшості ХСН повторює з невеликим відхиленням довжин і кутів зв'язків ближній порядок відповідних кристалічних аналогів. Він визначається силами взаємодії між сусідніми атомами, які мають в ХСН переважно ковалентний характер з невеликою іонною складовою в деяких бінарних і багатокомпонентних системах. Характер ближнього порядку і його параметри суттєво визначають основні фізико-хімічні властивості ХСН.

Халькогенідні стекла на основі германію відзначаються широкою областю прозорості, низькими оптичними втратами в середньому ІЧ-діапазоні, стійкістю до атмосферної вологи, високою

не лінійністю оптичних властивостей. Можливість змінювати макросклад стекел в достатньо широких межах і таким чином управляти їх властивостями, сприяє створенню із них різноманітних функціональних матеріалів для оптоволоконних і оптоелектронних установок. Завдяки цьому дані матеріали привертають великий інтерес дослідників, і тому вивчення структури займає важливе місце у фізико-хімічному аналізі ХСН. У даній роботі проведений аналіз різних літературних джерел, в яких описані основні методи вивчення та подані результати експериментальних досліджень структури деяких халькогенідних стекел одержаних на базі GeX_2 ($X = \text{S}, \text{Se}$).

I. Основні методи вивчення структури халькогенідних склоподібних напівпровідників

Структура та компонентний склад склоподібних сплавів є головними факторами, які визначають весь комплекс властивостей стекел. Знання структури

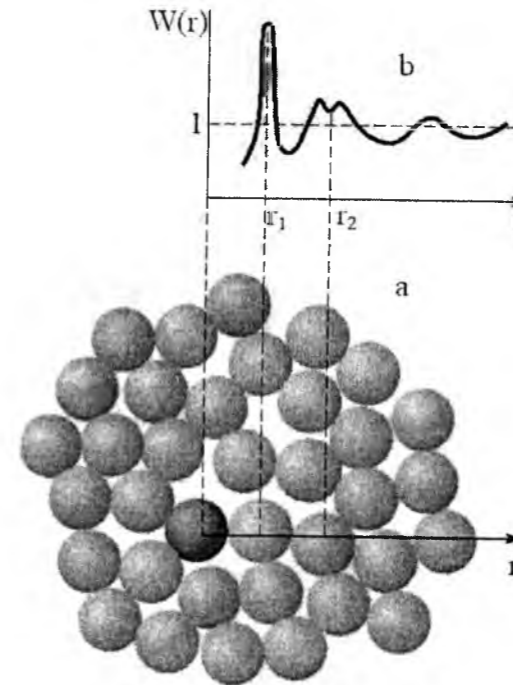


Рис. 1. Двомірний модель структури скла (а) і схематичне зображення функції радіального розподілу (b) [3].

скла, закономірностей утворення структурних одиниць дозволяє прогнозувати властивості стекел і межі склоутворення.

Некристалічні твердотільні халькогенідні напівпровідники (аморфні та склоподібні) по своїй будові представляють неупорядковані системи, у яких відсутній дальній порядок і тривимірна періодичність. Параметри, які характеризують структуру аморфних твердих тіл, як правило, визначають на підставі результатів Фур'є перетворень даних рентгенівської, електронної і нейтронної дифракції. Ці методи дають змогу отримати функцію радіального розподілу атомної густини $W(r)$, яка визначає середню густину атомів залежно від відстані до будь-якого атома, взятого за початок відліку і вказує на ймовірність положення атома того чи іншого сорту, що знаходяться на відстані r від даного [1]. Ця функція, сферично-симетрична і залежить тільки від відстані. Інтегруючи $W(r)$ в деякому сферичному шарі від r до $r+\Delta r$ можна знаходити число атомів в такому шарі. Як правило, $W(r)$ має два-три максимуми, які відповідають найближчим сусідам (рис. 1). Саме тому дифракційні методи – рентгенографія, електроннографія, нейтронографія – дають можливість знаходити $W(r)$ безпосередньо з досліду і тим самим кількісно характеризувати аморфне тіло. Формули для розрахунку амплітуди рентгенівського випромінювання справедливі для об'єктів з будь-якою, в тому числі і з некристалічною структурою [2].

Загальноприйнятими методами дослідження атомного „впорядкування” в системах на сьогодні є:

- розрахунок функцій радіального розподілу атомної густини за даними дифракції рентгенівських променів, електронів та нейтронів, яке дає пряму інформацію про структуру, довжину зв'язків, координаційні числа тощо;
- аналіз тонкої структури краю рентгенівського поглинання (EXAFS) та метод рентгенівського поглинання, які дають інформацію про локальне оточення збудженого атома;
- аналіз коливних спектрів ІЧ-поглинання, ІЧ-відбивання, комбінаційного розсіювання, які дають інформацію про типи зв'язків та симетрію локального оточення атомів.

Проводячи Фур'є-аналіз експериментальної кривої інтенсивності одним з методів дифракції – рентгенографічним, електроннографічним, нейтронографічним, можна знайти функцію $W(r)$ без яких-небудь попередніх припущень про будову речовини. Основне питання, на яке варто звернути увагу – це одержання експериментальної кривої інтенсивності по можливості з малими похибками. Якщо це вдається, всі інші похибки, що можуть повинитись при врахуванні фону некогерентного розсіювання, нормуванні експериментальної кривої інтенсивності, знаходженні площі під максимумами $W(r)$ та інші, як правило, виявляються незначними.

Рентгенівський, електроннографічний, нейтронографічний методи дослідження взаємно доповнюють один одного. Основна відмінність цих методів полягає в тому, що рентгенівські промені розсіюються електронною оболонкою атома; електрони ж розсіюються сумарним потенціалом атома, тобто в розсіюванні бере участь електронна оболонка атома та ядро; нейтрони розсіюються ядрами атомів [1]. Найбільш розвинений для вивчення структури склоподібних напівпровідників є метод дифракції рентгенівських променів. Основний недолік цього методу пов'язаний з великою тривалістю експозиції, що іноді досягає декількох днів. Такі труднощі відпадають в електроннографії, де експозиції вимірюються секундами, і, крім того, кількість досліджуваного матеріалу може бути досить малою. Нейтронографія, у порівнянні з рентгенівським й електроннографічними методами, має перевагу в тому, що фактори, які залежать від розсіювання нейтронів в різних напрямках є ізотропні. Недоліком методів електроннографії і нейтронографії є труднощі врахування фону [4].

II. Аналіз структури деяких халькогенідних стекел

Структуру стекел систем Ge-S і Ge-Se досліджували за допомогою різних методів: дифракції рентгенівських променів та нейтронів, інфрачервоної та раманівської спектроскопії [5-14], в результаті чого було зроблено висновок про утворення загальноприйнятої моделі будови цих стекел, яка ґрунтується на поєднанні тетраєдрів та ланцюгових або циклічних фрагментів халькогена. В

даних системах існують сполуки $\text{GeS}(\text{S}_2)$ і $\text{GeSe}(\text{Se}_2)$ монохалькогеніди або дихалькогеніди, які мають орторомбічну структуру, або ґратку типу CdI_2 , відповідно [15].

В системі Ge-S відомі дві кристалічні фази – високо- (β) та низькотемпературна (α) і кристалічний (κ) κ -GeS. Особливістю структури високотемпературної фази β -GeS₂ є наявність ланцюжків, що сформовані тетраедрами $\text{GeS}_{4/2}$, які зв'язані по кутах. Ці ланцюжки з'єднуються тетраедрами, які зв'язані по ребру, і в такий спосіб формується шарувато-ланцюжкова структура β -GeS₂. Остання і є кристалічним аналогом склоподібного (κ) κ -GeS₂.

В роботі [5] наводяться результати досліджень структури ближнього порядку GeS₂ з використанням інфрачервоної та раманівської спектроскопії. Порівнюючи ІЧ та раманівські спектри склоподібного з α та β кристалічними модифікаціями GeS₂, було виявлено, що вони дуже схожі між собою, з чого було зроблено висновок, що ці матеріали складаються з аналогічних структурних одиниць. Вивчення функції радіального розподілу атомної густини склоподібних сплавів $\text{Ge}_x\text{S}_{1-x}$ за допомогою рентгенівської дифракції показало, що середні міжатомні відстані в межах першої та другої координаційних сфер в склі $\text{Ge}_{33}\text{S}_{67}$, відповідно, рівні 2,2 та 3,55 Å [8] і є близькими до середніх відстаней в кристалічному GeS₂ [14]. На цій підставі було зроблено висновок про подібність характеру міжатомних зв'язків в цих матеріалах.

Використовуючи дифракцію нейтронів, автори роботи [9] визначали функцію радіального розподілу $G(r)$ густини атомів для халькогенідного скла GeS₂. Було встановлено, що перший пік при $r_1=2,21$ Å зумовлений переважно внеском зв'язків Ge-S, а координаційне число виявилось рівним $n_{\text{Ge}}^{\text{S}}=4,1$.

Другий пік функції зумовлений внеском від зв'язків S-S, а відношення положення другого піка до першого виявилось рівним $\frac{r_2}{r_1}=1,579$, що близьке до

значення 1,633 для правильних тетраедрів. На основі узгодженості результатів рентгенографічних та нейтронографічних досліджень можна зробити висновок, що основними структурними одиницями скла GeS₂ є тетраедри $\text{GeS}_{4/2}$ (рис. 2).

В роботі [10] автори за допомогою нейтронної дифракції з основних піків функції розподілу пар для скла GeSe₂ визначили середні відстані між атомами Ge-Se, Ge-Ge, Se-Se, які виявились рівними 2,36 Å, 3,57 Å та 3,89 Å відповідно. З цих результатів слідує, що відношення відстаней Ge-Se:Se-Se рівне 0,607 і є близьким до значення $\sqrt{3/8}=0,612$, яке характерне для досконалої тетраедричної координації. Тому автори зробили висновок, що основними структурними одиницями скла GeSe₂ є тетраедри $\text{GeSe}_{4/2}$. Аналогічні дослідження, проведені для стекел $\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x}$ показали, що основними структурними одиницями даних зразків є тетраедри $\text{GeSe}_{4/2}$ [11]. Стекла з великим вмістом Se містять

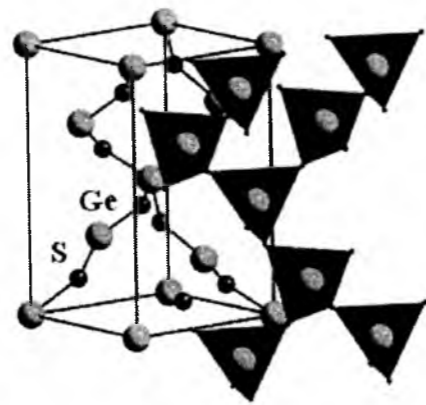


Рис. 2. Тетраедри $\text{GeS}_{4/2}$ з'єднані кутами в тривимірну сітку [16].

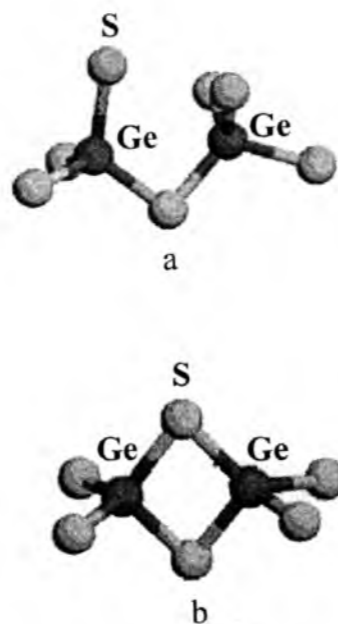


Рис. 3. Тетраедри $\text{GeS}_{4/2}$ зв'язані по кутах (а) і сторонах (b) [17].

ланцюжи Se.

При $x=0,4$ основними структурними одиницями є молекулярні утворення $\text{Ge}_2(\text{Se}_{1/2})_6$. Зразки з $x=0,2, 0,33$ і $0,4$ мають певну кількість тетраедрів, які зв'язані по ребрах, причому число таких в стеклах зростає при збільшенні вмісту Ge. На рис. 3. схематично показані тетраедри, які зв'язані по ребрах та кутах. В роботі [12], автори, використовуючи дані нейтронної дифракції, відмічають, що в склоподібному GeSe₂ структурною одиницею ближнього порядку є тетраедр $\text{GeSe}_{4/2}$, так само як і в кристалічному GeSe₂. Вимірювання показали, що при 10 К кількість тетраедрів, зв'язаних по сторонах майже така сама, як і в кристалічній сполуці.

В роботі [13] за допомогою рентгенодифракційних вимірювань та розрахунків функції радіального розподілу досліджувалися стекла GeS₂ та GeSe₂. Автори вказують на схожість структури цих матеріалів, а саме, їх структурними одиницями є тетраедри $\text{GeS}(\text{Se})_{4/2}$, які з'єднані між собою спільними ребрами з довжиною зв'язку Ge-Se

рівною 2,36 Å. Це узгоджується з результатами роботи Фельтца [14], в якій стверджується, що частка сполучених ребрами тетраедричних груп в склоподібних GeS₂ і GeSe₂ складає 50 %. Це веде до виникнення шаруватої структури і збільшення тенденції до кристалізації сполук з розплавів в порівнянні з тим, що має місце для оксидних речовин GeO₂ та SiO₂. З положення та площі першого піку парної функції розподілу, одержаної з рентгеноструктурних досліджень, в роботі [18] було визначено відстань між сусідніми атомами, яка виявилась рівною 2,37(2) Å, що є близькою до суми ковалентних радіусів Se (1,83 Å) і Ge (0,53 Å). Координаційне число, в свою чергу, мало значення 3,98(3), що узгоджується з присутністю $\text{GeSe}_{4/2}$ тетраедричних одиниць. Автори роботи [19] за допомогою рентгеноструктурних досліджень встановили довжини зв'язків Ge-Se, Ge-Ge, Se-Se, величини яких виявились рівними 2,36 Å, 3,65 Å та 3,82 Å відповідно.

З вище сказаного бачимо, що для склоподібних GeS₂ та GeSe₂ результати нейтронографічних та рентгенографічних досліджень добре узгоджуються.

В роботі [7], дослідивши раманівські спектри стекел $\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x}$ ($x=0-0,33$) в температурній області від 100 до 300 К, автори показали, що основними структурними одиницями даних матеріалів є ланцюжки Se_n і тетраедри $\text{GeSe}_{4/2}$.

Особливу зацікавленість викликають дослідження структури і властивостей стекел, одержаних на базі GeS₂ і GeSe₂, при введенні різних модифікуючих домішок. Багато праць в науковій літературі присвячено дослідженню структури халькогенідних стекел системи Ag-Ge-S. Для цього автори використовували різні експериментальні методи: рентгенографію, нейтронографію, EXAFS, аномальне рентгенівське розсіяння (DAS), модульоване диференційне калориметричне сканування (MDSC), раманівську спектроскопію. Не дивлячись на велику базу даних, структура стекел даної системи ще повністю не визначена. Так, за допомогою дифракції нейтронів автори роботи [20] встановили, що довжина зв'язків Ge-S становить 2,2 Å, а число атомів S навколо атома Ge складає 3,69, яке менше ніж значення для характеристичної тетраедричної координації. Довжина зв'язків Ag-S виявилась рівною 2,58 Å, хоча в роботі [21] за допомогою EXAFS вимірювань було показано, що дана довжина становить 2,50 Å. В роботі [22] на основі використання методики нейтронографічних вимірювань було встановлено, що для системи $(\text{Ag}_2\text{S})_x(\text{GeS}_2)_{1-x}$ при $x=0,3$ довжина зв'язків Ge-S рівна 2,23 Å, а Ag-S – 2,66 Å, проте ці відстані дещо змінюються при збільшенні вмісту модифікатора Ag₂S, а саме: Ge-S збільшується до 2,24 Å, а Ag-S – зменшується до 2,62 Å при $x=0,5$.

Автори роботи [23], використовуючи нейтронну дифракцію, досліджували стекла системи $\text{Ag}_x(\text{Ge}_{0,25}\text{Se}_{0,75})_{100-x}$ з різним вмістом срібла ($x=15$ і 25 ат.%) та при двох різних температурах – 10 і 300 К. Було показано, що в системі $\text{Ag}_{15}(\text{Ge}_{0,25}\text{Se}_{0,75})_{85}$ відстані Ge-Se рівні 2,374 і 2,381 Å при температурах

10 і 300 К відповідно. Для системи з дещо іншим вмістом компонент $\text{Ag}_{25}(\text{Ge}_{0,25}\text{Se}_{0,75})_{75}$ ці значення виявились рівними 2,375 і 2,384 Å, тобто майже не відрізняються від таких для попередньої системи. Більша різниця спостерігалась для зв'язків Ag-Se. Так для $x=15$ ат.% ці відстані виявились рівними 2,735 та 2,741 Å, тоді як при $x=25$ ат.% вони становили 2,713 та 2,724 Å для 10 і 300 К відповідно. На основі аналізу експериментальних результатів, автори прийшли до висновку, що характерним для структури цих стекел є наявність тетраедрів $\text{GeSe}_{4/2}$, при цьому атоми срібла зв'язані з атомами селену тетраедричною координацією.

Варто відзначити, що структуру тернарних стекел системи Ag-Ge-Se досліджували і в інших роботах, зокрема, з використанням рентгенографічних методів [24, 25], нейтронної дифракції [26], EXAFS вимірювання [27], раманівської спектроскопії [28-30].

В роботі [31] автори досліджували ефект заміни S на Se в склоподібних сплавах системи $\text{Ge}_{0,18}\text{Ga}_{0,05}\text{Sb}_{0,07}\text{S}_{0,70-x}\text{Se}_x$. Використовуючи раманівську спектроскопію, вони показали, що в області $x < 0,10$ (при малих значеннях x) матриця скла, в основному, сформована на основі тетраедрів $\text{GeS}_{4/2}$, що зв'язані по кутах. При поступовому збільшенні x , кількість даних структурних одиниць зменшується, а утворюються нові: $\text{Ge}_2\text{S}_4\text{S}_{2/2}$ та $\text{S}_3\text{Ge-S-GeS}_3$, що зв'язані по сторонах та невелика кількість змішаних одиниць типу GeS_2Se . В області $0,10 < x < 0,20$, в сітці скла крім структурних одиниць $\text{Ge}_2\text{S}_4\text{S}_{2/2}$ та $\text{S}_3\text{Ge-S-GeS}_3$, наявні також змішані одиниці типу GeS_2Se_2 та GeSSe_3 , котрі можуть бути зв'язані через дві атомні -Se-Se зв'язуючі групи. Для $x > 0,20$ поряд з невеликою кількістю змішаних одиниць $\text{GeSe}_{4-x}\text{S}_x$ спостерігається утворення тетраедрів $\text{GeSe}_{4/2}$, що зв'язані по кутах та виникнення структурних одиниць $\text{Ge}_2\text{Se}_4\text{S}_{2/2}$, зв'язаних по сторонах.

III. Енергетичні зони в аморфних напівпровідниках

З точки зору фундаментальної науки проблема структури аморфних тіл та стекел є однією з найбільш важливих у фізиці твердого тіла. Основою для розв'язання даної проблеми може стати той факт, що неупорядкованість в цих матеріалах не абсолютна – наявна кристалам періодичність в розміщенні атомів зберігається у межах декількох координаційних сфер, а далі порушується. Відстань, на якій ще зберігається впорядкованість, можна охарактеризувати радіусом кореляції структури R_c . За різними оцінками в аморфних та склоподібних напівпровідниках величина R_c складає декілька нанометрів. Характер порушення впорядкованого розміщення атомів різний для аморфних тіл та стекел. В стеклах порушення порядку відбувається порівняно плавно (функція кореляції структури $F(R)$ експоненціальна), в той час як аморфні матеріали

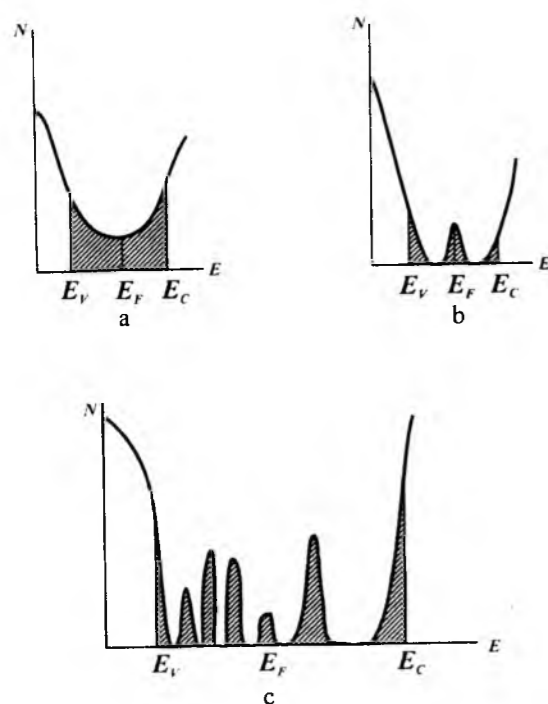


Рис. 4. Залежність щільності електронних станів $N(E)$ від енергії в енергетичній щілині в ХСН згідно моделей: а) Коена, Фріцше, Овшинського; б) Мотта-Девіса; с) Девіса [34], [35], [36].

складаються з достатньо досконалих маленьких кристалітів ($F(R)$ гаусова) [32].

Той факт, що в аморфних напівпровідниках зберігається ближній порядок, дозволило Губанову А.І. [33] теоретично обґрунтувати застосування зонної моделі, розробленої для кристалів, до аморфних напівпровідників. З його розрахунків випливає, що енергетичний спектр електронів зберігає зонний характер, але в ньому з'являються наступні особливості:

- розширюються дозволені зони, звужуються заборонені;
- в аморфних напівпровідниках відбувається розмиття країв зон та появляються просторово-локалізовані стани.

Подальший розвиток ця теорія одержала в моделі Коена, Фріцше і Овшинського [34] (рис. 4, а). В цій моделі вважається, що хвости щільності локалізованих станів мають досить велику протяжність і перекриваються всередині енергетичної щілини. У свій час дана модель зіграла значну роль для халькогенідних склоподібних напівпровідників (ХСН), однак у теперішній час вважається, що протяжність хвостів щільності локалізованих станів не така велика і вони займають тільки частину енергетичної щілини поблизу країв зон E_C та E_V . Всередині енергетичної щілини можлива поява піків щільності локалізованих станів, зумовлених точковими дефектами, наприклад, обірваними зв'язками.

Грунтуючись на експериментах, які передбачали закріплення рівня Фермі (E_F) на дефектах в ХСН в середині енергетичної щілини, Мотт і Девіс у своїй моделі вважали, що в середині щілини є вузький пік

щільності локалізованих станів [35] (рис. 4, б). Хвости локалізованих станів біля середини енергетичної щілини є досить вузькими (декілька десятків еВ). Модель Девіса-Мотта пояснює високу прозорість, характерну багатьом склоподібним напівпровідникам при енергіях фотонів, що лежать нижче краю смуги фундаментального поглинання. Ця модель ґрунтувалась на доказах існування досить високої щільності станів поблизу рівня Фермі, які були одержані з цілого ряду експериментів по провідності на змінному струмі при низьких температурах, на існуванні люмінесценції, енергія квантів світла в якій приблизно рівна напівширині енергетичної щілини, визначеної оптичними методами.

Для опису природи структури аморфних напівпровідників Девіс запропонував свою модель [36], згідно якої хвости локалізованих станів повинні бути досить вузькими, поширюватись в енергетичній щілині на декілька десятків електрон-вольт (рис. 4, с). Крім того він вважав, що поблизу середини енергетичної щілини є зона компенсованих рівнів, яка зумовлена випадковими дефектами у сітці атомів матриці скла, тобто обірваними зв'язками біля вакансій і т.д.

Однак ні модель Коена, Фріцше, Овшинського, ні модель Мотта-Девіса не змогли пояснити різниці у величині енергетичної щілини, одержаної з електричних та оптичних експериментів. Тому Фріцше [37] запропонував свою модель крупно масштабних флуктуацій, яка раніше була запропонована Ефросом А.Л. та Шкловським Б.І. для опису сильно легованих некристалічних напівпровідників [38]. Потім Шкловський Б.І. [39], використав її для пояснення різниці ширини енергетичних щілин, визначених електричними та оптичними методами.

Згідно даної моделі, існують крупномасштабні флуктуації електричного потенціалу просторового заряду по величині порівнянні з шириною енергетичної щілини. Дно зони провідності і вершина валентної зони повторюють хід цього потенціалу. Існує деяка критична енергія – рівень протікання, при якій є хоча б одна неперервна „доріжка”, яка забезпечує протікання носіїв заряду через зразок. „Хвости” щільності станів, відщеплені від зони провідності, заряджаються негативно, захоплюючи електрони. „Хвости” щільності станів, відщеплені від валентної зони – позитивно, віддаючи електрони (захоплюючи дірки).

Локальні стани обох типів розміщені хаотично як по об'ємі, так і по енергії. В результаті цього в різних місцях зразка появляються різні по знаку заряди, зв'язані з локалізованими станами в „хвостах” щільності станів і відбувається випадкова зміна електричного потенціалу.

У викладених вище моделях не приймалась до уваги електрон-фононна взаємодія. Важливість цієї взаємодії в ХСН вперше була відмічена у 1975 році Андерсеном [40], оскільки до цього часу накопичилась велика кількість експериментальних фактів, наприклад, відсутність сигналу ЕПР в темноті

та поява при освітленні (фотоЕПР), стрибкова провідність, експерименти по фотолюмінесценції. Андерсен висунув гіпотезу про існування в ХСН дефектів, що мають від'ємну кореляційну енергію. Згідно цієї моделі енергетична щілиня практично вільна від одноелектронних станів, але залишається псевдощілиня, що заповнена континуумом двухелектронних станів. Це важливе уявлення засноване на моделі сильного зв'язку електронів з фонами, що призводить до компенсації кулонівського відштовхування електронів біля одного дефектного утворення. Таким чином, ідея Андерсена про існування від'ємної кореляційної енергії виявилась основою для побудови наступних моделей дефектних станів в неупорядкованих напівпровідниках і, зокрема в ХСН, хоча сам Андерсен не конкретизував мікроскопічної природи дефектів, відповідальних за дану модель.

Висновки

1. Обґрунтована актуальність дослідження структури халькогенідних стекл на основі германію.
2. Встановлені переваги та недоліки рентгенівського, електронграфічного та нейтронграфічного методів дослідження структури некристалічних напівпровідників.
3. Встановлено, що основними структурними одиницями стекл GeX_2 ($X=S, Se$) є тетраедри $GeS(Se)_{4/2}$ з довжинами зв'язків 2,21 Å для Ge-S та 2,36 Å для Ge-Se.

Кевшин А.Г. – доцент.

4. При введенні в різних кількостях Ag до даних стекл довжини зв'язків в межах першої координаційної сфери дещо збільшуються. Зокрема, для системи $(Ag_2S)_x(GeS_2)_{1-x}$ при $x=0,3$ довжина зв'язків Ge-S рівна 2,23 Å, а при $x=0,5$ ця довжина рівна 2,24 Å. Для системи $Ag_x(Ge_{0,25}Se_{0,75})_{100-x}$ при $x=15$ ат.% відстань Ge-Se збільшується до 2,374 Å, а при $x=25$ ат.% – до 2,375 Å.

5. Досліджуючи ефект заміни S на Se в склоподібних сплавах системи $Ge_{0,18}Ga_{0,05}Sb_{0,07}S_{0,70-x}Se_x$, встановлено, що при $x < 0,10$ матриця скла, в основному, сформована на основі тетраедрів $GeS_{4/2}$, що зв'язані по кутах. Проте, при збільшенні x , кількість даних структурних одиниць зменшується, а утворюються нові: $Ge_2S_4S_{2/2}$ та $S_3Ge-S-GeS_3$, що зв'язані по сторонах та невелика кількість змішаних одиниць типу GeS_2Se . Для $x > 0,20$ поряд з невеликою кількістю змішаних одиниць $GeSe_{4-x}S_x$ спостерігається утворення тетраедрів $GeSe_{4/2}$, що зв'язані по кутах та виникнення структурних одиниць $Ge_2Se_4Se_{2/2}$, зв'язаних по сторонах.

6. Розглянуті особливості будови енергетичних зон в аморфних і склоподібних напівпровідниках згідно моделей Губанова А.І., Коена, Фріцше і Овшинського, Девіса-Мотта, Андерсена. Кожна з цих моделей має свої переваги та недоліки і може пояснити ті чи інші експериментальні результати лише в межах певних припущень.

- [1] А.Ф. Скрышевский, Структурный анализ жидкостей и аморфных тел : учеб. пособие для студентов вузов (Высшая школа, Москва, 1980).
- [2] В.А. Лиопо, В.В. Война, Рентгеновская дифрактометрия : учеб. пособие (ГрГУ, Гродно, 2003).
- [3] В.А. Хоник, Соросовский Образовательный Журнал 3, 95 (2001).
- [4] В.А. Воронцов, Н.Д. Васильева, Определение параметров ближнего порядка в расположении атомов аморфных веществ по данным электронографических исследований : метод. пособие (МЭИ, Москва, 2002).
- [5] Y. Kawamoto, C. Kawashima, Materials Research Bulletin 17(12), 1511 (1982).
- [6] M. Yamaguchi, T. Shibata and K. Tanaka, J. Non-Cryst. Solids 232-234, 715 (1998).
- [7] Y. Wang, K. Murase, Floppy modes and relaxation in $GexSe_{1-x}$ glasses 326-327, 379 (2003).
- [8] S.C. Rowland, S. Narasimhan, A. Bienenstock, J. Appl. Phys. 43(6), 2741 (1972).
- [9] I.A. Petri and P. S. Salmon, J. Non-Cryst. Solids. 293-295, 169 (2001).
- [10] I. Petri and P. S. Salmon, Phys. Rev. Lett. 84(11), 2413 (2000).
- [11] N. Ramesh Rao, P. S. R. Krishna, S. Basu [et al.], J. Non-Cryst. Solids. 240(1-3), 221 (1998).
- [12] Sherman Susman, Kenneth J. Volin, Daniel G. Montague and David L. Price, J. Non-Cryst. Solids. 125(1-2), 168 (1990).
- [13] M. Pohle, A. Feltz, H. Steil, G. Herms, J. Non-Cryst. Solids. 69(2-3), 283 (1985).
- [14] А. Фельц, Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела (Мир, Москва, 1986).
- [15] В.С. Минаев, Стеклообразные полупроводниковые сплавы (Металлургия, Москва, 1991).
- [16] С.А. Маринова, Ю.М. Басалаев, Актуальные проблемы физики твердого тела (Ковчег, Минск, 2013).
- [17] S. Blaineau, P. Jund, D. Drabold, Phys. Rev. B. 67, 094204 (2003).
- [18] V. Petkov, D. Qadir, S.D. Shastri, Solid State Commun. 129(4), 239 (2004).
- [19] S. Hosokawa, Y. Wang, J.-F. Bézar [et al.], J. Non-Cryst. Solids. 326-327, 394 (2003).
- [20] J.H. Lee, A. P. Owens, A. Pradel [et al.], J. Non-Cryst. Solids. 192-193, 57 (1995).
- [21] A. Ibanez, P. Armand, E. Philippot, H. Dexpert, Solid State Ionics. 59(1-2), 157 (1993).
- [22] J.H. Lee, A.P. Owens, A. Pradel [et al.], Phys. Rev. B. 54(6), 3895 (1996).

- [23] G.J. Cuello, A.A. Piarristeguy, A. Fernández-Martínez [et al.], J. Non-Cryst. Solids. 353(8-10), 729 (2007).
 [24] A. Fischer-Colbrie, A. Bienenstock, P. H. Fuoss, M. A. Marcus, Phys. Rev. B. 38(17), 12388 (1988).
 [25] A. Piarristeguy, M. Fontana, B. Arcondo, J. Non-Cryst. Solids. 332(1-3), 1 (2003).
 [26] J.H. Lee, A.P. Owens, S.R. Elliott, J. Non-Cryst. Solids. 164–166(1), 139 (1993).
 [27] J.M. Oldale, J. Rennie, S.R. Elliott, Thin Solid Films. 164, 467 (1988).
 [28] M. Mitkova, Yu Wang, P. Boolchand, Phys. Rev. Lett. 83(19), 3848 (1999).
 [29] Y. Wang, M. Mitkova, D.G. Georgiev [et al.], J. Phys. Condens. Matter. 15(16), S1573 (2003).
 [30] M. Mitkova, Yu Wang, P. Boolchand, Phys. Rev. Lett. 83(19), 3848 (1999).
 [31] L. Petit, N. Carlie, R. Villeneuve [et al.], J. Non-Cryst. Solids. 352(50-51), 5413 (2006).
 [32] А.Л. Петров, А.А. Гаврилюк, С.М. Зубрицкий, Структура и свойства неупорядоченных твердых тел : учебное пособие (Иркутск, 2004).
 [33] А.И. Губанов, Квантово-электронная теория аморфных полупроводников (АН СССР, Москва, 1963).
 [34] M.N. Cohen, H.Fritzche, S.R. Ovshinsky, Phys. Rev. Lett. 22(20), 1065 (1969).
 [35] Н Мотт, Электронные процессы в некристаллических веществах (Мир, Москва, 1982).
 [36] Ю.Л. Климонтович, Успехи физ. наук. 158(1), 59 (1989).
 [37] H. Fritzche, J. Non-Cryst. Solids. 6(1), 49 (1971).
 [38] Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос, Электронные свойства легированных полупроводников (Наука, Москва, 1979).
 [39] Б.И. Шкловский, Журн. эксперим. и теор. физики. 14, 397 (1971).
 [40] P.W. Anderson, Phys. Rev. Lett. 34(15), 953 (1975).

А.Н. Kevshyn

Features of the Structure of GeX₂ (X = S, Se) Chalcogenide Glasses (Review)

Department of General Physics, Lesya Ukrainka Eastern European National University, 13 Volya Avenue, 43025 Lutsk, Ukraine: e-mail: Kevshin_A@ukr.net

This article reviews studies on the structure of chalcogenide glasses obtained from compound GeX₂ (X = S, Se). Parameters defining the structure of glassy alloys are usually determined by Fourier transformation of experimental data on X-ray, electron and neutron diffraction. The main structural units of considered glasses are tetrahedrons GeS(Se)_{4/2} with bond lengths 2,21 Å for Ge-S and 2,36 Å for Ge-Se bonds. The introduction of modifying additions, in particular Ag, increases these bond distances.

In glassy alloys of the system Ge_{0,18}Ga_{0,05}Sb_{0,07}S_{0,70-x}Se_x at x > 0,10 the number of tetrahedra GeS_{4/2} decreases and new unit structures appear such as edge sharing tetrahedra Ge₂S₄S_{2/2} and S₃Ge-S-GeS₃, and a small number of mixed structural units GeS₂Se. With further decreasing of Se content formation of corner sharing tetrahedra GeSe_{4/2} and edge sharing tetrahedra Ge₂Se₄Se_{2/2} is observed.

Peculiarities of energy band structure in amorphous and glassy semiconductors due to theoretical models by Hubanov A.I., Cohen, Fritzche, Ovshinsky, Davis-Mott, Anderson are reviewed. It is shown, that each of these models has some advantages and imperfections and can explain experimental data within certain assumptions.

Keywords: glassy alloy; radial distribution function; average interatomic distances; coordination sphere.

УДК 621.794.4: 546

ISSN 1729-4428

Б.М. Рувінський¹, М.А. Рувінський²

Вплив флуктуацій товщини на електропровідність і термоерс квантового напівпровідникового дроту

¹ Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу, вул. Карпатська, 15, м. Івано-Франківськ, 76000, Україна.

² Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76000, Україна, bruvinsky@gmail.com

Визначено електропровідність і термоерс квантового напівпровідникового дроту, зумовлені випадковим полем гауссівських флуктуацій товщини дроту. Результати наведено для випадків невідродженої і виродженої статистики носіїв струму. Показано, що розглянутий механізм релаксації носіїв заряду є суттєвим для достатньо тонкого і чистого дроту з GaAs при низьких температурах і допускає принципову можливість підвищення величини термоерс порівняно з випадком масивного тривимірного зразка.

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

Стаття поступила до редакції 10.07.2014; прийнята до друку 17.09.2014.

Вступ

Квантування електронного енергетичного спектра в значній мірі обмежує поперечний рух електронів і дірок [1-3]. Такі квантово-розмірні обмеження виявляються і в електропровідності і термоерс, які визначаються типом механізму розсіяння у квазіодновимірних системах наноелектроніки. Сучасні технології не виключають можливості існування випадкового поля, пов'язаного з флуктуаціями товщини квантового напівпровідникового дроту. Метою даної роботи є визначення впливу таких флуктуацій на час релаксації носіїв струму, електропровідність, термоерс квантового напівпровідникового дроту.

1. Модель

Розглянемо модель квантового напівпровідникового дроту [4] з поперечними розмірами, обмеженими за товщиною d (в напрямку координатної осі z) одновимірною потенціальною ямою V(z) з нескінченно високими стінками і за шириною (в напрямку y) параболічним потенціалом βy^2 ($\beta > 0$).

В одноелектронному наближенні [3] гамільтоніан системи має вигляд

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_x} \Delta_x - \frac{\hbar^2}{2m_y} \frac{\partial^2}{\partial z^2} + V(z) + \beta y^2 + U(\vec{r}_1), \quad (1)$$

де $\Delta_x = \partial^2 / \partial x^2 + \partial^2 / \partial y^2$, $m_x = m_y = m$ і m_x – ефективні маси електрона провідності вздовж відповідного напрямку, e – абсолютна величина заряду електрона,

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

$$U(\vec{r}_1) = \alpha [\xi_1(\vec{r}_1) - \xi_2(\vec{r}_1)] \quad (3)$$

– потенціальна енергія електрона у випадковому полі, зумовленому флуктуаціями товщини дроту, $\alpha = \partial E_c / \partial d$, E_c – дно зони провідності, $\xi_{1,2}(\vec{r}_1)$ – випадкові функції, які визначають амплітуди коливань на різних поверхнях дроту, перпендикулярних осі z. Взаємодія (3) носія струму з випадковим полем вважаємо збуренням, яке викликає квантові переходи у трансляційному русі вздовж дроту (в напрямку осі x). Обмежимося внеском нижнього квантово-розмірного рівня енергії поперечного руху електрона. У наближенні врахування станів електрона з певною парністю по осі z хвильова функція незбуреної задачі є

$$\Psi_{k_x(\vec{r})} = \sqrt{\frac{2}{\pi^{1/2} L d y_0}} \exp(ik_x x - \frac{y^2}{2y_0^2}) \cos \frac{\pi}{d} z, \quad (4)$$

де L – довжина дроту ($L \gg d$),

$$y_0 = \hbar^{1/2} (2m\beta)^{-1/4}. \quad (5)$$

Енергія електрона у стані (4):

$$E(k_x) = \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m} + \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m_z d^2} + \hbar \left(\frac{\beta}{2m} \right)^{1/2} \quad (6)$$

II. Час релаксації та електропровідність

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

$$\frac{1}{\tau_n(k_x)} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{k'_x} \left\langle \left\langle \left| \langle k'_x | U | k_x \rangle \right|^2 \right\rangle \right\rangle \left(1 - \frac{k'_x}{k_x} \right) \delta[E(k_x) - E(k'_x)], \quad (7)$$

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

$$\langle\langle \xi_i(\vec{r}_{i1}) \xi_j(\vec{r}_{i2}) \rangle\rangle = \delta_{ij} \Delta_i^2 \exp \left[-\frac{|\vec{r}_{i1} - \vec{r}_{i2}|}{2\Lambda_i} \right], \quad (8)$$

$$\langle\langle \xi_i(\vec{r}_{i1}) \rangle\rangle = 0, \quad i, j = 1, 2.$$

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

$$\frac{1}{\tau_n(k_x)} = \frac{\alpha^2 m \sqrt{2\pi}}{\hbar^3 |k_x|} \sum_{i=1}^2 \frac{(\Delta_i \Lambda_i)^2}{\sqrt{y_0^2 + \Lambda_i^2}} \exp(-2\Lambda_i k_x^2). \quad (9)$$

При $\Lambda_1 = \Lambda_2 = \Lambda$ отримаємо з (9) остаточний результат для часу релаксації $\tau_n(\varepsilon)$ електрона з енергією $\varepsilon = \hbar^2 k_x^2 / 2m$:

$$\tau_n(\varepsilon) = V \varepsilon^{1/2} \exp(\gamma \varepsilon), \quad (10)$$

де

$$V = \hbar^2 / [\alpha^2 (\pi m)^{1/2} (A_1 + A_2)], \quad (11)$$

$$A_i = \frac{(\Delta_i \Lambda)^2}{\sqrt{y_0^2 + \Lambda^2}}, \quad \gamma = \frac{4m\Lambda^2}{\hbar^2}. \quad (12)$$

Для електронної провідності з кінетичного рівняння Больцмана в наближенні часу релаксації [2] маємо:

$$\sigma_n = \frac{2\hbar^2 e^2}{m^2} \int_0^\infty \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right) k_x^2 \tau_n(|k_x|) dk_x, \quad (13)$$

де $f_0 = \{ \exp[(\varepsilon - \mu) / k_B T] + 1 \}^{-1}$ – функція розподілу Фермі-Дірака, μ – хімічний потенціал, відрахований від квантово-розмірного руху електрона поперек дроту, $2 \sum_{k_x} f_0(k_x) = N$ – повне

число електронів дроту. Згідно (13) електропровідність σ_n може бути записана у формі [2]

$$\sigma_n = e^2 K_0, \quad (14)$$

$$\text{де } K_0 = \frac{2^{3/2} e}{\pi \hbar m^{1/2}} \int_0^\infty \tau_n(\varepsilon) \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right) \varepsilon^{1/2} d\varepsilon. \quad (15)$$

Для невідродженого випадку напівпровідникового дроту з врахуванням (10)-(12) одержимо:

$$\sigma_n = \frac{4e^2 \pi}{\hbar (2\pi m)^{1/2}} \frac{(k_B T)^{1/2}}{(1 - \gamma k_B T)^2} (A_1 + A_2)^{-1}, \quad (16)$$

де $n = N/L$ – число електронів на одиниці довжини

дроту. Формула (16) є справедливою при $1 - \gamma k_B T > 0$ і $\hbar^2 (1 - \gamma k_B T) \pi^2 / 2m k_B T \ell^2 \gg 1$, де ℓ – стала ґратки вздовж осі дроту. Перша умова пов'язана з тим, що час релаксації (9), (10)-(12) експоненціально зростає з енергією електрона, а максвеллівський розподіл експоненціально спадає. Тому для ефективності розсіяння на гауссових флуктуаціях суттєво, щоб «теплова» довжина хвилі де Бройля носія заряду перевищувала величину кореляційного радіуса A_i . Друга умова пов'язана з вибором нескінченної верхньої межі в інтегралі в (13), (15) і звичайно виконується. У випадку низьких температур $\gamma k_B T \ll 1$ рухливості електрона вздовж осі дроту $u_n \propto (k_B T)^{1/2}$, і механізм розсіяння на флуктуаціях товщини стає суттєвим для невідродженого напівпровідникового дроту в низькотемпературній області. При достатньо високих температурах $\gamma k_B T > 1$ ($k_B T \geq \hbar^2 / 4m\Lambda^2$) або достатньо великих радіусах флуктуацій Λ величина рухливості сильно зростає, і розглянутий механізм є неефективним порівняно з розсіянням на поздовжніх акустичних (LA) фононах. Невідроджений випадок має місце при температурі $T > \pi(\hbar n)^2 / 2k_B m$. Для GaAs при одновимірній концентрації електронів $n = 1,6 \cdot 10^5 \text{ см}^{-1}$ і ефективній масі $m = 0,067 m_0$ ця температура становить $T > 5,3 \text{ K}$ [4]. Для виродженого випадку і при $k_B T \ll \mu$ електропровідність вздовж осі дроту

$$\sigma_n \approx \frac{4e^2}{\hbar^2} \mu [A_1 \exp(-2k_F^2 \Lambda_1^2) + A_2 \exp(-2k_F^2 \Lambda_2^2)]^{-1}, \quad (17)$$

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

$$\mu(T) \approx \mu_0 \left[1 + \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{\mu_0} \right)^2 \right], \quad (18)$$

$$\mu_0 = \frac{\hbar^2}{8m} (\pi n)^2. \quad (19)$$

За оцінками для дроту з GaAs механізм релаксації носіїв заряду на випадкових нерівностях меж є істотним порівняно з розсіянням на акустичних фононах при товщинах $d \leq 7 \text{ нм}$ в області низьких температур $k_B T < \hbar^2 / 4m\Lambda^2$ і домішковим

розсіянням при $u_{\text{имр}} = (7,5 - 50) \text{ м}^2 / \text{Вс}$.

III. Термоерс квантового напівпровідникового дроту

Згідно [2,5,6], термоерс S_{xx} можна записати у вигляді

$$S_{xx} = -\frac{1}{eT} K_0^{-1} K_1, \quad (20)$$

де K_0 визначається формулою (15),

$$K_1 = \frac{2^{3/2} e}{\pi \hbar T m^{1/2}} \int_0^\infty \tau(\varepsilon) \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right) (\varepsilon - \mu) \varepsilon^{1/2} d\varepsilon. \quad (21)$$

Враховуючи (15), (21) і (20), отримаємо:

$$S_{yy} = -\frac{1}{eT} \left[\frac{\int_0^\infty \tau(\varepsilon) \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right) \varepsilon^{3/2} d\varepsilon}{\int_0^\infty \tau(\varepsilon) \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right) \varepsilon^{1/2} d\varepsilon} - \mu \right]. \quad (22)$$

Після підстановки в (2) формули (15) для $\tau(\varepsilon)$ будемо мати при $\gamma k_B T < 1$:

$$S_{yy} = -\frac{1}{eT} \left(\frac{F_{2y}}{F_{1y}} - \mu \right), \quad (23)$$

де

$$F_{2y} = \int_0^\infty \varepsilon^2 \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right) e^{\mu/\varepsilon} d\varepsilon, \quad F_{1y} = \int_0^\infty \varepsilon \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right) e^{\mu/\varepsilon} d\varepsilon. \quad (24)$$

Для невідродженої статистики носіїв заряду $f_0 = \exp[-(\varepsilon - \mu) / k_B T]$ з (23) і (24) знаходимо при $1 - \gamma k_B T > 0$

$$S_{xx} = -\frac{k_B}{e} \left(\frac{2}{1 - \gamma k_B T} - \frac{\mu}{k_B T} \right). \quad (25)$$

де хімічний потенціал одновимірного електронного газу

$$\mu = k_B T \ln \left[\hbar n \left(\frac{\pi}{2m k_B T} \right)^{1/2} \right]. \quad (26)$$

Порівнюючи (25) з відомою формулою Писаренко [5,6]

$$S_{xx} = -\frac{k_B}{e} [\gamma + 2 - (\mu / k_B T)] \quad (27)$$

для невідродженого тривимірного електронного

газу, можна зробити висновок про можливість збільшення величини термоерс для одновимірного квантового дроту, якщо, наприклад,

$$2(1 - \gamma k_B T)^{-1} > \gamma + 2 \quad (28)$$

при умові реалізації розглянутого механізму розсіяння, зумовленого гауссовими флуктуаціями товщини дроту, порівняно з іншими механізмами розсіяння (γ – параметр розсіяння, $\tau(\varepsilon) \sim \varepsilon^{-1/2}$).

Розглянемо тепер випадок сильно виродженого одновимірного електронного газу при $k_B T \ll |\mu|$. Використовуючи стандартні для цього граничного випадку наближення [2-6], отримаємо

$$S_{xx} = -\frac{\pi^2}{3e} k_B \left(\frac{k_B T}{\mu} \right) (1 + \gamma \mu), \quad (29)$$

де хімпотенціал $\mu(T)$ визначається формулами (18), (19). Відповідна відома формула для тривимірного випадку [5,6]

$$S_{xx} = -\frac{\pi^2}{3e} k_B \left(\frac{k_B T}{\mu} \right) (\gamma + 1). \quad (30)$$

Порівнюючи (29) з (30), маємо принципову можливість підвищення величини термоерс для розглянутого одновимірного випадку при

$$1 + \gamma \mu > \gamma + 1. \quad (31)$$

Висновки

На основі отриманих виразів для часу релаксації носіїв заряду, електропровідності і термоерс квантового напівпровідникового дроту показано, що механізм релаксації, зумовлений випадковим полем гауссових флуктуацій товщини дроту може виявитись ефективним для достатньо тонкого і чистого дроту з GaAs. Виявлено можливість підвищення величини термоерс в розглянутому випадку.

Рувінський Б.М. – к.ф.-м.н., доцент кафедри загальної та прикладної фізики.
Рувінський М.А. – д.ф.-м.н., професор кафедри фізики і хімії твердого тіла.

- [1] Й.Имри. Введение в мезоскопическую физику (Физмат. М., 2002).
- [2] Дж.Займан. Принципы теории твердого тела (Мир, М. 1974).
- [3] А.И.Ансельм. Введение в теорию полупроводников (Наука, М. 1978).
- [4] М.А.Рувинский, Б.М.Рувинский. ФТП 39(2), 247 (2005).
- [5] Б.М.Аскеров. Электронные явления переноса в полупроводниках. (Наука, М. 1985).
- [6] М.С.Свирский. Электронная теория вещества. (Просвещение. М. 1980).

B.M.Ruvinskii¹, M.A.Ruvinskii²**The Influence of Thickness Fluctuations on the Electroconductivity and Thermopower of Quantum Semiconductor Wire**¹Ivano-Frankivsk National Technical University of Oil and Gas,
15, Carpatska Str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine,
²Yasyl Stefanyk Precarpathian National University,
57 Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine
bruvinsky@gmail.com

It was determined the electrical conductivity and thermopower of semiconductor quantum wire conditioned by a random field of Gaussian fluctuations of wire thickness. We present the results for cases degenerate and nondegenerate statistics of carriers. The considered mechanism of relaxation of the charge carriers is essential for sufficiently thin and clean GaAs wire at low temperatures and allows in principle the possibility of increasing the value of thermopower compared to the case of three-dimensional solid model.

УДК 518: 517.948

ISSN 1729-4428

Р.М. Пелешак, І.І. Лазурчак, М.В. Дорошенко, Н.Я. Кулик

Моделювання розподілу потенціалу в бар'єрній структурі Шотткі з вбудованим шаром квантових точок*Дрогобицький державний педагогічний університет ім. І. Франка, вул. Стрийська 3, м. Дрогобич, 82100,
e-mail: delenkonadia@mail.ru*

Побудовано математичну модель розподілу електростатичного потенціалу в поверхнево-бар'єрній структурі виду Шотткі з вбудованим шаром квантових точок (КТ). Встановлено, що результуюче електричне поле в бар'єрній структурі виду Шотткі з вбудованим шаром КТ визначається суперпозицією двох полів: електричного поля \vec{E}_{BS} , створеного на межі контакту метал – p-напівпровідник з вбудованим шаром КТ та електричного поля \vec{E}_{QD} , зумовленого на межі поділу КТ – напівпровідникова матриця з КТ. Показано, що потенціал вздовж напрямку розміщення КТ має осциляційний характер. Період осциляції визначається кроком розміщення КТ. У напрямку, перпендикулярному до межі контакту метал – легований p-типу напівпровідник з КТ, потенціал має спадний експоненційний характер.

Ключові слова: математична модель, рівняння Пуассона.*Стаття поступила до редакції 20.07.2014; прийнята до друку 15.09.2014.***Вступ**

Інтенсивний розвиток нанотехнологій в останні роки привів до необхідності побудови математичних моделей, які б описували фізико-механічні та електричні властивості нанооб'єктів (2D, 1D, 0D - наногетеросистем).

У даній роботі топологія розв'язку двовимірного рівняння Пуассона буде застосована для опису розподілу електростатичного поля в наногетеросистемі з квантовими точками (КТ), зокрема, в діоді Шотткі з вбудованим шаром квантових точок [1-6]. Результати даної роботи можуть бути використані при побудові наноелектронних приладів на основі масивів КТ (InAs/GaAs, CdTe/ZnTe(ZnNe)) для прогнозованого керування їхніми електричними та оптичними характеристиками.

Для розв'язку такого виду задач широке застосування отримали скінченно-різницеві [7-9], варіаційні методи [10], метод інтегральних рівнянь [11] та функціонально-дискретні (FD) методи [12]. У роботах [1, 2] було досліджено для одновимірного випадку, без врахування деформаційних ефектів, розподіл електростатичного потенціалу $\varphi(x)$ в області просторового заряду в околі межі контакту метал – напівпровідник GaAs з шаром квантових точок InAs [2], вольт-фарадні характеристики [2] та розподіл потенціалу і процеси транспорту в кремнієвих діодах Шотткі, які містять масив

нанокластерів германію [1].

Дана робота присвячена побудові математичної моделі та чисельному знаходженню на основі методу послідовних надрелаксацій [9] топології розподілу двовимірного електростатичного потенціалу $\varphi(x, y)$ з врахуванням деформаційних полів, що виникають на межі КТ – матриця (~7% – InAs/GaAs; ~4% CdTe/ZnTe) в площині шару квантових точок, які вбудовані в область просторового заряду бар'єрної структури метал – легований p-напівпровідник.

1. Модель

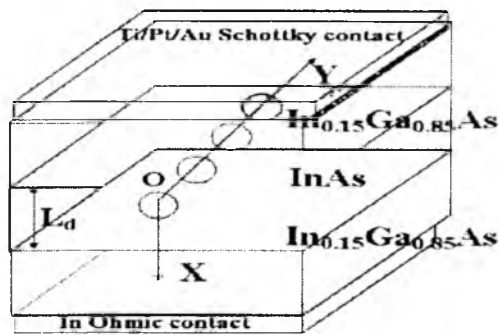
Геометрична модель структури метал – легований донорною домішкою напівпровідник GaAs(ZnTe) з вбудованим шаром КТ (InAs, CdTe), який розміщений на відстані $x = L_d$ від поверхні металу, представлена на рис. 1. У шарі (напрямок OY, рис. 1) квантові точки розміщені періодично на відстані h одна від одної. Початок координати x відраховується від межі контакту метал – напівпровідник у напрямку напівпровідника.

Однією з основних характеристик діода Шотткі є висота потенціального бар'єру φ_{BS} на межі метал – напівпровідник. Висоту потенціального бар'єру можна змінювати способом введення в напівпровідникову матрицю (n-GaAs) шару КТ InAs. Границю збідненого шару ($V = 0$) можна

оцінювати із співвідношення
 $W(V=0) \approx \sqrt{(2\epsilon\epsilon_0 / eN_d)(\phi_{BS} - kT / e)}$ [1].

Топологія розподілу потенціалу $\phi(x, y)$ в бар'єрній структурі метал – n-напівпровідник, який

$$\frac{\partial^2 \phi_i}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \phi_i}{\partial y^2} = -\frac{eN_d}{\epsilon_d^{(i)} \epsilon_0} + \frac{eN_{QD}}{\epsilon_d^{(i)} \epsilon_0 L_d} \delta\left(\frac{x}{L_d} - 1\right) \sum_{n=-\infty}^{\infty} \delta\left(\frac{y}{h} - 1\right), \quad i = \begin{cases} 1 \equiv \text{InAs}, \\ 2 \equiv \text{GaAs}, \end{cases} \quad (1)$$



матеріалу наногетеросистеми; ϵ_0 – діелектрична стала; e – заряд електрона; N_{QD} – поверхнева густина квантових точок; N_d – концентрація донорів; L_d – відстань від металу до шару КТ; h – відстань між квантовими точками в напрямку OY; ϕ_{BS} – висота потенціального бар'єру на межі метал-напівпровідник.

У правій частині рівняння (1) перший доданок описує густину заряду іонізованої домішки, другий доданок – густину заряду, зумовлену захопленням електронів у стани квантових точок, які виникають за рахунок просторового квантування та виникненням дискретного спектру у квантовій точці. Ці стани локалізовані в просторі, тому густину заряду в квантових точках можна змодельовати за допомогою суми добутку двох узагальнених функцій.

За правилом сумування за Пуассоном ряд з узагальнених функцій $\sum_{n=-\infty}^{\infty} \delta(y - nh)$ можна звести до вигляду:

Рис. 1. Геометричне представлення діоду Шоттки – структури метал – напівпровідник з вбудованим шаром квантових точок.

та крайових умов:

$$\begin{aligned} \phi(0, x) &= \phi_{BS}, \\ \phi(L_x, y) &= 0, \\ \phi(x, 0) &= \phi_{BS} - \frac{1}{2} \frac{eN_d}{2\epsilon\epsilon_0} x^2, \\ \phi(x, L_y) &= \phi_{BS} - \frac{1}{2} \frac{eN_d}{2\epsilon\epsilon_0} x^2, \end{aligned} \quad (2)$$

де $\epsilon_d^{(i)}$ – відносна діелектрична проникність i-того

$$\sum_{n=-\infty}^{\infty} \delta(y - nh) = \frac{1}{|h|} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \delta\left(\frac{y}{h} - z\right) e^{2\pi i k z} dz = \frac{1}{|h|} \left(1 + 2 \sum_{k=1}^{\infty} \cos 2\pi k \frac{y}{h}\right) \quad (3)$$

Підставивши співвідношення (3) у рівняння (1) та здійснивши перехід до безрозмірних величин отримуємо двовимірне рівняння Пуассона:

$$\frac{\partial^2 \tilde{\phi}_i}{\partial \tilde{x}^2} + \frac{\partial^2 \tilde{\phi}_i}{\partial \tilde{y}^2} = -1 + \frac{N_{QD}}{N_d L_d} \delta(\tilde{x} - 1) \left(1 + 2 \sum_{k=1}^{\infty} \cos 2\pi k \frac{\tilde{y} L_d}{h}\right), \quad (4)$$

з такими крайовими умовами:

$$\begin{aligned} \tilde{\phi}(0, x) &= \tilde{\phi}_{BS}, \\ \tilde{\phi}(\tilde{L}_x, y) &= 0, \\ \tilde{\phi}(x, 0) &= \tilde{\phi}_{BS} - \frac{1}{2} \tilde{x}^2, \\ \tilde{\phi}(x, \tilde{L}_y) &= \tilde{\phi}_{BS} - \frac{1}{2} \tilde{x}^2, \end{aligned} \quad (5)$$

$$\tilde{x} = \frac{x}{L_d}, \tilde{y} = \frac{y}{L_d}, \tilde{L}_x = \frac{L_x}{L_d}, \tilde{L}_y = \frac{L_y}{L_d}, \tilde{\phi} = \frac{\phi}{\phi_0}, \phi_0 = \frac{\epsilon\epsilon_0}{eN_d} \frac{\epsilon\epsilon_0}{eN_d} (L_d)^2.$$

Розв'язування крайової задачі (4)–(5) здійснюється на основі методу послідовних надрелаксацій [9]. Для апроксимації двовимірного рівняння Пуассона прямокутна область $(0 \leq \tilde{x} \leq \tilde{L}_x, 0 \leq \tilde{y} \leq \tilde{L}_y)$ розбивається рівномірною

сіткою, на вузлах якої використовується п'ятиточкова різницева схема.

Для знаходження розподілу потенціалу у внутрішніх вузлах сітки використовується наступна ітераційна різницева схема:

$$\phi_{i,j}^{k+1} = \phi_{i,j}^k + p \left(\frac{\phi_{i+1,j}^k + \phi_{i-1,j}^k + \phi_{i,j+1}^k + \phi_{i,j-1}^k - 4\phi_{i,j}^k - h^2 g_{i,j}}{4} \right) = \phi_{i,j}^k + p r_{i,j}^k, \quad (6)$$

де $i = 1, 2, \dots, n-1$; $j = 1, 2, \dots, m-1$, $k = 0, 1, \dots$; R_0 – радіус КТ;

$$g_{i,j} = -1 + \frac{N_{QD}}{N_d} \frac{1}{\sqrt{\pi R_0}} e^{-(L_d/R_0)^2 (\tilde{x}_i - 1)^2} \left(1 + 2 \sum_{k=1}^{\infty} \cos\left(2\pi k \frac{\tilde{y}_j L_d}{h}\right)\right),$$

а крайові умови представлялись таким чином:

$$\begin{aligned} \phi_{0,j} &= \tilde{\phi}_{BS}, \\ \phi_{n,j} &= 0, \\ \phi_{i,0} &= \tilde{\phi}_{BS} - \frac{1}{2} \tilde{x}_i^2, \\ \phi_{i,m} &= \tilde{\phi}_{BS} - \frac{1}{2} \tilde{x}_i^2, \\ i &= 1, \dots, n; j = 1, \dots, m. \end{aligned} \quad (7)$$

У методі послідовних надрелаксацій коефіцієнт p може приймати значення $1 \leq p < 2$. Оптимальне значення параметра p обчислюється за допомогою формули (див.[9]):

$$p = \frac{4}{2 + \sqrt{4 - \left(\cos\left(\frac{\pi}{n-1}\right) + \cos\left(\frac{\pi}{m-1}\right)\right)^2}} \quad (8)$$

Умовою зупинки ітераційної розрахункової схеми (6)–(7) є виконання такої нерівності:

$$\|r\| \leq \epsilon, \quad (9)$$

$$\text{де } \|r\| = \max_{i,j} |r_{i,j}^{(k)}|, \quad \epsilon > 0.$$

II. Аналіз одержаних результатів

Алгоритм (6)–(9) розв'язування рівняння Пуассона (4) з крайовими умовами Діріхле (5) був реалізований в системі комп'ютерної математики (СКМ) Matlab.

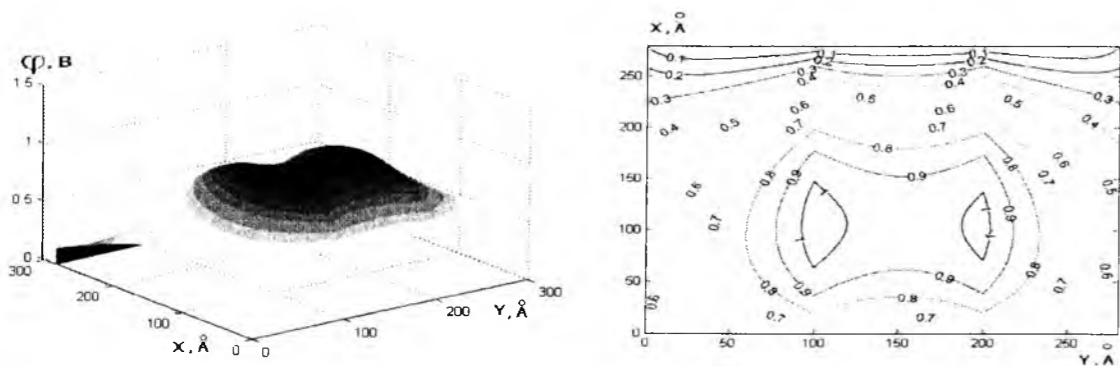
На рисунках 2а, 3а приведені чисельні

розрахунки розподілу електростатичного потенціалу $\phi(x, y)$ в площині XY шару квантових точок (InAs), вбудованих у область просторового заряду в напівпровіднику n-типу (GaAs) на відстанях $0 \leq x \leq W$ від межі контакту метал – легований n-типу напівпровідник. Квантові точки розміром R_0 технологічно вбудовані в шар напівпровідника на відстані $x = L_d$ від металу. Як видно (рис. 2,а, 3,а) потенціал $\phi(y)$ (рис. 2,с, $x = \{50 \text{ \AA}, 100 \text{ \AA}, 150 \text{ \AA}, 200 \text{ \AA}, 250 \text{ \AA}\}$) вздовж

напрямку розміщення КТ в напрямку OY має осциляційний характер з періодом h , причому, період осциляції визначається кроком розміщення КТ, а в напрямку OX, перпендикулярному до межі контакту метал – легований n-типу напівпровідник, потенціал $\phi(x)$ (рис. 2,д, $y = \{50 \text{ \AA}, 100 \text{ \AA}, 150 \text{ \AA}, 200 \text{ \AA}, 250 \text{ \AA}\}$) має

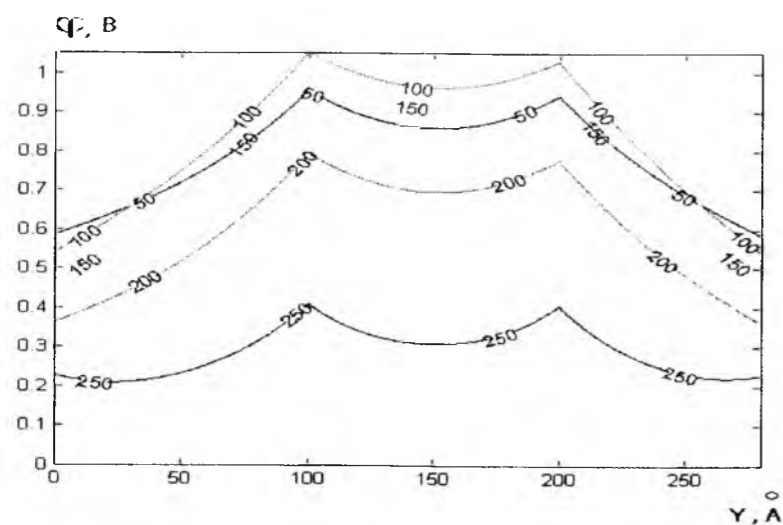
немонотонний характер.

Результати дослідження розподілу електронної густини в околі межі поділу КТ (InAs) – напівпровідникова матриця (GaAs) показали [6], що розподіл поверхневої густини заряду $\sigma(y)$, вздовж періодично розміщених квантових точок, можна представити у вигляді періодичної кусково-постійної функції. В межах цього наближення потенціал $\phi(x)$ в напрямку, перпендикулярному до межі контакту метал – легований n-типу напівпровідник (OX) описується експоненційною залежністю

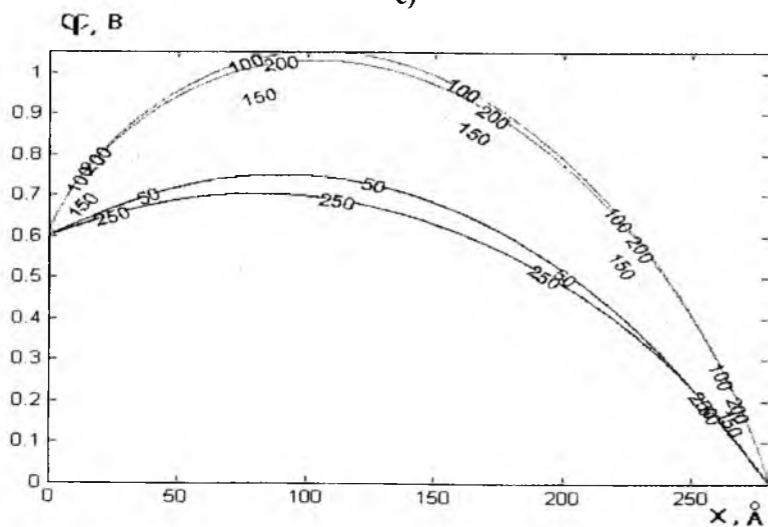


a)

b)



c)



d)

Рис. 2. Топологія розподілу електростатичного потенціалу в бар'єрній структурі Шоттки з вбудованим шаром квантових точок у область просторового заряду (а), еквіпотенціальних ліній в околі квантових точок (б), координатна залежність розподілу електростатичного потенціалу вздовж напрямку розміщення КТ в напрямку ОУ (с) та в напрямку, перпендикулярному до межі контакту метал-легований n-типу в напрямку осі ОХ (д)

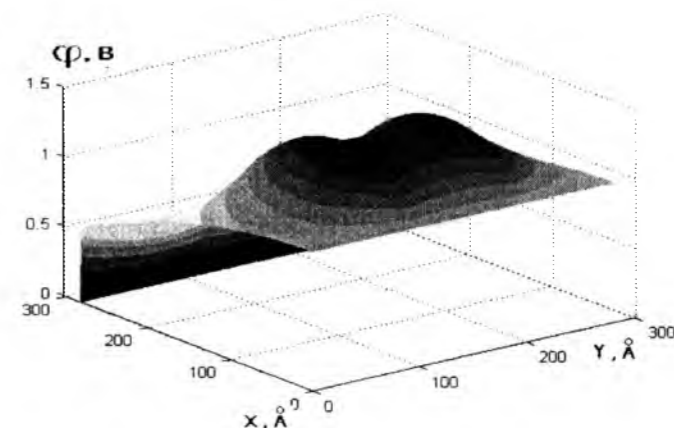
$$\varphi_{BS} = 0.6B; L_d = 40 \text{ \AA}; h = 100 \text{ \AA}; R_0 = 30 \text{ \AA}; N_d = 10^{18} \text{ см}^{-3}.$$

$\exp(-\alpha|x|)$ [13].

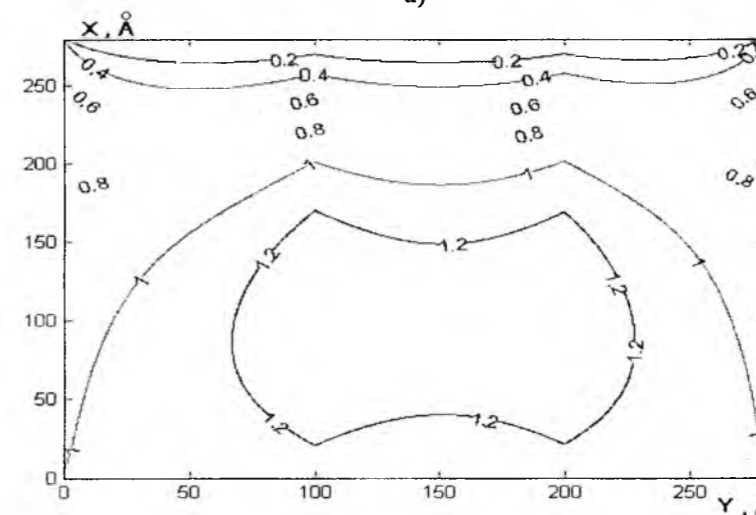
На рис. 2b,3b приведені числові розрахунки еквіпотенціальних ліній в околі квантових точок при різних значеннях параметрів $\varphi_{BS}, L_d, h, R_0, N_d$, які реалізуються у експерименті [1, 14] (значення цих параметрів приведені у підписах до рисунків). Аналіз розрахунків еквіпотенціальних ліній в бар'єрній структурі Шоттки з вбудованим шаром КТ показує (рис.2b, 3b), що крім електричного поля \vec{E}_{BS} , створеного на межі контакту метал – p-напівпровідник існує ще електричне поле \vec{E}_{QD} утворене на межі розділу КТ – напівпровідникова матриця [6]. Результуюче електричне поле в бар'єрній структурі Шоттки з вбудованим шаром КТ визначається суперпозицією цих двох полів $\vec{E}_R = \vec{E}_{BS} + \vec{E}_{QD}$. Топологія розподілу еквіпотенціальних ліній (рис. 2,б, 3,б) показує, що x-складова напруженості результуючого електричного поля в області просторового заряду між металом і шаром КТ визначається різницею

складових електричних полів, створених на межі контакту метал – напівпровідник та на межі контакту КТ – матриця $E_R^x = E_{BS}^x + E_{QD}^x$. У напрямку, паралельному до межі розділу метал – p-напівпровідник, y – складова напруженості результуючого електричного поля E_R^y має періодичний характер і в площинах $y_n = (2n+1)\frac{h}{2}$ ($n=0,1,2,\dots$) – $E_R^y = 0$. Зокрема, при значеннях параметрів $\varphi_{BS} = 0.6B, L_d = 40 \text{ \AA}; h = 100 \text{ \AA}; R_0 = 30 \text{ \AA}; N_d = 10^{18} \text{ см}^{-3}$; x – компонента результуючого електричного поля (E_R^x) поблизу межі метал – p-напівпровідник становить $5,5 \cdot 10^5 \text{ В/см}$, а поблизу площини КТ – $4 \cdot 10^5 \text{ В/см}$.

З приведених досліджень розподілу електростатичного потенціалу в бар'єрній структурі Шоттки з вбудованим шаром квантових точок випливає, що наявність періодично розміщених



a)



b)

Рис. 3. Топологія розподілу електростатичного потенціалу в бар'єрній структурі Шоттки з вбудованим шаром квантових точок у область просторового заряду (а), еквіпотенціальних ліній в околі квантових точок (б) $\varphi_{BS} = 1B; L_d = 40 \text{ \AA}; h = 100 \text{ \AA}; R_0 = 30 \text{ \AA}; N_d = 10^{18} \text{ см}^{-3}$.

Таблиця 1

Кількість ітерацій при різних значеннях p

$p = 1$	$p = 1,5$	p – визначається за формулою (8)
1335	1158	1051

квантових точок в області просторового заряду приводить до виникнення в напівпровіднику, паралельно межі контакту метал – напівпровідник, періодичних n - n^+ або p - n переходів. Крім цього, як показують результати експериментальних досліджень вольт-амперні характеристики діодів Шоттки з вбудованим шаром квантових точок мають S -подібний характер [15] при умові, що шар квантових точок знаходиться на відстанях від межі контакту метал – напівпровідник порядку $(10-30)a_0$ де a_0 – період ґратки напівпровідника.

Завдяки наявності квантових точок в бар'єрній структурі Шоттки можна підвищити коефіцієнт корисної дії (ККД) елементів сонячних батарей, побудованих на основі поверхневих бар'єрних структур з вбудованим шаром КТ [16].

Також були проведені чисельні дослідження швидкості збіжності ітераційної розрахункової схеми (6)–(9) при різних значеннях параметра p (кількість

ітерацій при різних значеннях p , при якому точність чисельного розв'язку не перевищує 0.0001, приведені в таблиці 1).

Висновки

Побудовано математичну модель розподілу двовимірного потенціалу в діоді Шоттки з вбудованим шаром квантових точок.

Показано, що вздовж напрямку розміщення квантових точок (ОУ) потенціал має осцилюючий характер з періодом h , який визначається характером розміщення квантових точок, а в напрямку, перпендикулярному до межі контакту метал-легований n -типу напівпровідник, описується експоненційною залежністю $e^{-\alpha|x|}$.

Пелешак Р.М. - доктор фізико-математичних наук, професор, завідувач кафедри загальної фізики;
Лазурчак І.І. - доктор фізико-математичних наук, доцент, завідувач кафедри інформатики та обчислювальної математики;
Дорошенко М.В. - кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри інформатики та обчислювальної математики;
Кулик Н.Я. – аспірант.

- [1] А.И.Якимов, А.В.Двуреченский, А.И. Никифоров, С.В. Чайковский, Письма в ЖЭТФ 75(2), 113 (2002).
[2] S.D.Lin, V.V.Ilchenko, V.V.Marin, Appl. Phys. Lett. 90, 263114 (2007).
[3] А. В. Двуреченский, А. И. Якимов, УФН 171(12), 1371 (2001).
[4] Н.Н. Леденцов, В.М. Устинов, В.А. Шукин та інш., ФТП 32(4), 385 (1998).
[5] І.В. Стасюк, Р.М. Пелешак, УФЖ 39(7), 856 (1994).
[6] R.M. Peleshchak, I.Ya. Bachynsky, Condensed Matter Physics 12(2), 215 (2009).
[7] В.Д. Бейбалаев, Вестн. Сам. гос. техн. ун-та. Сер. Физ.- мат. науки 2(27), 183 (2012).
[8] М.В. Кутнів, Чисельні методи (Растр-7, Львів, 2010).
[9] Д.Г. Мэтьюз, К.Д. Финк, Численные методы. Использование Matlab (Вильямс, М.-СПб.-К., 2001).
[10] Ю.Т. Глазунов, Вариационные методы (РХД, Москва, 2006).
[11] Б.А. Остудін, Ю.М. Сибіль, А.В. Романенко, Вісник Львів. ун-ту. Сер. прикл. матем. та інформ. 6, (2003).
[12] В.Л. Макаров, ДАН СССР 320(320), 34 (1991).
[13] В.И. Шашкин, А.В. Мурель, В.М. Данильцев, ФТП 36(5), 537 (2002).
[14] Л.И. Антонов, Л.Г. Деденко, А.Н. Матвеев, Методика решения задач по электричеству (МГУ, Москва, 1982).
[15] K.Yoh, H. Kazama, Y. Kitashou, T. Nekano, Phys.Stat.Sol.(b) 204 (1), 378 (1997).
[16] H.W. Li, T.H. Wang, Physica B: Condensed Matter 301(1-4), 174 (2001).

УДК 532,533, 533.9, 530.182

ISSN 1729-4428

П. Костробій¹, Б. Маркович¹, Р. Токарчук¹, Ю. Черноморець², М. Токарчук^{2,1}

Теоретичні аспекти процесів інтеркаляції: Узагальнені рівняння переносу типу Нернста-Планка для іонів та електронів в системі "електроліт - електрод"

¹Національний університет "Львівська політехніка", вул. Ст. Бандери 12, м. Львів, e-mail: petro.kostrobi@gmail.com
²Інститут фізики конденсованих систем НАН України, вул. Свєнцицького 1, м. Львів, e-mail: yulya@ictp.lviv.ua

Отримано узагальнені рівняння переносу типу Нернста-Планка для іонів та електронів в системі "електроліт - електрод" з використанням метода нерівноважного статистичного оператора. Рівняння переносу враховують ефекти пам'яті в часі та просторову неоднорідність.

Ключові слова: електроліт, електрод, інтеркаляція, нерівноважний статистичний оператор.

Стаття поступила до редакції 03.07.2014; прийнята до друку 15.09.2014.

Вступ

Теоретичні дослідження і математичне моделювання електродифузійних процесів переносу іонів та електронів в системах "електроліт – електрод" є актуальними [1-7] і пов'язані як із необхідністю опису нерівноважних процесів інтеркаляції, так і з потребою придатної для застосування на практиці теорії для прогнозування та керування цими процесами. Труднощі в описі електродних процесів пов'язані, насамперед із поверхневими явищами на межі розділу електроліт-електрод, де відбуваються складні процеси адсорбції, дифузії, з якими зв'язані проблеми накопичення зарядів на електродах в акумуляторах [8]. Крім того, однією з важливих проблем є те, що якщо електрохімічні процеси у розчині електроліту можна описувати методами класичної статистичної фізики, то у приповерхневій області електроліт-електрод та в електродах опис процесів, зокрема дифузійних, інтеркаляційних необхідно здійснювати сучасними методами квантової статистичної фізики.

З точки зору інтеркаляційних процесів активно проводяться електрохімічні імпедансні [9-11] дослідження електродифузійних процесів переносу для літійових батарей [12-16] та процесів інтеркаляції – деінтеркаляції із застосуванням нерівноважної термодинаміки [6, 8, 17-21]. У роботі [8] запропоновано узагальнений теоретичний опис моделі втрати ємності і статистики часу життя батареї з точки зору формування міжфазної області "електроліт – електрод" біля негативно зарядженого електрода. Основні механізми інтеркаляції іонів у системах "електроліт – електрод" досліджувались у

роботах [22-27] із застосуванням ґраткової моделі [28-30], моделі Блюма-Емері-Гріфітса [31]. Актуальними є і комп'ютерні моделювання [3, 32-34]. Зокрема, у [3, 33] досліджуються термодинамічні і структурні властивості Li_xTiO_2 в кластерному розкладі, що базується на обчисленнях псевдопотенціальної енергії та правильно передбачає фазову поведінку інтеркаляції Li в TiO_2 і заповнення вузлів. Досліджуються мікроструктури на поверхні графітових частинок, які виявлені у вуглецевих анодах за допомогою високороздільної електронної мікроскопії [34]. Поверхні складаються із структур, які побудовані подібним чином як вуглецеві нанотрубки. Досліджується механізм формування цих наноструктур, використовуючи метод молекулярної динаміки, що базується на потенціалі Терсофа. З електрохімічних вимірювань, вуглецеві аноди, які складаються з цих структур, показують дійсно високу ефективність батареї з великою ємністю розрядки і малою необоротною ємністю. У роботі [28] досліджується інтеркаляція іонів у базовий матеріал на основі моделі дисторсійного ґраткового газу. Показано, що ефективний потенціал іонів виникає з індукованої інтеркаляцією дисторсії господаря. Ця взаємодія індукує окремий пік в діаграмі потік-концентрація. Ефективний потенціал може приймати негативне значення у певній області, це означає, що існує область з притяганням, яка стає межею для збільшення ефекту дисторсії. При таких умовах інтеркалянти конденсуються навколо деформованих доменів господаря. Це узгоджується з експериментами на $Li_xMn_2O_4$, де спостерігалось

подібне утворення краплі. Виявляється, що ефект пермселективності (ексклюзії) відіграє важливу роль в електрохімічній інтеркаляції. Важливо відзначити результати роботи [31], у якій для опису фазових переходів і фазових розшарувань в інтеркальованих кристалах використовується псевдоспін-електронна модель, яка базується на моделі Блюма-Емері-Гріфітса.

Активно проводяться теоретичні та експериментальні дослідження хімічного коефіцієнта дифузії іонів літію в процесах інтеркаляції у різні електродні матеріали [35-40]. Аналізується складна залежність хімічного коефіцієнта дифузії від ступеня електрохімічної інтеркаляції та зміни структури інтеркальованого катодного матеріалу. Зокрема, у роботі [35] на основі детального аналізу експериментальних досліджень для багатьох матеріалів був зроблений важливий висновок, що основний вплив на хімічний коефіцієнт дифузії має структура інтеркальованого катодного матеріалу. Тому дуже важливо враховувати у тій чи іншій мірі зміну мікроструктури катодного матеріалу, зокрема, через його поляризаційні властивості.

Для розвитку статистичної теорії інтеркаляційних процесів в системі “електроліт – електрод” необхідні детальні дослідження фізико-хімічних процесів при рівноправному розгляді як електроліту, так і електроду. У значній більшості досліджень для опису електродифузійних процесів переносу іонів у системах “електроліт – електрод” використовуються рівняння нерівноважної термодинаміки [6] з постійними коефіцієнтами дифузії. У той же час важливою особливістю даних систем є їх суттєва просторова неоднорідність, коли коефіцієнти дифузії є функціями просторових координат та часу, тобто часовими кореляційними функціями “потік-потік” $\langle \hat{j}(\vec{r}_j; t) \hat{j}(\vec{r}_j; t') \rangle$ у кожній із фаз та між фазами.

Ми запропонували статистичну теорію для опису електродифузійних процесів переносу іонів та електронів в системі “електроліт – електрод” з врахуванням просторової неоднорідності та ефектів пам'яті, використавши метод нерівноважного статистичного оператора (НСО) Д. Зубарева [41, 42]. У другому розділі сформульовано модель та її гамільтоніан. У третьому розділі методом НСО отримано нерівноважний статистичний оператор для системи “електроліт – електрод”, як функціонал відповідних параметрів скороченого опису нерівноважних процесів (спостережуваних параметрів), для яких у четвертому розділі отримано узагальнені рівняння переносу типу Нернста-Планка для іонів та електронів для опису електродифузійних процесів інтеркаляції.

I. Гамільтоніан системи

Фізичні процеси в акумуляторних батареях у процесах зарядки та розрядки можна розділити на перехідні (нестационарні потоки іонів та електронів)

та стаціонарні (встановлення стаціонарних потоків іонів та електронів) процеси. Рушійними силами даних процесів є різниці потенціалів електричних полів електроліту та електроду. Коли ми маємо справу із перехідними процесами (включення зарядки чи розрядки) потенціали електричних полів – нестационарні і відповідно до рівнянь Максвелла для електромагнітних полів у кожній із підсистем на кожну заряджену частинку діє відповідно векторний потенціал, який визначає нерівноважне магнітне поле. Перехідні процеси – швидкі процеси переносу заряду між електродами, які приводять до сильних поляризаційних процесів в електроліті та електроді – зміни динамічних діелектричних функцій. Очевидно, для кожного перехідного процесу існує свій характерний час переносу заряду іонами, електронами, зокрема час інтеркаляції та деінтеркаляції іонів в структуру електроду. Інтеркаляція іонів у структуру електроду на етапі перехідних процесів сильно змінює діелектричну функцію електроду, і відповідно електроліта, які, очевидно, й формують надалі у часі шляхом релаксаційних явищ стаціонарні процеси зарядки і розрядки акумулятора, час перебігу, яких значно більший ніж часу перехідних процесів. Тобто, стаціонарні процеси переносу зарядів формуються сильно споларизованими підсистемами електроліту та електроду на етапі перехідних процесів. Тому будемо розглядати систему електроліт-електрод (шаруватой чи пористої структури), коли електроліт представляється класичною взаємодіючою системою позитивно і негативно заряджених іонів у розчині, а електрод, як квантова підсистема, в структуру якого можуть інтеркалюватися іони із розчину, або деінтеркалюватися в розчин. Будемо розглядати іонну модель, гамільтоніан якої на етапі перехідних процесів представимо у вигляді:

$$H(t) = H^f + H^{int} + H^s, \quad (1)$$

де $H^f = H_i + \sum_a \sum_{j=1}^{N_a} Z_a e \bar{\varphi}_f(\vec{r}_j; t)$ – гамільтоніан

підсистеми “електроліт”, позитивно і негативно заряджені іони, якої розглядаються на класичному рівні взаємодій у розчині із діелектричною функцією ϵ_f :

$$H_i = \sum_a \sum_{j=1}^{N_a} \frac{1}{2m_a} \left(p_j - \frac{Z_a e}{c} \bar{A}_f(\vec{r}_j; t) \right)^2 + \sum_{ab} \sum_{j \neq k=1}^{N_a N_b} V_{ab}(\vec{r}_j, \vec{r}_k) -$$

гамільтоніан іонів, \vec{p}_j – вектор імпульс іонів масою m_a , сорту a ; $V_{ab}(\vec{r}_j, \vec{r}_k) = Z_a Z_b e^2 / \epsilon_f r_{jk}$ – кулонівська взаємодія між іонами, валентності Z_a, Z_b , e – заряд електрона, r_{jk} – відстань між іонами.

H^{int} – гамільтоніан, який описує взаємодію іонів електроліту із поверхнею електроду і повинен описувати поляризаційні, адсорбційні та інші поверхневі властивості, що важливо з точки зору формування міжфазної області “електроліт–

електрод” біля негативно зарядженого електроду, який впливає на циклічні процеси зарядки-розрядки та час життя батареї [8]. Він може моделюватися як на класичному, так і квантовому рівні в залежності від вибору моделі. H^s – гамільтоніан, який описує взаємодію інтеркальованих іонів, електронів із структурою електроду (яким може бути діелектрик із шаруватою структурою): $H^s = H_i^s + H_e + V_{ei}$,

$$H_i^s = \frac{\hbar^2}{2m_a} \sum_{j=1}^{N_a} \left(\vec{\nabla}_j - \frac{Z_a e}{c} \bar{A}_s(\vec{r}_j; t) \right)^2 + V_{ii} + \sum_a \sum_{j=1}^{N_a} Z_a e \bar{\varphi}_s(\vec{r}_j; t)$$

– гамільтоніан інтеркальованих іонів в структурі електроду із модельним потенціалом взаємодії V_{ii} та V_{ie} – модельний потенціал взаємодії інтеркальованих іонів і електронів, які описуються гамільтоніаном:

$$H_e = \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{j=1}^{N_e} \left(\vec{\nabla}_j - \frac{e}{c} \bar{A}_s(\vec{r}_j; t) \right)^2 + V_{ee} + \sum_{j=1}^{N_e} e \bar{\varphi}_s(\vec{r}_j; t) -$$

повний гамільтоніан електронної підсистеми в структурі електроду. $\bar{A}_s(\vec{r}_j; t)$, $\bar{\varphi}_s(\vec{r}_j; t)$ векторний та скалярний потенціал електромагнітного поля, що діє на електрони та інтеркальовані іони в матриці електроду з діелектричною функцією $\epsilon_s \cdot \bar{A}_f(\vec{r}_j; t)$,

$\bar{A}_s(\vec{r}_j; t)$ і $\bar{\varphi}_f(\vec{r}_j; t), \bar{\varphi}_s(\vec{r}_j; t)$ векторні та скалярні потенціали електромагнітного поля, які у процесах зарядки та розрядки батареї є рушійними силами процесів переносу іонів в електроліті та інтеркальованих іонів і електронів в електроді. Вони формують перехідні процеси, які суттєво змінюють поляризаційні властивості як електроліту, так і електроду, які у свою чергу приводять до перерозподілу заряду, певної орієнтації поляризованих молекул розчинника та виникнення стаціонарного потоку іонів та електронів у процесах зарядки чи розрядки батареї.

II. Нерівноважний статистичний оператор системи “електроліт-електрод”

Нерівноважний стан в системі “електроліт-електрод” на основі іонної моделі, може бути описаний скороченим набором спостережуваних величин:

$$n_a(\vec{r}_f, t) = \langle \hat{n}_a(\vec{r}_f) \rangle^t, \quad (2)$$

– нерівноважні середні значення густин іонів сорту a , в електроліті, де $\hat{n}_a(\vec{r}_f) = \sum_{j=1}^{N_a} \delta(\vec{r}_f - \vec{r}_j)$ – мікроскопічні густини іонів сорту a в електроліті із

$$\rho_q(t) = \exp\{-\Phi(t) - \beta(H^s - \sum_I \sum_\alpha [d\vec{r}_I(\mu_\alpha(\vec{r}_I; t) + Z_\alpha e \varphi(\vec{r}_I; t)) \hat{n}_\alpha(\vec{r}_I) - \int d\vec{r}_s (\mu_e(\vec{r}_s; t) - e\varphi(\vec{r}_s; t)) \hat{n}_e(\vec{r}_s)]\} \quad (5)$$

діелектричною функцією ϵ_f .

$$n_a(\vec{r}_s, t) = \langle \hat{n}_a(\vec{r}_s) \rangle^t, \quad n_e(\vec{r}_s, t) = \langle \hat{n}_e(\vec{r}_s) \rangle^t, \quad (3)$$

– нерівноважні середні значення густин інтеркальованих іонів та електронів в структурі електроду з діелектричною функцією ϵ_s , де квантові оператори густини іонів $\hat{n}_a(\vec{r}_s) = \hat{\Psi}_a^+(\vec{r}_s) \hat{\Psi}_a(\vec{r}_s)$ та електронів $\hat{n}_e(\vec{r}_s) = \hat{\Psi}_e^+(\vec{r}_s) \hat{\Psi}_e(\vec{r}_s)$, побудовані на операторах народження $\hat{\Psi}_a^+(\vec{r}_s)$, $\hat{\Psi}_e^+(\vec{r}_s)$ та знищення $\hat{\Psi}_a(\vec{r}_s)$, $\hat{\Psi}_e(\vec{r}_s)$ для інтеркальованих іонів та електронів в структурі електроду, де f -індекс, який позначає підсистему “електроліт”, а s – “електрод”. У (2), (3) нерівноважні середні значення $\langle \dots \rangle^t = \text{Sp} \dots \rho(t)$ розраховуються за допомогою $\rho(t)$ – нерівноважного статистичного оператора частинок системи “електроліт-електрод”. Для знаходження його будемо застосовувати метод нерівноважного статистичного оператора [41, 42], у якому нерівноважний статистичний оператор системи отримується як розв'язок рівняння Ліувілля $\frac{\partial}{\partial t} \rho(t) + iL(t)\rho(t) = -\epsilon(\rho(t) - \rho_q(t))$, з джерелом $\epsilon(\rho(t) - \rho_q(t))$, яке описує релаксацію розподілу $\rho(t)$ до розподілу $\rho_q(t)$, що визначається із екстремуму інформаційної ентропії та фіксованих значеннях параметрів скороченого опису (2), (3) і збережені умови нормування $\text{Sp} \rho_q(t) = 1$. Границя $\epsilon \rightarrow +0$ відбирає запізнюючі розв'язки рівняння Ліувілля з джерелом, які в загальному випадку можна представити у вигляді:

$$\rho(t) = \rho_q(t) - \int_{-\infty}^t e^{\epsilon(t-t')} T(t, t') (1 - P_q(t')) iL(t') \rho_q(t') dt', \quad (4)$$

де $iL(t)$ – оператор Ліувілля, що відповідає гамільтоніану задачі (1),

$$T(t, t') = \exp\left\{-\int_{t'}^t (1 - P_q(t'')) iL(t'') dt''\right\} -$$

узагальнений оператор еволюції з проектуванням Кавасакі-Гантона $P_q(t')$, структура якого залежить від параметрів скороченого опису та квазірівноважного статистичного оператора $\rho_q(t)$. В методі НСО $\rho_q(t)$ знаходиться із екстремуму інформаційної ентропії Гібса при фіксованих значеннях спостережуваних змінних (у нашому випадку фіксовані (2), (3)) та збережені умови нормування $\int d\vec{r} \rho_q(t) = 1$:

$$\Phi(t) = \ln \int d\Gamma \exp\{-\beta(H' - \sum_l \sum_\alpha \int d\vec{r}_l (\mu_\alpha(\vec{r}_l; t) + Z_\alpha e\varphi(\vec{r}_l; t)) \hat{n}_\alpha(\vec{r}_l) - \int d\vec{r}_s (\mu_e(\vec{r}_s; t) - e\varphi(\vec{r}_s; t)) \hat{n}_e(\vec{r}_s)\}\} \quad (6)$$

- функціонал Масье-Планка, $l = f, s$, де

$$H' = \sum_a \sum_{j=1}^{N_a} \frac{1}{2m_a} p_j^2 + \sum_{ab} \sum_{j \neq k=1}^{N_a N_b} V_{ab}(\vec{r}_j, \vec{r}_k) + \frac{\hbar^2}{2m_a} \sum_{j=1}^{N_a} (\vec{\nabla}_j)^2 + V_{ii} + V_{ie} + \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{j=1}^{N_e} (\vec{\nabla}_j)^2 + V_{ee},$$

$\mu_\alpha(\vec{r}_l; t)$ - локально нерівноважне значення хімічного потенціалу іонів сорту α , $\mu_e(\vec{r}_s; t)$ - локально нерівноважне значення хімічного потенціалу електронів, які визначаються із умов самоузгоджень:

$$\langle \hat{n}_\alpha(\vec{r}_s) \rangle^t = \langle \hat{n}_\alpha(\vec{r}_s) \rangle_q^t, \quad \langle \hat{n}_e(\vec{r}_s) \rangle^t = \langle \hat{n}_e(\vec{r}_s) \rangle_q^t, \quad (7)$$

Квазірівноважний статистичний оператор $\rho_q(t)$

описує динамічну рівновагу розподілу заряду у системі "електроліт-електрод".

Далі будемо розглядати нерівноважні процеси

$$\rho_q(t) = (1 - \sum_l \sum_\alpha \int d\vec{r}_l \delta\mu_\alpha(\vec{r}_l; t) \hat{n}_\alpha(\vec{r}_l) - \int d\vec{r}_s \delta\mu_e(\vec{r}_s; t) \hat{n}_e(\vec{r}_s; t)) \rho_\varphi(t) \quad (8)$$

де

$$\rho_\varphi(t) = \exp\{-\Phi_\varphi(t) - \beta(H' - \sum_\alpha \mu_\alpha n_\alpha - \mu_e n_e - \sum_l \sum_\alpha \int d\vec{r}_l Z_\alpha e\varphi(\vec{r}_l; t) \hat{n}_\alpha(\vec{r}_l) + \int d\vec{r}_s e\varphi(\vec{r}_s; t) \hat{n}_e(\vec{r}_s))\} \quad (9)$$

- новий квазірівноважний статистичний оператор та

$$\hat{n}_e(\vec{r}_s; \tau) = \int_0^1 dt \rho^\tau \varphi(t) \hat{n}_e(\vec{r}_s) \rho^{-\tau} \varphi(t),$$

$$\hat{n}_\alpha(\vec{r}_l; \tau) = \int_0^1 dt \rho^\tau \varphi(t) \hat{n}_\alpha(\vec{r}_l) \rho^{-\tau} \varphi(t) \quad \text{для квантових}$$

переносу іонів та електронів у системі, коли відхилення $\delta\mu_\alpha(\vec{r}_l; t) = \mu_\alpha(\vec{r}_l; t) - \mu_\alpha$,

$\delta\mu_e(\vec{r}_s; t) = \mu_e(\vec{r}_s; t) - \mu_e$ є малі, де μ_α , μ_e - рівноважні значення хімічних потенціалів іонів сорту α та електронів у відповідних підсистемах. Тоді розклавши квазірівноважний статистичний оператор (5) за заданими відхиленнями, і обмежившись лінійним наближенням, отримуємо:

операторів. Визначивши у (8) параметри $\delta\mu_\alpha(\vec{r}_l; t)$, $\delta\mu_e(\vec{r}_s; t)$ за допомогою умов самоузгоджень (7), для квазірівноважного статистичного оператора отримуємо наступний вираз:

$$\rho_q(t) = (1 + \sum_{l, \alpha} \int d\vec{r}_l \delta n_\alpha(\vec{r}_l; t) [\tilde{\Phi}_d^{-1}(\vec{r}_l, \vec{r}_l; t)]_{\gamma\alpha} \hat{n}_\alpha(\vec{r}_l) + \int d\vec{r}_s \delta n_e(\vec{r}_s; t) [\tilde{\Phi}_d^{-1}(\vec{r}_s, \vec{r}_s; t)]_{ee} \hat{n}_e(\vec{r}_s; t)) \rho_\varphi(t) \quad (10)$$

$$\delta n_\alpha(\vec{r}_l; t) = \langle \hat{n}_\alpha(\vec{r}_l) \rangle^t - \langle \hat{n}_\alpha(\vec{r}_l) \rangle_\varphi^t,$$

$$\delta n_e(\vec{r}_s; t) = \langle \hat{n}_e(\vec{r}_s) \rangle^t - \langle \hat{n}_e(\vec{r}_s) \rangle_\varphi^t \quad \text{і нерівноважні}$$

$$\text{середні значення } \langle \hat{n}_\alpha(\vec{r}_l) \rangle_\varphi^t, \quad \langle \hat{n}_e(\vec{r}_s) \rangle_\varphi^t$$

розраховуються з квазірівноважним статистичним оператором (9). $[\tilde{\Phi}_d^{-1}(\vec{r}_l, \vec{r}_l; t)]_{\gamma\alpha}$, $[\tilde{\Phi}_d^{-1}(\vec{r}_s, \vec{r}_s; t)]_{ee}$ -

елементи матриці $\tilde{\Phi}_d^{-1}(\vec{r}_l, \vec{r}_l; t)$, оберненої до матриці

$\tilde{\Phi}_d(\vec{r}_l, \vec{r}_l; t)$, елементами якої є квазірівноважні

кореляційні функції типу Кубо "густина-густина":

$$\Phi_{\alpha\gamma}(\vec{r}_l, \vec{r}_l; t) = \langle \hat{n}_\alpha(\vec{r}_l) \hat{n}_\gamma(\vec{r}_l; \tau) \rangle_\varphi^t, \quad (11)$$

$$\tilde{\Phi}_{ee}(\vec{r}_s, \vec{r}_s; t) = \langle \hat{n}_e(\vec{r}_s) \hat{n}_e(\vec{r}_s; \tau) \rangle_\varphi^t, \quad (12)$$

У (11), (12) входить новий перенормований оператор густини для електронної підсистеми $\tilde{n}_e(\vec{r}_s) = \hat{n}_e(\vec{r}_s) -$

$$- \sum_{l, \alpha} \int d\vec{r}_l \delta n_\alpha(\vec{r}_l; t) [\tilde{\Phi}_d^{-1}(\vec{r}_l, \vec{r}_l; t)]_{\gamma\alpha} \hat{n}_\alpha(\vec{r}_l),$$

що виник внаслідок виключення із $\rho_q(t)$ (8)

параметрів $\delta\mu_\alpha(\vec{r}_l; t)$, $\delta\mu_e(\vec{r}_s; t)$ за допомогою

відповідних умов самоузгоджень (7). Тут

$$\Phi_{e\gamma}(\vec{r}_s, \vec{r}_l; t) = \langle \hat{n}_e(\vec{r}_s) \hat{n}_\gamma(\vec{r}_l; \tau) \rangle_\varphi^t, \quad (13)$$

$$\Phi_{ee}(\vec{r}_s, \vec{r}_l; t) = \langle \hat{n}_e(\vec{r}_s) \hat{n}_e(\vec{r}_l; \tau) \rangle_\varphi^t, \quad (14)$$

а $[\tilde{\Phi}_d^{-1}(\vec{r}_l, \vec{r}_l; t)]_{\gamma\alpha}$ - елементи матриці, оберненої до

матриці $\tilde{\Phi}_d^{-1}(\vec{r}_l, \vec{r}_l; t)$, елементами якої є квазірівноважні кореляційні функції (11), (13), (14). Важливо зазначити, що $\hat{n}_\gamma(\vec{r}_l)$ і $\tilde{n}_e(\vec{r}_s)$ є ортогональними у розумінні $\langle \tilde{n}_e(\vec{r}_s) \hat{n}_\gamma(\vec{r}_l) \rangle_\varphi^t = 0$, отже матриця $\tilde{\Phi}_d(\vec{r}_l, \vec{r}_l; t)$ є діагональною. Крім того, якщо у кореляційній функції $\Phi_{\alpha\gamma}(\vec{r}_l, \vec{r}_l; t)$ іони сорту α і γ будуть знаходитись у розчині електроліту, то $\hat{n}_\alpha(\vec{r}_l)$ і $\hat{n}_\gamma(\vec{r}_l)$ - класичні динамічні

змінні, якщо ж іони знаходяться у підсистемі електрод $\hat{n}_\alpha(\vec{r}_s)$ і $\hat{n}_\gamma(\vec{r}_s)$ - квантові оператори густини. Очевидно, будемо мати також кореляційні функції для густин іонів, які знаходяться в електроліті та електроді. $\Phi_{e\gamma}(\vec{r}_s, \vec{r}_l; t)$ - квазірівноважна кореляційна функція між густиною електронів у підсистемі електрод із густиною іонів в електроліті чи електроді.

Підставивши (10) у (4), отримуємо наступний вираз для нерівноважного статистичного оператора:

$$\begin{aligned} \rho(t) = & \rho_q(t) - \int_{-\infty}^t e^{\mathcal{E}(t'-t)} T_q(t, t') [\beta \sum_{l, \alpha} \int d\vec{r}_l (1 - P(t')) \hat{n}_\alpha(\vec{r}_l) Z_\alpha e\varphi(\vec{r}_l; t') - \\ & - \beta \int d\vec{r}_s (1 - P(t')) \tilde{n}_e(\vec{r}_s) e\varphi(\vec{r}_s; t')] \rho_\varphi(t') dt' \\ & - \int_{-\infty}^t e^{\mathcal{E}(t'-t)} T_q(t, t') [\sum_{l, l'} \sum_{\alpha\gamma} \int d\vec{r}_l \delta n_\gamma(\vec{r}_l; t') [\tilde{\Phi}_d^{-1}(\vec{r}_l, \vec{r}_l; t')]_{\gamma\alpha} (1 - P(t')) \hat{n}_\alpha(\vec{r}_l) \\ & + \int d\vec{r}_s \delta n_e(\vec{r}_s; t') [\tilde{\Phi}_d^{-1}(\vec{r}_s, \vec{r}_s; t')]_{ee} (1 - P(t')) \tilde{n}_e(\vec{r}_s; \tau)] \rho_\varphi(t') dt' \\ & - \int_{-\infty}^t e^{\mathcal{E}(t'-t)} T_q(t, t') [\beta \sum_{l, l'} \sum_{\alpha\gamma\alpha'} \int d\vec{r}_l \delta n_\alpha(\vec{r}_l; t') [\tilde{\Phi}_d^{-1}(\vec{r}_l, \vec{r}_l; t')]_{\gamma\alpha} (1 - P(t')) \hat{n}_\alpha(\vec{r}_l) \\ & + \beta \sum_{l'} \sum_{\alpha} \int d\vec{r}_l \delta n_\alpha(\vec{r}_l; t') [\tilde{\Phi}_d^{-1}(\vec{r}_l, \vec{r}_l; t')]_{\gamma\alpha} (1 - P(t')) \hat{n}_\alpha(\vec{r}_l) \\ & + \beta \sum_{l'} \sum_{\alpha} \int d\vec{r}_l \delta n_\alpha(\vec{r}_l; t') [\tilde{\Phi}_d^{-1}(\vec{r}_l, \vec{r}_l; t')]_{\gamma\alpha} (1 - P(t')) \hat{n}_\alpha(\vec{r}_l) \\ & - \beta \sum_{l, l'} \sum_{\alpha\gamma} \int d\vec{r}_l \delta n_\gamma(\vec{r}_l; t') [\tilde{\Phi}_d^{-1}(\vec{r}_l, \vec{r}_l; t')]_{\gamma\alpha} (1 - P(t')) \hat{n}_\alpha(\vec{r}_l) \\ & - \beta \int d\vec{r}_s \delta n_e(\vec{r}_s; t') [\tilde{\Phi}_d^{-1}(\vec{r}_s, \vec{r}_s; t')]_{ee} (1 - P(t')) \tilde{n}_e(\vec{r}_s; \tau)] \rho_\varphi(t') dt' \end{aligned} \quad (15)$$

за допомогою, якого можна побудувати рівняння переносу для нерівноважних середніх значень $\langle \hat{n}_\alpha(\vec{r}_l) \rangle^t$, $\langle \hat{n}_e(\vec{r}_s) \rangle^t$, де $P(t)$ - узагальнений проекційний оператор Морі, який діє на динамічні змінні (квантові оператори) і має наступну структуру:

$$P(t)\hat{A} = \langle \hat{A} \rangle_q^t + \sum_{l, \alpha} \int d\vec{r}_l \frac{\delta \langle \hat{A} \rangle_q^t}{\delta \langle \hat{n}_\alpha(\vec{r}_l) \rangle^t} (\hat{n}_\alpha(\vec{r}_l) - \langle \hat{n}_\alpha(\vec{r}_l) \rangle^t) + \int d\vec{r}_s \frac{\delta \langle \hat{A} \rangle_q^t}{\delta \langle \hat{n}_e(\vec{r}_s) \rangle^t} (\hat{n}_e(\vec{r}_s) - \langle \hat{n}_e(\vec{r}_s) \rangle^t)$$

з операторними властивостями $P(t)(1 - P(t)) = 0$ та $P(t)\hat{n}_\alpha(\vec{r}_l) = \hat{n}_\alpha(\vec{r}_l)$, $P(t)\hat{n}_e(\vec{r}_s) = \hat{n}_e(\vec{r}_s)$ і зв'язаний із

проекційним оператором Кавасакі-Гантона: $P_q(t)\hat{A}\rho_q(t) = \int_0^1 dt \rho_q^\tau(t) P(t)\hat{A}\rho_q^{1-\tau}(t)$ у випадку, коли \hat{A} - квантові

оператори і $P_q(t)\hat{A}\rho_q(t) = \rho_q(t)P(t)\hat{A}$, коли \hat{A} - класичні динамічні змінні. У випадку квазірівноважного статистичного оператора $P_q(t)$ має наступний вигляд:

$$\begin{aligned} P_q(t)\rho' = & (\rho_q(t) - \sum_{l, \alpha} \int d\vec{r}_l \frac{\delta \rho_q(t)}{\delta \langle \hat{n}_\alpha(\vec{r}_l) \rangle^t} \langle \hat{n}_\alpha(\vec{r}_l) \rangle^t - \int d\vec{r}_s \frac{\delta \rho_q(t)}{\delta \langle \hat{n}_e(\vec{r}_s) \rangle^t} \langle \hat{n}_e(\vec{r}_s) \rangle^t) Sp \rho' \\ & + \sum_{l, \alpha} \int d\vec{r}_l \frac{\delta \rho_q(t)}{\delta \langle \hat{n}_\alpha(\vec{r}_l) \rangle^t} Sp(\hat{n}_\alpha(\vec{r}_l)\rho') - \int d\vec{r}_s \frac{\delta \rho_q(t)}{\delta \langle \hat{n}_e(\vec{r}_s) \rangle^t} Sp(\hat{n}_e(\vec{r}_s)\rho') \end{aligned}$$

діє на статистичні оператори $P_q(t)\rho(t) = \rho_q(t)$ з операторними властивостями $P_q(t)\rho_q(t) = \rho_q(t)$,

$P_q(t)(1-P_q(t'))=0$. Для опису процесів переносу іонів в системі “електроліт-електрод” за допомогою нерівноважного статистичного оператора (15) отримаємо узагальнене рівняння переносу типу Нернста-Планка:

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle \delta \hat{n}_\alpha(\vec{r}_l) \rangle^t = -\frac{\partial}{\partial \vec{r}_l} \cdot (\vec{j}_\alpha^{(1)}(\vec{r}_l; t) + \vec{j}_\alpha^{(2)}(\vec{r}_l; t) + \vec{j}_\alpha^{(3)}(\vec{r}_l; t)) \quad (16)$$

де потоки іонів мають наступну структуру:

$$\vec{j}_\alpha^{(1)}(\vec{r}_l; t) = \sum_{l'\gamma} \int d\vec{r}_{l'} \int_{-\infty}^t e^{\varepsilon(t-t')} \beta D_{jj}^{\alpha\gamma}(\vec{r}_l, \vec{r}_{l'}; t, t') \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{r}_{l'}} Z_\gamma e\varphi(\vec{r}_{l'}; t') dt' - \int d\vec{r}_{s'} \int_{-\infty}^t e^{\varepsilon(t-t')} \beta D_{jj}^{\alpha e}(\vec{r}_l, \vec{r}_{s'}; t, t') \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{r}_{s'}} e\varphi(\vec{r}_{s'}; t') dt' \quad (17)$$

$$\vec{j}_\alpha^{(2)}(\vec{r}_l; t) = \sum_{l'\gamma} \int d\vec{r}_{l'} \sum_{l''\alpha'} \int d\vec{r}_{l''} \int_{-\infty}^t e^{\varepsilon(t-t')} \bar{D}_{jj}^{\alpha\alpha'}(\vec{r}_l, \vec{r}_{l''}; t, t') \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{r}_{l''}} [\bar{\Phi}_d^{-1}(\vec{r}_{l''}, \vec{r}_{l'}; t')]_{\alpha'\gamma} \delta n_\gamma(\vec{r}_{l'}; t') dt' + \int d\vec{r}_{s'} \int d\vec{r}_{s''} \int_{-\infty}^t e^{\varepsilon(t-t')} \bar{D}_{jj}^{\alpha e}(\vec{r}_l, \vec{r}_{s''}; t, t') \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{r}_{s''}} [\bar{\Phi}_d^{-1}(\vec{r}_{s''}, \vec{r}_{s'}; t')]_{ee} \delta \bar{n}_e(\vec{r}_{s'}; t') dt' \quad (18)$$

$$\vec{j}_\alpha^{(3)}(\vec{r}_l; t) = \sum_{l''\alpha'} \sum_{\alpha'\gamma} \int d\vec{r}_{l'} \int d\vec{r}_{l''} \int_{-\infty}^t e^{\varepsilon(t-t')} \beta \bar{D}_{jjn}^{\alpha\alpha'\gamma}(\vec{r}_l, \vec{r}_{l'}, \vec{r}_{l''}; t, t') \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{r}_{l'}} Z_\gamma e\varphi(\vec{r}_{l'}; t') \delta n_\gamma(\vec{r}_{l''}; t') dt' + \sum_{l'\gamma} \int d\vec{r}_{l'} \int d\vec{r}_{s'} \int_{-\infty}^t e^{\varepsilon(t-t')} \beta \bar{D}_{jjn}^{\alpha\alpha'e}(\vec{r}_l, \vec{r}_{l'}, \vec{r}_{s'}; t, t') \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{r}_{l'}} Z_\gamma e\varphi(\vec{r}_{l'}; t') \delta \bar{n}_e(\vec{r}_{s'}; t') dt' - \sum_{l'\gamma} \int d\vec{r}_{l'} \int d\vec{r}_{s'} \int_{-\infty}^t e^{\varepsilon(t-t')} \beta \bar{D}_{jjn}^{\alpha e\gamma}(\vec{r}_l, \vec{r}_{s'}, \vec{r}_{l'}; t, t') \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{r}_{s'}} e\varphi(\vec{r}_{s'}; t') \delta n_\gamma(\vec{r}_{l'}; t') dt' - \int d\vec{r}_{s'} \int d\vec{r}_{s''} \int_{-\infty}^t e^{\varepsilon(t-t')} \beta \bar{D}_{jjn}^{\alpha ee}(\vec{r}_l, \vec{r}_{s'}, \vec{r}_{s''}; t, t') \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{r}_{s'}} e\varphi(\vec{r}_{s'}; t') \delta \bar{n}_e(\vec{r}_{s''}; t') dt' \quad (19)$$

Відповідно для електронної підсистеми в структурі електрода рівняння переносу типу Нернста-Планка матиме вигляд:

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle \delta \bar{n}_e(\vec{r}_s) \rangle^t = -\frac{\partial}{\partial \vec{r}_s} \cdot (\vec{j}_e^{(1)}(\vec{r}_s; t) + \vec{j}_e^{(2)}(\vec{r}_s; t) + \vec{j}_e^{(3)}(\vec{r}_s; t)), \quad (20)$$

де потоки електронів мають наступну структуру:

$$\vec{j}_e^{(1)}(\vec{r}_s; t) = \sum_{l'\gamma} \int d\vec{r}_{l'} \int_{-\infty}^t e^{\varepsilon(t-t')} \beta D_{jj}^{e\gamma}(\vec{r}_s, \vec{r}_{l'}; t, t') \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{r}_{l'}} Z_\gamma e\varphi(\vec{r}_{l'}; t') dt' - \int d\vec{r}_{s'} \int_{-\infty}^t e^{\varepsilon(t-t')} \beta D_{jj}^{ee}(\vec{r}_s, \vec{r}_{s'}; t, t') \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{r}_{s'}} e\varphi(\vec{r}_{s'}; t') dt' \quad (21)$$

$$\vec{j}_e^{(2)}(\vec{r}_s; t) = \sum_{l'\gamma} \int d\vec{r}_{l'} \sum_{l''\alpha'} \int d\vec{r}_{l''} \int_{-\infty}^t e^{\varepsilon(t-t')} \bar{D}_{jj}^{e\alpha'}(\vec{r}_s, \vec{r}_{l''}; t, t') \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{r}_{l''}} [\bar{\Phi}_d^{-1}(\vec{r}_{l''}, \vec{r}_{l'}; t')]_{\alpha'\gamma} \delta n_\gamma(\vec{r}_{l'}; t') dt' + \int d\vec{r}_{s'} \int d\vec{r}_{s''} \int_{-\infty}^t e^{\varepsilon(t-t')} \bar{D}_{jj}^{ee}(\vec{r}_s, \vec{r}_{s''}; t, t') \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{r}_{s''}} [\bar{\Phi}_d^{-1}(\vec{r}_{s''}, \vec{r}_{s'}; t')]_{ee} \delta \bar{n}_e(\vec{r}_{s'}; t') dt' \quad (22)$$

$$\vec{j}_e^{(3)}(\vec{r}_s; t) = \sum_{l''\alpha'} \sum_{\alpha'\gamma} \int d\vec{r}_{l'} \int d\vec{r}_{l''} \int_{-\infty}^t e^{\varepsilon(t-t')} \beta \bar{D}_{jjn}^{e\alpha'\gamma}(\vec{r}_s, \vec{r}_{l'}, \vec{r}_{l''}; t, t') \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{r}_{l'}} Z_\gamma e\varphi(\vec{r}_{l'}; t') \delta n_\gamma(\vec{r}_{l''}; t') dt' + \sum_{l'\gamma} \int d\vec{r}_{l'} \int d\vec{r}_{s'} \int_{-\infty}^t e^{\varepsilon(t-t')} \beta \bar{D}_{jjn}^{e\alpha'e}(\vec{r}_s, \vec{r}_{l'}, \vec{r}_{s'}; t, t') \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{r}_{l'}} Z_\gamma e\varphi(\vec{r}_{l'}; t') \delta \bar{n}_e(\vec{r}_{s'}; t') dt' - \sum_{l'\gamma} \int d\vec{r}_{l'} \int d\vec{r}_{s'} \int_{-\infty}^t e^{\varepsilon(t-t')} \beta \bar{D}_{jjn}^{ee\gamma}(\vec{r}_s, \vec{r}_{s'}, \vec{r}_{l'}; t, t') \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{r}_{s'}} e\varphi(\vec{r}_{s'}; t') \delta n_\gamma(\vec{r}_{l'}; t') dt' - \int d\vec{r}_{s'} \int d\vec{r}_{s''} \int_{-\infty}^t e^{\varepsilon(t-t')} \beta \bar{D}_{jjn}^{eee}(\vec{r}_s, \vec{r}_{s'}, \vec{r}_{s''}; t, t') \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{r}_{s'}} e\varphi(\vec{r}_{s'}; t') \delta \bar{n}_e(\vec{r}_{s''}; t') dt'$$

де

$$D_{jj}^{\alpha\gamma}(\vec{r}_l, \vec{r}_{l'}; t, t') = \langle (1-P(t)) \hat{j}_\alpha(\vec{r}_l) T_q(t, t') (1-P(t')) \hat{j}_\gamma(\vec{r}_{l'})^t \rangle \varphi, \quad (23)$$

узагальнений коефіцієнт дифузії іонів, як функція координат та часу, причому, якщо $l=f$ і $l'=f'$, то маємо коефіцієнт дифузії іонів у розчині електроліту,

$$\hat{j}_\alpha(\vec{r}_f) = \frac{1}{m_\alpha} \sum_{j=1}^{N_\alpha} \bar{p}_j \delta(\vec{r}_f - \vec{r}_j) - \text{густина потоку іонів}$$

сорту α в розчині електроліту, якщо $l=f$ і $l'=s'$, то маємо перехресний коефіцієнт дифузії для іонів у розчині електроліту та електроду, у цьому випадку

$$\hat{j}_\alpha(\vec{r}_s) = \frac{\hbar}{im_\alpha} (\hat{\Psi}_\alpha^+(\vec{r}_s) \bar{\nabla}_s \hat{\Psi}_\alpha(\vec{r}_s) - \bar{\nabla}_s \hat{\Psi}_\alpha^+(\vec{r}_s) \hat{\Psi}_\alpha(\vec{r}_s)) -$$

оператор густини потоку іонів в структурі електрода; якщо ж $l=s$ і $l'=s'$, то маємо узагальнений коефіцієнт взаємної дифузії для іонів у підсистемі електрод.

$$D_{jj}^{ee}(\vec{r}_l, \vec{r}_{s'}; t, t') = \langle (1-P(t)) \hat{j}_\alpha(\vec{r}_l) T_q(t, t') (1-P(t')) \hat{j}_e(\vec{r}_{s'})^t \rangle \varphi, \quad (24)$$

узагальнений коефіцієнт іон-електронної взаємної дифузії, причому, іон може перебувати у підсистемі

$$\bar{D}_{jjn}^{\alpha\alpha'\gamma}(\vec{r}_l, \vec{r}_{l'}, \vec{r}_{l''}; t, t') = \sum_{l''\alpha''} \int d\vec{r}_{l''} \langle (1-P(t)) \hat{j}_\alpha(\vec{r}_l) T_q(t, t') [(1-P(t')) \hat{j}_{\alpha''}(\vec{r}_{l''}) \hat{n}_{\alpha''}(\vec{r}_{l''})]^t \rangle \varphi [\bar{\Phi}_d^{-1}(\vec{r}_{l''}, \vec{r}_{l'}; t')]_{\alpha''\gamma}, \quad (25)$$

які на відміну від узагальнених коефіцієнтів дифузії, є кореляційними функціями третього порядку і входять в рівняння у доданки другого порядку за параметрами $\varphi(\vec{r}_{l'}; t') \delta n_\gamma(\vec{r}_{l'}; t')$, $\varphi(\vec{r}_{l'}; t') \delta \bar{n}_e(\vec{r}_{s'}; t')$, $\varphi(\vec{r}_{s'}; t') \delta \bar{n}_e(\vec{r}_{s''}; t')$, які описують динамічні кореляції між польовими і густинними флуктуаціями для іонів та електронів. Коли α відповідає позитивно зарядженим іонам, то рівняння (16) описує електродифузійні процеси через узагальнені коефіцієнти дифузії та ядра переносу (25). При $l=f$ рівняння описує зміну в часі і просторі густини позитивно заряджених іонів $\langle \hat{n}_+(\vec{r}_l) \rangle^t$ в електроліті, а

при $l=s$ рівняння описує зміну $\langle \hat{n}_+(\vec{r}_s) \rangle^t$ інтеркальованих іонів в структурі електрода. При цьому процеси у відповідних підсистемах описуються $D_{jj}^{++}(\vec{r}_l, \vec{r}_{l'}; t, t')$ - узагальненими коефіцієнтами дифузії позитивно заряджених іонів та $D_{jj}^{+-}(\vec{r}_l, \vec{r}_{l'}; t, t')$ - узагальненими коефіцієнтами взаємної дифузії позитивно і негативно заряджених іонів у розчині електролітів. У дане рівняння та рівняння (20) для електронної підсистеми входять $D_{jj}^{++}(\vec{r}_l, \vec{r}_{s'}; t, t')$, $D_{jj}^{+e}(\vec{r}_l, \vec{r}_{s'}; t, t')$ - коефіцієнти взаємної дифузії “іон-іон”, “іон-електрон”, які

“електроліт”, чи у підсистемі “електрод”, де

$$\hat{j}_e(\vec{r}_s) = \frac{\hbar}{im_e} (\hat{\Psi}_e^+(\vec{r}_s) \bar{\nabla}_s \hat{\Psi}_e(\vec{r}_s) - \bar{\nabla}_s \hat{\Psi}_e^+(\vec{r}_s) \hat{\Psi}_e(\vec{r}_s)) -$$

оператор густини потоку електронів в структурі електрода. У випадку $D_{jj}^{\alpha e}(\vec{r}_l, \vec{r}_{s'}; t, t')$ ми отримуємо

кореляцію між потоками іонів в електроліті та електронів в електроді, тобто коефіцієнт дифузії є міжфазним, і очевидно відіграє важливу роль у процесах інтеркаляції іонів в структуру електрода. У випадку $D_{jj}^{\alpha e}(\vec{r}_s, \vec{r}_{s'}; t, t')$ ми отримуємо кореляцію

між потоками іонів та електронів в електроді - це квантовий коефіцієнт дифузії, що відіграє важливу роль в процесах локалізації іонів у структурі електрода. Очевидно, на ці процеси теж буде впливати квантовий коефіцієнт дифузії електронів

$D_{jj}^{ee}(\vec{r}_l, \vec{r}_{s'}; t, t')$ в структурі електрода. Важливим вкладом в узагальнених рівняннях типу Нернста-Планка є ядра переносу:

описують часову кореляцію між потоками іонів в електроліті із потоками іонів та електронів у структурі електрода, а також $D_{jj}^{++}(\vec{r}_s, \vec{r}_{s'}; t, t')$,

$D_{jj}^{+e}(\vec{r}_s, \vec{r}_{s'}; t, t')$, $D_{jj}^{ee}(\vec{r}_s, \vec{r}_{s'}; t, t')$ - квантові

коефіцієнти дифузії “іон-іон”, “іон-електрон”, “електрон-електрон” в структурі електрода. Важливо

зазначити, що якщо в потоках (17)-(19) і (21)-(23) знехтувати ефектами пам'яті в часі та просторовою

неоднорідністю щоб коефіцієнти переносу були константами, то отримаємо разом з рівняннями Пуасона для потенціалів $\varphi(\vec{r}_{l'}; t')$ рівняння Пуасона-

Нернста-Планка [6, 8]. Відповідні компоненти потоків іонів, електронів в системах рівнянь (16), (20) пов'язані із відповідними градієнтами:

$$\frac{\partial}{\partial \vec{r}_{l'}} Z_\gamma e\varphi(\vec{r}_{l'}; t'), \quad \frac{\partial}{\partial \vec{r}_{s'}} e\varphi(\vec{r}_{s'}; t').$$

$$\frac{\partial}{\partial \vec{r}_{l''}} [\bar{\Phi}_d^{-1}(\vec{r}_{l''}, \vec{r}_{l'}; t')]_{\alpha'\gamma}, \quad \frac{\partial}{\partial \vec{r}_{s''}} [\bar{\Phi}_d^{-1}(\vec{r}_{s''}, \vec{r}_{s'}; t')]_{ee}.$$

$$\frac{\partial}{\partial \vec{r}_{l'}} \varphi(\vec{r}_{f'}; t') = \bar{E}(\vec{r}_{f'}; t'), \quad \frac{\partial}{\partial \vec{r}_{s'}} \varphi(\vec{r}_{s'}; t') = \bar{E}(\vec{r}_{s'}; t'), \quad (26)$$

створюють електричні поля у відповідних підсистемах із відповідними тензорами діелектричних функцій:

$$\vec{D}(\vec{r}_f, t) = \int dt'' \int dr_{f''} \vec{e}_f(\vec{r}_f, \vec{r}_{f''}; t'', t''') \vec{E}(\vec{r}_{f''}; t'''), \quad (27)$$

$$\vec{D}(\vec{r}_s, t) = \int dt'' \int dr_{s''} \vec{e}_s(\vec{r}_s, \vec{r}_{s''}; t'', t''') \vec{E}(\vec{r}_{s''}; t'''), \quad (28)$$

- вектори зміщення електричних полів у підсистемах електроліту і електрод, які разом із магнітною індукцією і напруженістю магнітного поля задовольняють рівнянням Максвелла:

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{B}(\vec{r}_f, t) = 0, \quad \vec{\nabla} \cdot \vec{D}(\vec{r}_f, t) = \sum_{\alpha=1} Z_{\alpha} e n_{\alpha}(\vec{r}_f, t),$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{E}(\vec{r}_f, t) = -\frac{\partial}{\partial t} \vec{B}(\vec{r}_f, t),$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{H}(\vec{r}_f, t) = \frac{\partial}{\partial t} \vec{D}(\vec{r}_f, t) + \sum_{\alpha} Z_{\alpha} e \vec{j}_{\alpha}(\vec{r}_f, t),$$

де $\vec{B}(\vec{r}_f, t)$, $\vec{E}(\vec{r}_f, t)$, $\vec{D}(\vec{r}_f, t)$, $\vec{H}(\vec{r}_f, t)$ - відповідно напруженості та індукції електричного і магнітного полів в електроліті, створювані іонами з густиною $n_{\alpha}(\vec{r}_f, t)$ та потоками заряду $Z_{\alpha} e \vec{j}_{\alpha}(\vec{r}_f, t)$ сорту α ;

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{B}(\vec{r}_s, t) = 0,$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{D}(\vec{r}_s, t) = \sum_{\alpha=1} Z_{\alpha} e n_{\alpha}(\vec{r}_s, t) + e n_e(\vec{r}_s, t), \quad (30)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{E}(\vec{r}_s, t) = -\frac{\partial}{\partial t} \vec{B}(\vec{r}_s, t),$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{H}(\vec{r}_s, t) = \frac{\partial}{\partial t} \vec{D}(\vec{r}_s, t) + \sum_{\alpha} Z_{\alpha} e \vec{j}_{\alpha}(\vec{r}_s, t) + e \vec{j}_e(\vec{r}_s, t),$$

де $\vec{B}(\vec{r}_s, t)$, $\vec{E}(\vec{r}_s, t)$, $\vec{D}(\vec{r}_s, t)$, $\vec{H}(\vec{r}_s, t)$ $\vec{j}_i^s(\vec{r}_s, t)$, $\vec{j}_e^s(\vec{r}_s, t)$ - відповідно напруженості та індукції електричного і магнітного полів в електроді, створювані іонами і електронами з густиною заряду $Z_{\alpha} e n_{\alpha}(\vec{r}_s, t)$ і $e n_e(\vec{r}_s, t)$ та потоками їх заряду

$Z_{\alpha} e \vec{j}_{\alpha}(\vec{r}_s, t)$ і $e \vec{j}_e(\vec{r}_s, t)$. Обидві системи рівнянь для електроліту й електроду (16), (20), (29), (30) за структурою взаємодії взаємозв'язані міжфазними парціальними коефіцієнтами дифузії та граничними умовами на межі електроліт-електрод:

$$\vec{n} \cdot (\vec{B}_s - \vec{B}_l) = 0, \quad \vec{n} \cdot (\vec{D}_s - \vec{D}_l) = Q(\vec{S}_{\omega}, t), \quad \vec{n} \times (\vec{E}_s - \vec{E}_l) = 0, \quad \vec{n} \times (\vec{H}_s - \vec{H}_l) = Q(\vec{S}_{\omega}) \vec{v}_s(\vec{S}_{\omega}, t)$$

де $Q(\vec{S}_{\omega}, t)$ - повний поверхневий електричний заряд на межі розділу електроліт-електрод, який задовольняє закону збереження: $\frac{\partial}{\partial t} Q(\vec{S}_{\omega}, t) = \vec{n} \cdot \vec{j}_i(\vec{S}_{\omega}, t)$, $\vec{v}_s(\vec{S}_{\omega}, t) = \vec{v}_f(\vec{S}_{\omega}, t)$; \vec{n} - одиничний вектор нормалі до поверхні розділу електроліт-електрод; $\vec{j}_i(\vec{S}_{\omega}, t)$ - середній потік поверхневого заряду. На поверхні \vec{S}_{ω} розділу електроліт-електрод виконується умова неперервності: $\frac{\partial}{\partial t} n_{\alpha}(\vec{S}_{\omega}, t) = \frac{\partial}{\partial t} n_{\alpha}^f(\vec{S}_{\omega}, t)$, що приводить до рівняння, яке описує всю складність процесів переносу у міжфазній області «електроліт-електрод» і потребує детального аналізу й окремого розгляду, оскільки при цьому необхідно сформулювати конкретну модель для гамільтонану H^m , який описує взаємодію іонів електроліту з поверхнею електроду та повинен описувати поляризаційні, адсорбційні та інші поверхневі властивості.

Висновки

Запропоновано статистичну теорію для опису електродифузійних процесів переносу іонів та електронів в системі «електроліт - електрод» з врахуванням просторової неоднорідності та ефектів пам'яті, використавши метод нерівноважного статистичного оператора. Сформульовано модель та її гамільтоніан та отримано нерівноважний статистичний оператор для системи «електроліт - електрод», як функціонал відповідних параметрів скороченого опису нерівноважних процесів (спостережуваних параметрів). У такому підході дано вивід узагальнених рівнянь переносу типу Нернста-Планта для іонів та електронів в системі «електроліт - електрод» з використанням метода нерівноважного статистичного оператора. Рівняння переносу враховують ефекти пам'яті в часі та просторову неоднорідність системи «електроліт - електрод».

- [1] W. A. van Schalkwijk, B. Scrosati, *Advances in Lithium-Ion Batteries* (N.-Y.: Kluwer Academic, Plenum Publ., 2002).
- [2] А.М. Скундин, О.Н. Ефимов, О.В. Ярмоленко, *Успехи химии* 71(4), 378 (2002).
- [3] M. Wagemaker, *Structure and Dynamics of Lithium in Anatase TiO₂* (Delft Univer. Press, Netherlands, 2002).
- [4] Н. В. Коровин, А. М. Скундин, *Химические источники тока* (М.: Изд. МЭИ, 2003).
- [5] A. Manthiram, *Lithium batteries* (USA: Springer, 2009).
- [6] T. R. Ferguson, M. Z. Bazant, *J. Electrochem. Soc.* 159, A1967 (2012).
- [7] Y. Xie, J. Li, C. Yuan, *Electrochimica. Acta* 127, 266 (2014).
- [8] M. B. Pinson, M. Z. Bazant, *J. Electrochem. Soc.* 160, A243 (2013).
- [9] J. Bisquert, A. Compte, *J Electroanalytical Chem.* 499, 112 (2013).

- [10] E. Barsoukov, J. R. Macdonald, *Impedance spectroscopy. Theory, experiment and application* (Canada: Wiley interscience, 2005).
- [11] І. І. Григорчак, Г. В. Понеділок, *Імпедансна спектроскопія* (Львів: Видав. НУ «Львівська політехніка», 2011).
- [12] M. Umeda, K. Dokko et al., *Electrochim.* 47, 885 (2001).
- [13] A.-K. Hjeim, G. Lindbergh, *Electrochim. Acta* 47, 1747 (2002).
- [14] R. Kern, R. Sastrawan, J. Ferbar, R. Stangl, J. Luther, *Electrochim. Acta* 47, 4213 (2002).
- [15] A. V. Churikov, M. A. Volgin, K. I. Pridatko, *Electrochim. Acta* 47, 2857 (2002).
- [16] A. V. Churikov, A. V. Ivanischev, *Electrochim. Acta* 48, 3677 (2003).
- [17] D. Portnyagin, *Condens. Matter. Phys.* 11(4), 669 (2008).
- [18] P. M. Biesheuvel, Y. Fu, M. Z. Bazant, *Phys. Rev. E* 83, 061507 (2011).
- [19] R. A. Rica, R. Ziano, D. Salerno, F. Mantegazza, M. Z. Bazant, D. Brogiol, *Electrochimica Acta* 92, 304 (2013).
- [20] M.Z. Bazant, arXiv, 1208.1587V2. cond - mat.mtrl-sci, 17p (2013).
- [21] P. M. Biesheuvel, Y. Fu, M. Z. Bazan, *Russian Jour. Electrochem* 48(6), 580 (2012).
- [22] W. R. McKinnon, R. R. Haering, *New York: Academic Press* 15, 235 (1983).
- [23] R. A. Marcus, *Angev. Chem. Int. Ed. Engl* 32(2), 1111 (1993).
- [24] R. A. Marcus, R. G. Compton and G. Hancock, *Interaction Theory and Experiment in Reaction Kinetics. Chept. 1* (Elsevier, Amsterdam, 37, 1999).
- [25] V. K. Dugaev, *Phys. Stat. Sol.* 219, 31 (2000).
- [26] Y. Q. Gao, Yu. Georgievskii, R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.* 112(7), 3358 (2000).
- [27] B. A. Lukyanets, D. V. Matulka, I. I. Grygorchac, *Condens. Matter Phys* 14(2), 23705:1 (2011).
- [28] E. V. Vakarin, J. P. Badiali, *Phys. Rev. B* 63, 014304 (2000).
- [29] І. В. Стасюк, О. В. Величко, *Препринт ICMP-08-16U*, Львів, 37 с. (2008).
- [30] O. V. Velychko, I. V. Stasyuk, *Condens. Matter Phys.* 12(2), 249 (2009).
- [31] I. V. Stasyuk, Yu. I. Dublennyh, *Phys. Rev. B* 72, 224209 (2005).
- [32] Г. В. Халдеев, С. Н. Петров, *Успехи химии* 67 (2), 107 (1998).
- [33] M. Wagemaker, A. Van Der Ven, D. Morgan, G. Ceder, F. M. Mulder, G. J. Kearley, *Chemical Physics* 317, 130 (2005).
- [34] K. Moriguchi, Itoh Yutaka, Munetoh Shinji, Kamei Kazuhito, Abe Masaru, Omaru Atsuo, Nagamine Masayuki, *Physica B* 323, 127 (2002).
- [35] Н.В. Коровин, *Электрохимия* 33(6), 738 (1999).
- [36] H. Xia, Li Lu, G. Ceder, *J. Power Sour.* 159, 1422 (2006).
- [37] N. Ding, J. Xu, Y.X. Yao, G. Wegner, X. Fang, C.H. Chen, I. Lieberwirth, *Solid State Ionics* 180, 222 (2009).
- [38] W.D. Goncalves, R.M. Iost, F.N. Crespilho, *Electroch. Acta* 123, 66 (2014).
- [39] X.H. Rui, N. Ding, J. Liu, C. Li, C.H. Chen, *Electroch. Acta* 55, 2384 (2010).
- [40] В.І. Мандзюк, Н.І. Нагірна, Р.П. Лісовський, *Журн. Нано- та електр фізики* 6(1), 01017 (2014).
- [41] D. N. Zubarev, V. G. Morozov, G. Ropke *Statistical Mechanics of Nonequilibrium Processes* (Akademie Verlag, Berlin, V.1., 1997).
- [42] П. І. Костробій, М. В. Токарчук, Б. М. Маркович, В. В. Ігнатюк, Б. В. Гнатів, *Реакційно-дифузійні процеси в системах «метал - газ»* (Видав. НУ «Львівська політехніка», Львів, 2009).

УДК 517.958:532.72

ISSN 1729-4428

А.Є. Давидок^{1,2}, О.Ю. Чернуха¹, В.Є. Гончарук^{1,3}

Комп'ютерне моделювання взаємозв'язаних теплових і дифузійних процесів з урахуванням розпаду речовини у випадково неоднорідній шаруватій смугі

¹ Центр математичного моделювання ІППММ ім. Я. С. Підстригача НАН України,
вул. Дж.Дудаєва, 15, Львів, 79005, cher@cm.lviv.ua;

² Інститут прикладних проблем механіки і математики ім. Я. С. Підстригача НАН України,
вул. Наукова, 3-6, Львів, 79060, davydoka@gmail.com;

³ Національний університет «Львівська політехніка», вул. С.Бандери, 12, Львів, 79013, vegoncharuk@mail.ru

Досліджено процеси термодифузії розпадної домішки у стохастично неоднорідному тілі. Здійснено постановку контактної-крайової задачі з урахуванням ідеальних умов контакту для температури та неідеальних – для концентрації. Вихідну задачу зведено до еквівалентної системи інтегро-диференціальних рівнянь, розв'язок якої знайдено методом послідовних наближень у вигляді рядів Неймана. Отримано розрахункові формули для усереднених за ансамблем конфігурацій фаз полів температури і концентрації розпадної домішки за умови рівномірного розподілу фаз у тілі. Розроблено пакет програм, на основі якого досліджено залежність усереднених полів температури і концентрації від характеристик середовища. Показано, що час виходу на усталений режим для температури на п'ять порядків менший, ніж для концентрації.

Ключові слова: комп'ютерне моделювання, термодифузія, розпадна домішка, ряд Неймана, усереднення за ансамблем конфігурацій фаз, пакет програм.

Стаття постуила до редакції 25.04.2014; прийнята до друку 15.09.2014.

Вступ

Дослідження процесів тепломасоперенесення та визначення нестационарних полів температури, концентрації, тиску тощо, мають велике значення при знаходженні оптимальних конструктивних та експлуатаційних розв'язань для складних інженерних конструкцій. Нестационарні взаємозв'язані процеси тепло- і вологоперенесення часто є визначальними для міцнісних та теплотехнічних характеристик захисних частин будівель, а фізико-хімічні перетворення компонент можуть суттєво впливати на властивості конструктивних елементів, зокрема змінювати параметри приграничного шару [1, 2].

У результаті нерівномірного нагріву середовища (тіла) під впливом градієнта температури відбувається перенесення його компонент – термодифузія (в рідинах – ефект Соре) [2, 3]. При підтриманні постійної різниці температур між окремими частинами середовища внаслідок дифузії в області тіла виникають градієнти концентрації. В стаціонарному випадку (температура і концентрація в кожній точці простору, що займає тіло, не залежить від часу) цей градієнт зрівноважує різницю температур. Це явище є основою одного з методів

розділення ізоотопів [4], а також термодифузійного розділення нафтових фракцій або отримання чистих речовин та створення композицій з попередньо заданими властивостями у фармакології [5]. Зазначимо, що дифузію в сумішах може викликати не тільки градієнт концентрації, але й градієнт температури [6, 7]. Має місце і зворотній ефект – перенесення тепла внаслідок градієнта концентрації (ефект Дюфора).

При математичному моделюванні процесів тепломасоперенесення використовують як мікро- так і макropідходи [8, 9]. У першому випадку розглядають поведінку окремих частинок і враховують локальну будову середовища. У другому випадку математичний опис процесів тепломасоперенесення спирається на континуальні уявлення механіки суцільного середовища та методи термодинаміки нерівноважних процесів. Тоді без обмежень можна застосовувати існуючий апарат математичної фізики, зокрема, при формулюванні відповідних диференціальних рівнянь.

У роботі досліджуються термодифузійні процеси з урахуванням розпаду мігруючої речовини типу хімічних реакцій або радіоактивного розпаду у двофазній шаруватій смугі з використанням

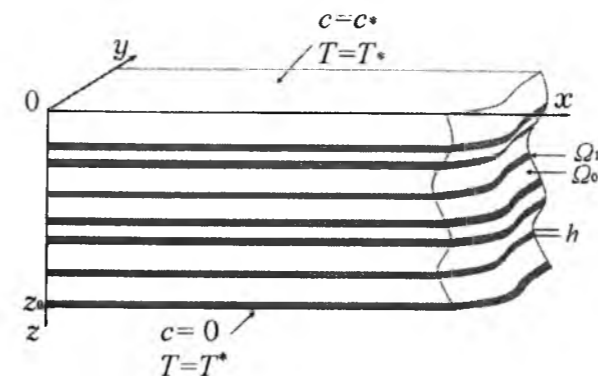


Рис.1 Двофазна смуга товщини z_0 , в якій мігрує розпадна домішка.

математичної моделі, побудованої за континуально-термодинамічним підходом [10]. При цьому системи диференціальних рівнянь термодифузії розпадних частинок сформульовані на основі законів збереження і балансових співвідношень для маси, імпульсу та енергії для кожної з фаз, з яких складається тіло [11].

$$\frac{\partial c^{(0)}(z,t)}{\partial t} = D_0 \frac{\partial^2 c^{(0)}(z,t)}{\partial z^2} + D_T^{(0)} \frac{\partial^2 T^{(0)}(z,t)}{\partial z^2} - \lambda c^{(0)}(z,t), \quad z \in \Omega_0, \quad t \in [0; \bar{t}], \quad (1,a)$$

$$\frac{\partial T^{(0)}(z,t)}{\partial t} = \kappa_c^{(0)} \frac{\partial^2 c^{(0)}(z,t)}{\partial z^2} + \kappa_0 \frac{\partial^2 T^{(0)}(z,t)}{\partial z^2}, \quad z \in \Omega_0, \quad t \in [0; \bar{t}], \quad (1,b)$$

а в області включень Ω_1 — з аналогічних рівнянь з іншими коефіцієнтами

$$\frac{\partial c^{(1)}(z,t)}{\partial t} = D_1 \frac{\partial^2 c^{(1)}(z,t)}{\partial z^2} + D_T^{(1)} \frac{\partial^2 T^{(1)}(z,t)}{\partial z^2} - \lambda c^{(1)}(z,t), \quad z \in \Omega_1, \quad t \in [0; \bar{t}], \quad (2,a)$$

$$\frac{\partial T^{(1)}(z,t)}{\partial t} = \kappa_c^{(1)} \frac{\partial^2 c^{(1)}(z,t)}{\partial z^2} + \kappa_1 \frac{\partial^2 T^{(1)}(z,t)}{\partial z^2}, \quad z \in \Omega_1, \quad t \in [0; \bar{t}]. \quad (2,b)$$

Тут D_0 , D_1 і κ_0 , κ_1 — коефіцієнти дифузії і температуропровідності в областях Ω_0 та Ω_1 ; $D_T^{(0)}$, $D_T^{(1)}$ і $\kappa_c^{(0)}$, $\kappa_c^{(1)}$ — коефіцієнти взаємозв'язку полів температури і концентрації, λ — коефіцієнт інтенсивності розпаду домішкових частинок.

Вважаємо, що на границях тіла підтримуються постійні значення концентрації домішкової речовини та температури:

$$c(z,t)|_{z=0} = c_* \equiv const, \quad c(z,t)|_{z=z_0} = 0, \\ T(z,t)|_{z=0} = T_* \equiv const, \quad T(z,t)|_{z=z_0} = T^* \equiv const. \quad (3)$$

Крім того, прийнято наступні початкові умови:

$$c(z,t)|_{t=0} = 0, \quad T(z,t)|_{t=0} = T^*. \quad (4)$$

Припустимо, що на границях розділу областей $z = z_{i1}$ (межа матриця-включення) і $z = z_{i2}$ (межа

І. Постановка задачі

Розглянемо взаємозв'язані процеси теплопровідності і дифузії розпадної домішки у смугі товщини z_0 , що складається з випадково розташованих підшарів двох типів – матриці і включень (рис. 1). Нехай фази в області тіла розташовані за рівномірним законом розподілу. Прийmemo, що об'ємна частка матриці v_0 є набагато більшою за об'ємну частку включення v_1 .

При нехтуванні конвективною складовою концентрація розпадної домішки $c^{(j)}(z,t)$ та температурне поле $T^{(j)}(z,t)$ ($j=0;1$) в області матриці Ω_0 визначається із системи рівнянь [11]

включення-матриця) виконуються умови рівності хімічних потенціалів $\mu^{(j)}(z,t)$ та температурного поля [12]

$$\mu^{(0)}(z,t)|_{z=z_{i1}-0} = \mu^{(1)}(z,t)|_{z=z_{i1}+0}, \\ \mu^{(1)}(z,t)|_{z=z_{i2}-0} = \mu^{(0)}(z,t)|_{z=z_{i2}+0}; \quad (5)$$

$$T^{(0)}(z,t)|_{z=z_{i1}-0} = T^{(1)}(z,t)|_{z=z_{i1}+0}, \\ T^{(1)}(z,t)|_{z=z_{i2}-0} = T^{(0)}(z,t)|_{z=z_{i2}+0}. \quad (6,a)$$

Нехай мають місце лінійні рівняння стану для хімічних потенціалів $\mu^{(j)}$ [9]

$$\mu^{(j)} - \mu_0^{(j)} = d_T^{(j)} \delta T^{(j)} + d_c^{(j)} c^{(j)}, \quad j=0;1,$$

де $\mu_0^{(j)}$ — хімічні потенціали для чистої речовини (у вихідній конфігурації);
 $d_T^{(j)} = T_0^{(j)} \left(\partial \mu^{(j)} / \partial T^{(j)} \right)_{(0)}$,
 $d^{(j)} = \left(\partial \mu^{(j)} / \partial c^{(j)} \right)_{(0)}$ — матеріальні характерис-

тики системи, $\delta T^{(j)} = T^{(j)} - T_0^{(j)}$. Враховуючи (6,а), умови контакту (5) для концентрацій набудуть вигляду

$$d^{(0)} c^{(0)} \Big|_{z_{i1}} = d^{(1)} c^{(1)} \Big|_{z_{i1}} + (d_T^{(1)} - d_T^{(0)}) T^{(1)} \Big|_{z_{i1}}, \quad d^{(1)} c^{(1)} \Big|_{z_{i2}} = d^{(0)} c^{(0)} \Big|_{z_{i2}} + (d_T^{(0)} - d_T^{(1)}) T^{(0)} \Big|_{z_{i2}} \quad (7,а)$$

Умови контакту для потоків тепла і маси, враховуючи рівняння (1) і (2), можна подати у вигляді

$$\kappa_{c1}^{(0)} \frac{\partial c^{(0)}}{\partial z} \Big|_{z_{i1}} = \kappa_{c1}^{(1)} \frac{\partial c^{(1)}}{\partial z} \Big|_{z_{i1}} + \kappa_{T1} \frac{\partial T^{(1)}}{\partial z} \Big|_{z_{i1}}, \quad \kappa_{c2}^{(1)} \frac{\partial c^{(1)}}{\partial z} \Big|_{z_{i2}} = \kappa_{c2}^{(0)} \frac{\partial c^{(0)}}{\partial z} \Big|_{z_{i2}} + \kappa_{T2} \frac{\partial T^{(0)}}{\partial z} \Big|_{z_{i2}}; \quad (7б)$$

$$\kappa_{T1}^{(0)} \frac{\partial T^{(0)}}{\partial z} \Big|_{z_{i1}} = \kappa_{T1}^{(1)} \frac{\partial T^{(1)}}{\partial z} \Big|_{z_{i1}} + \kappa_{c1} \frac{\partial c^{(1)}}{\partial z} \Big|_{z_{i1}}, \quad \kappa_{T2}^{(1)} \frac{\partial T^{(1)}}{\partial z} \Big|_{z_{i2}} = \kappa_{T2}^{(0)} \frac{\partial T^{(0)}}{\partial z} \Big|_{z_{i2}} + \kappa_{c2} \frac{\partial c^{(0)}}{\partial z} \Big|_{z_{i2}}, \quad (6,б)$$

$$\text{де } \kappa_{c1}^{(0)} = \frac{D_0}{D_T^{(0)}} - \frac{\kappa_c^{(0)}}{\kappa_0}, \quad \kappa_{c1}^{(1)} = \frac{\rho_1}{\rho_0} \left(\frac{D_1}{D_T^{(0)}} - \frac{C_V^{(1)} \kappa_c^{(1)}}{C_V^{(0)} \kappa_0} \right),$$

$$\kappa_{c2} = \frac{\rho_0}{\rho_1} \left(\frac{D_0}{D_1} - \frac{C_V^{(0)} \kappa_c^{(0)}}{C_V^{(1)} \kappa_c^{(1)}} \right), \quad \rho_j \text{ — густина фази } j,$$

$$\kappa_{T1} = \frac{\rho_1}{\rho_0} \left(\frac{D_T^{(1)}}{D_T^{(0)}} - \frac{C_V^{(1)} \kappa_1}{C_V^{(0)} \kappa_0} \right), \quad \kappa_{c2}^{(1)} = \frac{D_1}{D_T^{(1)}} - \frac{\kappa_c^{(1)}}{\kappa_1},$$

$C_V^{(j)}$ — питома теплоємність при постійному об'ємі фази j ($j = 0; 1$).

$$\kappa_{c2}^{(0)} = \frac{\rho_0}{\rho_1} \left(\frac{D_0}{D_T^{(1)}} - \frac{C_V^{(0)} \kappa_c^{(0)}}{C_V^{(1)} \kappa_1} \right),$$

II. Система інтегро-диференціальних рівнянь, еквівалентна крайовій задачі

Враховуючи стрибки функції концентрації та похідних від концентрації та температури на границях контакту $z = z_{i1}$ і $z = z_{i2}$, а також рівність температур на цих же поверхнях, систему рівнянь тепломасопереносу в цілому тілі, використовуючи апарат теорії узагальнених функцій, можна подати як [13, 14]

$$\kappa_{T2} = \frac{\rho_0}{\rho_1} \left(\frac{D_T^{(0)}}{D_T^{(1)}} - \frac{C_V^{(0)} \kappa_0}{C_V^{(1)} \kappa_1} \right), \quad \kappa_{T1}^{(0)} = \frac{D_T^{(0)}}{D_0} - \frac{\kappa_0}{\kappa_c^{(0)}},$$

$$\kappa_{T2}^{(1)} = \frac{D_T^{(1)}}{D_1} - \frac{\kappa_1}{\kappa_c^{(1)}}, \quad \kappa_{T1}^{(1)} = \frac{\rho_1}{\rho_0} \left(\frac{D_T^{(1)}}{D_0} - \frac{C_V^{(1)} \kappa_1}{C_V^{(0)} \kappa_c^{(0)}} \right),$$

$$\kappa_{c1} = \frac{\rho_1}{\rho_0} \left(\frac{D_1}{D_0} - \frac{C_V^{(1)} \kappa_c^{(1)}}{C_V^{(0)} \kappa_c^{(0)}} \right), \quad \kappa_{T2}^{(0)} = \frac{\rho_0}{\rho_1} \left(\frac{D_T^{(0)}}{D_1} - \frac{C_V^{(0)} \kappa_0}{C_V^{(1)} \kappa_c^{(1)}} \right),$$

$$L_1(z, t) [c(z, t); T(z, t)] \equiv \frac{\partial c}{\partial t} - \sum_{j=0}^1 \sum_{l=1}^{n_j} D_j \eta_{lj}(z) \left\{ \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right\} + \lambda c - \sum_{j=0}^1 \sum_{l=1}^{n_j} \bar{D}_T^{(j)} \eta_{lj}(z) \left\{ \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right\} - \sum_{i=1}^{n_1} \left[\left[\frac{\partial c}{\partial z} \right]_{z_{i1}} \delta(z - z_{i1}) - \left[\frac{\partial c}{\partial z} \right]_{z_{i2}} \delta(z - z_{i2}) - \left[\frac{\partial T}{\partial z} \right]_{z_{i1}} \delta(z - z_{i1}) - \left[\frac{\partial T}{\partial z} \right]_{z_{i2}} \delta(z - z_{i2}) - [c]_{z_{i1}} \delta'(z - z_{i1}) - [c]_{z_{i2}} \delta'(z - z_{i2}) \right] = 0, \quad (8,а)$$

$$L_2(z, t) [c(z, t); T(z, t)] \equiv \frac{\partial T}{\partial t} - \sum_{j=0}^1 \sum_{l=1}^{n_j} \kappa_c^{(j)} \eta_{lj}(z) \left\{ \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right\} -$$

$$- \sum_{j=0}^1 \sum_{l=1}^{n_j} \kappa_j \eta_{lj}(z) \left\{ \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right\} - \sum_{i=1}^{n_1} \left[\left[\frac{\partial c}{\partial z} \right]_{z_{i1}} \delta(z - z_{i1}) - \left[\frac{\partial c}{\partial z} \right]_{z_{i2}} \delta(z - z_{i2}) - \left[\frac{\partial T}{\partial z} \right]_{z_{i1}} \delta(z - z_{i1}) - \left[\frac{\partial T}{\partial z} \right]_{z_{i2}} \delta(z - z_{i2}) - [c]_{z_{i1}} \delta'(z - z_{i1}) - [c]_{z_{i2}} \delta'(z - z_{i2}) \right] = 0, \quad (8,б)$$

де $\{ \dots \}$ — області неперервності функції, $[\dots]_{z_i}$ — стрибок функції в точці z_i , $\eta_{lj}(z) = \begin{cases} 1, & z \in \Omega_{lj}, \\ 0, & z \notin \Omega_{lj} \end{cases}$ — випадкова функція «структури» [8], Ω_{lj} — l -тий шар фази j , $\bigcup_{l=1}^{n_j} \Omega_{lj} = \Omega_j$; n_j — кількість шарів фази j .

В системі рівнянь (8) додамо і віднімемо детерміновані оператори

$$L_1^{(0)}(z, t) = \frac{\partial c}{\partial t} - D_0 \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} - D_T^{(0)} \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + \lambda,$$

$$L_2^{(0)}(z, t) = \frac{\partial T}{\partial t} - \kappa_c^{(0)} \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} - \kappa_0 \frac{\partial^2 T}{\partial z^2}.$$

Тоді позначивши $L_S^{(j)}(z) = L_j^{(0)}(z, t) - L_j(z, t)$ ($j = 1; 2$), отримаємо таку систему взаємозв'язаних диференціальних рівнянь

$$L_1^{(0)}(z, t) [c(z, t); T(z, t)] = L_S^{(1)}(z) [c(z, t); T(z, t)],$$

$$L_2^{(0)}(z, t) [c(z, t); T(z, t)] = L_S^{(2)}(z) [c(z, t); T(z, t)]. \quad (9)$$

Трактуючи неоднорідність середовища як внутрішні джерела, крайову задачу (9), (3), (4) зводимо до еквівалентної системи інтегро-диференціальних рівнянь

$$c(z, t) = c_0(z, t) + \int_0^t \int_0^z G_1(z, z', t, t') L_S^{(1)} [c(z', t'); T(z', t')] dz' dt',$$

$$T(z, t) = T_0(z, t) + \int_0^t \int_0^z G_2(z, z', t, t') L_S^{(2)} [c(z', t'); T(z', t')] dz' dt', \quad (10)$$

де $c_0(z, t)$, $T_0(z, t)$ — розв'язки однорідної задачі; $G_1(z, z', t, t')$, $G_2(z, z', t, t')$ — функції Гріна задачі (9), (3), (4). А саме:

$$c_0(z, t) = c_* \left(1 - \frac{z}{z_0} \right) - \frac{c_* \lambda \kappa_0}{D_0 \kappa_0 - D_T^{(0)} \kappa_c^{(0)}} \left[1 - \frac{z}{z_0} - \frac{sh \eta(z_0 - z)}{sh \eta z_0} \right] - \frac{2}{z_0} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\sin y_n z}{y_n (s_1 - s_2)} \left\{ [c_* s_1 + P_1 + \frac{P_2}{s_1}] e^{s_1 t} - [c_* s_2 + P_1 + \frac{P_2}{s_2}] e^{s_2 t} \right\}, \quad (11,а)$$

$$T_0(z, t) = T^* + (T_* - T^*) \left(1 - \frac{z}{z_0} \right) + \frac{c_* \lambda \kappa_c^{(0)}}{D_0 \kappa_0 - D_T^{(0)} \kappa_c^{(0)}} \left[1 - \frac{z}{z_0} - \frac{sh \eta(z_0 - z)}{sh \eta z_0} \right] - \frac{2}{z_0} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\sin y_n z}{y_n (s_1 - s_2)} \left\{ [(T_* - T^*) s_1 + P_1 - \frac{P_2'}{s_1}] e^{s_1 t} - [(T_* - T^*) s_2 + P_1 - \frac{P_2'}{s_2}] e^{s_2 t} \right\}, \quad (11,б)$$

$$G_1(z, z', t, t') = \theta(t - t') \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2 \sin y_n z'}{n \pi s_1 - s_2} \sin y_n z \left\{ [s_1 + A_1] e^{s_1(t-t')} - [s_2 + A_1] e^{s_2(t-t')} \right\}, \quad (12,а)$$

$$G_2(z, z', t, t') = \theta(t - t') \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2 \sin y_n z'}{n \pi s_1 - s_2} \sin y_n z \left\{ [s_1 + A_2] e^{s_1(t-t')} - [s_2 + A_2] e^{s_2(t-t')} \right\}. \quad (12,б)$$

Тут $y_n = \frac{n\pi}{z_0}$, $\eta = \sqrt{\lambda\kappa_0} / \sqrt{D_0\kappa_0 - D_T^{(0)}\kappa_c^{(0)}}$;
 $P_1 = \lambda c_* + [\kappa_0 c_* - D_T^{(0)}(T_* - T^*)] y_n^2$, $P_2 = c_* \lambda \kappa_0 y_n^2$,
 $P_1' = \lambda(T_* - T^*) + [D_0(T_* - T^*) - \kappa_c^{(0)} c_*] y_n^2$,
 $P_2' = c_* \lambda \kappa_c^{(0)} y_n^2$, $A_1 = [\kappa_0 - D_T^{(0)}] y_n^2$,
 $A_2 = [D_0 - \kappa_c^{(0)}] y_n^2 + \lambda$; s_1, s_2 — розв'язки

квадратного рівняння $s^2 + \zeta_1 s + \zeta_2 = 0$, тут
 $\zeta_1 = (D_0 + \kappa_0) y_n^2 + \lambda$,
 $\zeta_2 = [D_0 \kappa_0 - D_T^{(0)} \kappa_c^{(0)}] y_n^4 + \lambda \kappa_0 y_n^2$.
 Зазначимо, що для того, щоб ряди в (11) були збіжними, корені s_1 і s_2 повинні бути від'ємними, тобто

$$s_{1,2} = \frac{1}{2} \left\{ -\lambda - (D_0 + \kappa_0) y_n^2 \pm \sqrt{\lambda^2 + 2\lambda(D_0 - \kappa_0) y_n^2 + [(D_0 - \kappa_0)^2 + 4D_T^{(0)} \kappa_c^{(0)}] y_n^4} \right\} < 0$$

Звідки випливає умова на обмеження коефіцієнтів

$$D_0 \kappa_0 > D_T^{(0)} \kappa_c^{(0)}. \quad (13)$$

Умову (13) потрібно враховувати під час комп'ютерного моделювання процесу термодифузії розпадної домішки, особливо під час задання вхідних параметрів.

III. Усереднення за ансамблем конфігурацій фаз

Розв'язок системи інтегро-диференціальних рівнянь (10) знайдено методом послідовних наближень у вигляді рядів Неймана, перші два члена яких мають вигляд

$$c(z, t) \approx c_0 + \int_0^t \int_0^z G_1(z, z', t, t') \sum_{l=1}^n \eta_{ll}(z') \left\{ (D_1 - D_0) \frac{\partial^2 c_0}{\partial z'^2} + (D_T^{(1)} - D_T^{(0)}) \frac{\partial^2 T_0}{\partial z'^2} \right\} dz' dt', \quad (14, a)$$

$$T(z, t) \approx T_0 + \int_0^t \int_0^z G_2(z, z', t, t') \sum_{l=1}^n \eta_{ll}(z') \left\{ (\kappa_c^{(1)} - \kappa_c^{(0)}) \frac{\partial^2 c_0}{\partial z'^2} + (\kappa_1 - \kappa_0) \frac{\partial^2 T_0}{\partial z'^2} \right\} dz' dt'. \quad (14, b)$$

Усереднимо вирази (14) за ансамблем конфігурацій фаз з рівномірною функцією розподілу [14]. Враховуючи, що випадковою функцією є тільки функція «структури» $\eta_{ll}(z')$, отримаємо наступні вирази для визначення усереднених полів концентрації розпадної домішки та температури

$$\langle c(z, t) \rangle_{conf} \approx c_0 + \int_0^t \int_0^z \frac{v_1}{h} \int_0^h z' G_1(z, z', t, t') \left\{ (D_1 - D_0) \frac{\partial^2 c_0}{\partial z'^2} + (D_T^{(1)} - D_T^{(0)}) \frac{\partial^2 T_0}{\partial z'^2} \right\} dz' + v_1 \int_0^z G_1(z, z', t, t') \left\{ (D_1 - D_0) \frac{\partial^2 c_0}{\partial z'^2} + (D_T^{(1)} - D_T^{(0)}) \frac{\partial^2 T_0}{\partial z'^2} \right\} dz' dt', \quad (15, a)$$

$$\langle T(z, t) \rangle_{conf} \approx T_0 + \int_0^t \int_0^z \frac{v_1}{h} \int_0^h z' G_2(z, z', t, t') \left\{ (\kappa_c^{(1)} - \kappa_c^{(0)}) \frac{\partial^2 c_0}{\partial z'^2} + (\kappa_1 - \kappa_0) \frac{\partial^2 T_0}{\partial z'^2} \right\} dz' + v_1 \int_0^z G_2(z, z', t, t') \left\{ (\kappa_c^{(1)} - \kappa_c^{(0)}) \frac{\partial^2 c_0}{\partial z'^2} + (\kappa_1 - \kappa_0) \frac{\partial^2 T_0}{\partial z'^2} \right\} dz' dt', \quad (15, b)$$

де h — характерна (середня) товщина включень.

Підставивши вирази для функцій Гріна (12) та відповідних полів в однорідному тілі (11) у формули (15), отримаємо вирази для усереднених за ансамблем конфігурацій фаз полів концентрації розпадної домішкової речовини

$$\langle c(z, t) \rangle_{conf} = c_0(z, t) - \frac{2v_1}{hz_0} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\sin y_n z}{s_{1n} - s_{2n}} \left\{ c_* \eta^4 D_k \left[\frac{A_n^1}{h(\eta^2 + y_n^2)} + h A_n^2 \right] \left(\left(1 + \frac{A_1}{s_{1n}} \right) [e^{s_{1n}t} - 1] - \left(1 + \frac{A_1}{s_{2n}} \right) [e^{s_{2n}t} - 1] \right) + \frac{y_n B_n^1 + h B_n^2}{z_0 (s_{1n} - s_{2n})} [Q_1 (s_{1n} + A_1) t e^{s_{1n}t} + Q_2 (s_{2n} + A_1) t e^{s_{2n}t} - \frac{e^{s_{1n}t} - e^{s_{2n}t}}{s_{1n} - s_{2n}} \{Q_1 (s_{2n} + A_1) + Q_2 (s_{1n} + A_1)\}] + \frac{1}{z_0} \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq n}}^{\infty} \frac{y_k (R_{kn}^1 + h R_{kn}^2)}{s_{1k} - s_{2k}} \left[Q_1 \frac{s_{1n} + A_1}{s_{1k} - s_{1n}} (e^{s_{1k}t} - e^{s_{1n}t}) - Q_2 \frac{s_{1n} + A_1}{s_{2k} - s_{1n}} (e^{s_{2k}t} - e^{s_{1n}t}) - Q_1 \frac{s_{2n} + A_1}{s_{1k} - s_{2n}} (e^{s_{1k}t} - e^{s_{2n}t}) + Q_2 \frac{s_{2n} + A_1}{s_{2k} - s_{2n}} (e^{s_{2k}t} - e^{s_{2n}t}) \right] \right\} \quad (16, a)$$

та температури

$$\langle T(z, t) \rangle_{conf} = T_0(z, t) - \frac{2v_1}{hz_0} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\sin y_n z}{s_{1n} - s_{2n}} \left\{ c_* \eta^4 \bar{\kappa} \left[\frac{A_n^1}{h(\eta^2 + y_n^2)} + h A_n^2 \right] \left(\left(1 + \frac{A_2}{s_{1n}} \right) [e^{s_{1n}t} - 1] - \left(1 + \frac{A_2}{s_{2n}} \right) [e^{s_{2n}t} - 1] \right) + \frac{y_n \bar{B}_n^1 + h \bar{B}_n^2}{z_0 (s_{1n} - s_{2n})} [\bar{Q}_1 (s_{1n} + A_2) t e^{s_{1n}t} + \bar{Q}_2 (s_{2n} + A_2) t e^{s_{2n}t} - \frac{e^{s_{1n}t} - e^{s_{2n}t}}{s_{1n} - s_{2n}} \{\bar{Q}_1 (s_{2n} + A_2) + \bar{Q}_2 (s_{1n} + A_2)\}] + \frac{1}{z_0} \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq n}}^{\infty} \frac{y_k (R_{kn}^1 + h R_{kn}^2)}{s_{1k} - s_{2k}} \left[\bar{Q}_1 \frac{s_{1n} + A_2}{s_{1k} - s_{1n}} (e^{s_{1k}t} - e^{s_{1n}t}) - \bar{Q}_2 \frac{s_{1n} + A_2}{s_{2k} - s_{1n}} (e^{s_{2k}t} - e^{s_{1n}t}) - \bar{Q}_1 \frac{s_{2n} + A_2}{s_{1k} - s_{2n}} (e^{s_{1k}t} - e^{s_{2n}t}) + \bar{Q}_2 \frac{s_{2n} + A_2}{s_{2k} - s_{2n}} (e^{s_{2k}t} - e^{s_{2n}t}) \right] \right\}, \quad (16, b)$$

$$\text{де } \bar{\kappa} = \kappa_c^{(1)} - \kappa_c^{(0)} \kappa_1 / \kappa_0, \quad D_k = D_1 - D_0 - \frac{\kappa_c^{(0)}}{\kappa_0} (D_T^{(1)} - D_T^{(0)}),$$

$$Q_1 = (D_1 - D_0) \left[c_* s_1 + P_1 + \frac{P_2}{s_1} \right] + (D_T^{(1)} - D_T^{(0)}) \left[(T_* - T^*) s_1 + P_1' - \frac{P_2'}{s_1} \right],$$

$$Q_2 = (D_1 - D_0) \left[c_* s_2 + P_1 + \frac{P_2}{s_2} \right] + (D_T^{(1)} - D_T^{(0)}) \left[(T_* - T^*) s_2 + P_1' - \frac{P_2'}{s_2} \right],$$

$$\bar{Q}_1 = (\kappa_c^{(1)} - \kappa_c^{(0)}) \left[c_* s_1 + P_1 + \frac{P_2}{s_1} \right] + (\kappa_1 - \kappa_0) \left[(T_* - T^*) s_1 + P_1' - \frac{P_2'}{s_1} \right], \quad \bar{Q}_2 = (\kappa_c^{(1)} - \kappa_c^{(0)}) \times \\ \times \left[c_* s_2 + P_1 + \frac{P_2}{s_2} \right] + (\kappa_1 - \kappa_0) \left[(T_* - T^*) s_2 + P_1' - \frac{P_2'}{s_2} \right], \quad A_n^1 = \frac{2\eta y_n c h \eta z_0}{\eta^2 + y_n^2} + \sin y_n h \left\{ \frac{y_n^2 - \eta^2}{y_n^2 + \eta^2} \times \right. \\ \left. \times sh \eta (z_0 - h) - \eta h c h \eta (z_0 - h) \right\} - y_n \cos y_n h \left\{ h sh \eta (z_0 - h) + \frac{2\eta}{\eta^2 + y_n^2} c h \eta (z_0 - h) \right\},$$

$$A_n^2 = \frac{\eta \sin y_n h}{\eta^2 + y_n^2} c h \eta (z_0 - h) + \frac{y_n \cos y_n h}{\eta^2 + y_n^2} sh \eta (z_0 - h), \quad B_n^1 = h^2 + \frac{1}{2y_n^2} - \frac{h}{y_n} \sin(2y_n h) - \frac{1}{2y_n^2} \cos(2y_n h),$$

$$B_n^2 = y_n (z_0 - h) + \frac{1}{2} \sin(2y_n h),$$

$$R_{kn}^1 = \frac{1}{(y_k + y_n)^2} - \frac{1}{(y_k - y_n)^2} + \frac{\cos(y_k - y_n)h}{(y_k - y_n)^2} - \frac{\cos(y_k + y_n)h}{(y_k + y_n)^2} + h \frac{\sin(y_k - y_n)h}{y_k - y_n} - h \frac{\sin(y_k + y_n)h}{y_k + y_n},$$

$$R_{kn}^2 = \frac{\sin(y_k + y_n)h}{y_k + y_n} - \frac{\sin(y_k - y_n)h}{y_k - y_n}; \quad s_{1n,2n} \equiv s_{1,2}, \quad s_{1k,2k} \text{ — вирази } s_{1,2}, \text{ в яких } n \text{ замінено на } k.$$

IV. Природна безрозмірна форма

Структура рівнянь (1)-(2) дозволяє введення природної безрозмірної форми [15]. Використання безрозмірних змінних

$$\tau = \lambda t, \quad \xi = \sqrt{\frac{\lambda}{D_0}} z, \quad (17)$$

де коефіцієнт переходу до нової часової змінної λ має розмірність $[c^{-1}]$, стискає часову вісь та розтягує просторову.

Введення таких змінних особливо важливе для математичного опису дифузійних процесів, які відносяться до повільних фізичних процесів. Часи їх

протікання (в секундах) є великими в числовому вимірі, а характерні довжини при цьому вимірюються в метрах. Тоді використання змінних (17) нівелює цю проблему.

Зокрема, при комп'ютерних розрахунках перехід до змінних (17) дозволяє вирішити проблему малості коефіцієнтів дифузії. Для прикладу, значення коефіцієнта дифузії вуглецю в нітроцементованій сталі становить $(0,33 \div 1,45) \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$ [16].

Значимо, що системи диференціальних рівнянь (1)-(2) у безрозмірних змінних (17) набувають вигляду:

$$\begin{aligned} \frac{\partial c^{(0)}(\xi, \tau)}{\partial \tau} &= \frac{\partial^2 c^{(0)}(\xi, \tau)}{\partial \xi^2} + \bar{D}_T^{(0)} \frac{\partial^2 T^{(0)}(\xi, \tau)}{\partial \xi^2} - c^{(0)}(\xi, \tau), \quad \xi \in \bar{\Omega}_0, \tau \in [0; \tilde{t}], \\ \frac{\partial T^{(0)}(\xi, \tau)}{\partial \tau} &= \bar{\kappa}_c^{(0)} \frac{\partial^2 c^{(0)}(\xi, \tau)}{\partial \xi^2} + \bar{\kappa}_0 \frac{\partial^2 T^{(0)}(\xi, \tau)}{\partial \xi^2}, \quad \xi \in \bar{\Omega}_0, \tau \in [0; \tilde{t}], \\ \frac{\partial c^{(1)}(\xi, \tau)}{\partial \tau} &= \bar{D}_1 \frac{\partial^2 c^{(1)}(\xi, \tau)}{\partial \xi^2} + \bar{D}_T^{(1)} \frac{\partial^2 T^{(1)}(\xi, \tau)}{\partial \xi^2} - c^{(1)}(\xi, \tau), \quad \xi \in \bar{\Omega}_1, \tau \in [0; \tilde{t}], \\ \frac{\partial T^{(1)}(\xi, \tau)}{\partial \tau} &= \bar{\kappa}_c^{(1)} \frac{\partial^2 c^{(1)}(\xi, \tau)}{\partial \xi^2} + \bar{\kappa}_1 \frac{\partial^2 T^{(1)}(\xi, \tau)}{\partial \xi^2}, \quad \xi \in \bar{\Omega}_1, \tau \in [0; \tilde{t}], \end{aligned}$$

Крайові умови (3)-(4) зводяться до форми

$$c(\xi, \tau)|_{\xi=0} = c_*, \quad c(\xi, \tau)|_{\xi=\xi_0} = 0, \quad T(\xi, \tau)|_{\xi=0} = T_*, \quad T(\xi, \tau)|_{\xi=\xi_0} = T^*; \quad c(\xi, \tau)|_{\tau=0} = 0, \quad T(\xi, \tau)|_{\tau=0} = T^*,$$

а контактні умови (6б), (7) є наступними

$$\begin{aligned} d^{(0)}c^{(0)}|_{\xi=\xi_{i1}} &= d^{(1)}c^{(1)}|_{\xi=\xi_{i1}} + (d_T^{(1)} - d_T^{(0)})T^{(1)}|_{\xi=\xi_{i1}}, \\ d^{(1)}c^{(1)}|_{\xi=\xi_{i2}} &= d^{(0)}c^{(0)}|_{\xi=\xi_{i2}} + (d_T^{(0)} - d_T^{(1)})T^{(0)}|_{\xi=\xi_{i2}}; \\ N_{c1}^{(0)} \frac{\partial c^{(0)}}{\partial \xi}|_{\xi_{i1}} &= N_{c1}^{(1)} \frac{\partial c^{(1)}}{\partial \xi}|_{\xi_{i1}} + N_{T1} \frac{\partial T^{(1)}}{\partial \xi}|_{\xi_{i1}}, \quad N_{c2}^{(1)} \frac{\partial c^{(1)}}{\partial \xi}|_{\xi_{i2}} = N_{c2}^{(0)} \frac{\partial c^{(0)}}{\partial \xi}|_{\xi_{i2}} + N_{T2} \frac{\partial T^{(0)}}{\partial \xi}|_{\xi_{i2}}; \\ N_{T1}^{(0)} \frac{\partial T^{(0)}}{\partial \xi}|_{\xi_{i1}} &= N_{T1}^{(1)} \frac{\partial T^{(1)}}{\partial \xi}|_{\xi_{i1}} + N_{c1} \frac{\partial c^{(1)}}{\partial \xi}|_{\xi_{i1}}, \quad N_{T2}^{(1)} \frac{\partial T^{(1)}}{\partial \xi}|_{\xi_{i2}} = N_{T2}^{(0)} \frac{\partial T^{(0)}}{\partial \xi}|_{\xi_{i2}} + N_{c2} \frac{\partial c^{(0)}}{\partial \xi}|_{\xi_{i2}}. \end{aligned}$$

Тут $\bar{D}_1 = D_1/D_0$, $\bar{D}_T^{(0)} = D_T^{(0)}/D_0$, $\bar{D}_T^{(1)} = D_T^{(1)}/D_0$, $\bar{\kappa}_0 = \kappa_0/D_0$, $\bar{\kappa}_1 = \kappa_1/D_0$, $\bar{\kappa}_c^{(0)} = \kappa_c^{(0)}/D_0$,

$\bar{\kappa}_c^{(1)} = \kappa_c^{(1)}/D_0$, $\xi_0 = (D_0/\lambda)^{1/2} z_0$, $\xi_{ik} = (D_0/\lambda)^{1/2} z_{ik}$ ($k = 1; 2$).

Поля концентрації та температури, а також функції Гріна в однорідному шарі у безрозмірних змінних (17) відповідно до (11), (12) переписуються у вигляді

$$\begin{aligned} c_0(\xi, \tau) &= c_* \left(1 - \frac{\xi}{\xi_0}\right) - \frac{c_* \bar{\kappa}_0}{\bar{\kappa}_0 - \bar{D}_T^{(0)} \bar{\kappa}_c^{(0)}} \left[1 - \frac{\xi}{\xi_0} - \frac{sh \bar{\eta}(\xi_0 - \xi)}{sh \bar{\eta} \xi_0}\right] - \\ &- \frac{2}{\xi_0} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\sin \bar{y}_n \xi}{\bar{y}_n (\bar{s}_1 - \bar{s}_2)} \left\{ \left[c_* \bar{s}_1 + \bar{P}_1 + \frac{\bar{P}_2}{\bar{s}_1} \right] e^{\bar{s}_1 \tau} - \left[c_* \bar{s}_2 + \bar{P}_1 + \frac{\bar{P}_2}{\bar{s}_2} \right] e^{\bar{s}_2 \tau} \right\}, \\ T_0(\xi, \tau) &= T^* + (T_* - T^*) \left(1 - \frac{\xi}{\xi_0}\right) + \frac{c_* \bar{\kappa}_c^{(0)}}{\bar{\kappa}_0 - \bar{D}_T^{(0)} \bar{\kappa}_c^{(0)}} \left[1 - \frac{\xi}{\xi_0} - \frac{sh \bar{\eta}(\xi_0 - \xi)}{sh \bar{\eta} \xi_0}\right] - \end{aligned} \quad (18,a)$$

$$- \frac{2}{\xi_0} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\sin \bar{y}_n \xi}{\bar{y}_n (\bar{s}_1 - \bar{s}_2)} \left\{ \left[(T_* - T^*) \bar{s}_1 + \bar{P}_1 - \frac{\bar{P}_2}{\bar{s}_1} \right] e^{\bar{s}_1 \tau} - \left[(T_* - T^*) \bar{s}_2 + \bar{P}_1 - \frac{\bar{P}_2}{\bar{s}_2} \right] e^{\bar{s}_2 \tau} \right\}; \quad (18,b)$$

$$G_1(\xi, \xi', \tau, \tau') = \theta(\tau - \tau') \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2 \sin \bar{y}_n \xi'}{n\pi \bar{s}_1 - \bar{s}_2} \sin \bar{y}_n \xi \left\{ \bar{s}_1 + \bar{A}_1 \right\} e^{\bar{s}_1(\tau - \tau')} - \left\{ \bar{s}_2 + \bar{A}_1 \right\} e^{\bar{s}_2(\tau - \tau')},$$

$$G_2(\xi, \xi', \tau, \tau') = \theta(\tau - \tau') \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2 \sin \bar{y}_n \xi'}{n\pi \bar{s}_1 - \bar{s}_2} \sin \bar{y}_n \xi \left\{ \bar{s}_1 + \bar{A}_2 \right\} e^{\bar{s}_1(\tau - \tau')} - \left\{ \bar{s}_2 + \bar{A}_2 \right\} e^{\bar{s}_2(\tau - \tau')},$$

де $\bar{y}_n = \frac{n\pi}{\xi_0}$, $\bar{\eta} = \sqrt{\bar{\kappa}_0} / \sqrt{\bar{\kappa}_0 - \bar{D}_T^{(0)} \bar{\kappa}_c^{(0)}}$; $\bar{P}_1 = c_* + [\bar{\kappa}_0 c_* - \bar{D}_T^{(0)} (T_* - T^*)] \bar{y}_n^2$, $\bar{P}_2 = c_* \bar{\kappa}_0 \bar{y}_n^2$,

$$\bar{P}_1' = (T_* - T^*) + [(T_* - T^*) - \bar{\kappa}_c^{(0)} c_*] \bar{y}_n^2, \quad \bar{P}_2' = c_* \bar{\kappa}_c^{(0)} \bar{y}_n^2, \quad \bar{A}_1 = [\bar{\kappa}_0 - \bar{D}_T^{(0)}] \bar{y}_n^2, \quad \bar{A}_2 = [1 - \bar{\kappa}_c^{(0)}] \bar{y}_n^2 + 1;$$

$$\bar{s}_{1,2} = \frac{1}{2} \left\{ -1 - (1 + \bar{\kappa}_0) \bar{y}_n^2 \pm \sqrt{1 + 2(1 - \bar{\kappa}_0) \bar{y}_n^2 + [(1 - \bar{\kappa}_0)^2 + 4 \bar{D}_T^{(0)} \bar{\kappa}_c^{(0)}] \bar{y}_n^4} \right\}.$$

Розрахункові формули для усереднених за ансамблем конфігурацій фаз полів концентрації та температури (16) у змінних (17) будуть наступними

$$\begin{aligned} \langle c(\xi, \tau) \rangle_{conf} &= c_0(\xi, \tau) - \frac{2v_1}{h \xi_0} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\sin \bar{y}_n \xi}{\bar{s}_{1n} - \bar{s}_{2n}} \left\{ \frac{c_* \bar{\eta}^4 \bar{D}_k}{sh \bar{\eta} \xi_0} \left[\frac{\bar{A}_n^1}{h(\bar{\eta}^2 + \bar{y}_n^2)} + h \bar{A}_n^2 \right] \left[\left(1 + \frac{\bar{A}_1}{\bar{s}_{1n}}\right) \left[e^{\bar{s}_{1n} \tau} - 1 \right] - \right. \right. \\ &- \left. \left(1 + \frac{\bar{A}_1}{\bar{s}_{2n}}\right) \left[e^{\bar{s}_{2n} \tau} - 1 \right] \right\} + \frac{\bar{y}_n \bar{B}_n^1 + h \bar{B}_n^2}{\xi_0 (\bar{s}_{1n} - \bar{s}_{2n})} \left[\tilde{Q}_1(\bar{s}_{1n} + \bar{A}_1) \tau e^{\bar{s}_{1n} \tau} + \tilde{Q}_2(\bar{s}_{2n} + \bar{A}_1) \tau e^{\bar{s}_{2n} \tau} - \right. \\ &- \left. \frac{e^{\bar{s}_{1n} \tau} - e^{\bar{s}_{2n} \tau}}{\bar{s}_{1n} - \bar{s}_{2n}} \left[\tilde{Q}_1(\bar{s}_{2n} + \bar{A}_1) + \tilde{Q}_2(\bar{s}_{1n} + \bar{A}_1) \right] \right] + \frac{1}{\xi_0} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\bar{y}_k (\bar{R}_{kn}^1 + h \bar{R}_{kn}^2)}{\bar{s}_{1k} - \bar{s}_{2k}} \left[\tilde{Q}_1 \frac{\bar{s}_{1n} + \bar{A}_1}{\bar{s}_{1k} - \bar{s}_{1n}} (e^{\bar{s}_{1k} \tau} - e^{\bar{s}_{1n} \tau}) - \right. \\ &- \left. \tilde{Q}_2 \frac{\bar{s}_{1n} + \bar{A}_1}{\bar{s}_{2k} - \bar{s}_{1n}} (e^{\bar{s}_{2k} \tau} - e^{\bar{s}_{1n} \tau}) - \tilde{Q}_1 \frac{\bar{s}_{2n} + \bar{A}_1}{\bar{s}_{1k} - \bar{s}_{2n}} (e^{\bar{s}_{1k} \tau} - e^{\bar{s}_{2n} \tau}) + \tilde{Q}_2 \frac{\bar{s}_{2n} + \bar{A}_1}{\bar{s}_{2k} - \bar{s}_{2n}} (e^{\bar{s}_{2k} \tau} - e^{\bar{s}_{2n} \tau}) \right], \end{aligned} \quad (19,a)$$

$$\begin{aligned} \langle T(\xi, \tau) \rangle_{conf} &= T_0(\xi, \tau) - \frac{2v_1}{h \xi_0} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\sin \bar{y}_n \xi}{\bar{s}_{1n} - \bar{s}_{2n}} \left\{ \frac{c_* \bar{\eta}^4 \bar{\kappa}}{sh \bar{\eta} \xi_0} \left[\frac{\bar{A}_n^1}{h(\bar{\eta}^2 + \bar{y}_n^2)} + h \bar{A}_n^2 \right] \left[\left(1 + \frac{\bar{A}}{\bar{s}_{1n}}\right) \left[e^{\bar{s}_{1n} \tau} - 1 \right] - \right. \right. \\ &- \left. \left(1 + \frac{\bar{A}_2}{\bar{s}_{2n}}\right) \left[e^{\bar{s}_{2n} \tau} - 1 \right] \right\} + \frac{\bar{y}_n \bar{B}_n^1 + h \bar{B}_n^2}{\xi_0 (\bar{s}_{1n} - \bar{s}_{2n})} \left[\tilde{Q}_1(\bar{s}_{1n} + \bar{A}_2) \tau e^{\bar{s}_{1n} \tau} + \tilde{Q}_2(\bar{s}_{2n} + \bar{A}_2) \tau e^{\bar{s}_{2n} \tau} - \right. \\ &- \left. \frac{e^{\bar{s}_{1n} \tau} - e^{\bar{s}_{2n} \tau}}{\bar{s}_{1n} - \bar{s}_{2n}} \left[\tilde{Q}_1(\bar{s}_{2n} + \bar{A}_2) + \tilde{Q}_2(\bar{s}_{1n} + \bar{A}_2) \right] \right] + \frac{1}{\xi_0} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\bar{y}_k (\bar{R}_{kn}^1 + h \bar{R}_{kn}^2)}{\bar{s}_{1k} - \bar{s}_{2k}} \left[\tilde{Q}_1 \frac{\bar{s}_{1n} + \bar{A}_2}{\bar{s}_{1k} - \bar{s}_{1n}} (e^{\bar{s}_{1k} \tau} - e^{\bar{s}_{1n} \tau}) - \right. \\ &- \left. \tilde{Q}_2 \frac{\bar{s}_{1n} + \bar{A}_2}{\bar{s}_{2k} - \bar{s}_{1n}} (e^{\bar{s}_{2k} \tau} - e^{\bar{s}_{1n} \tau}) - \tilde{Q}_1 \frac{\bar{s}_{2n} + \bar{A}_2}{\bar{s}_{1k} - \bar{s}_{2n}} (e^{\bar{s}_{1k} \tau} - e^{\bar{s}_{2n} \tau}) + \tilde{Q}_2 \frac{\bar{s}_{2n} + \bar{A}_2}{\bar{s}_{2k} - \bar{s}_{2n}} (e^{\bar{s}_{2k} \tau} - e^{\bar{s}_{2n} \tau}) \right]. \end{aligned} \quad (19,b)$$

Тут $\bar{\kappa} = \bar{\kappa}_c^{(1)} - \bar{\kappa}_c^{(0)} \bar{\kappa}_1 / \bar{\kappa}_0$, $\bar{D}_k = \bar{D}_1 - 1 - \frac{\bar{\kappa}_c^{(0)}}{\bar{\kappa}_0} (\bar{D}_T^{(1)} - \bar{D}_T^{(0)})$,

$$\bar{Q}_1 = (\bar{D}_1 - 1) \left[c_* \bar{s}_1 + \bar{P}_1 + \frac{\bar{P}_2}{\bar{s}_1} \right] + (\bar{D}_1^{(1)} - \bar{D}_1^{(0)}) \left[(T_* - T^*) \bar{s}_1 + \bar{P}_1 - \frac{\bar{P}_2}{\bar{s}_1} \right],$$

$$\bar{Q}_2 = (\bar{D}_1 - 1) \left[c_* \bar{s}_2 + \bar{P}_1 + \frac{\bar{P}_2}{\bar{s}_2} \right] + (\bar{D}_1^{(1)} - \bar{D}_1^{(0)}) \left[(T_* - T^*) \bar{s}_2 + \bar{P}_1 - \frac{\bar{P}_2}{\bar{s}_2} \right],$$

$$\tilde{Q}_1 = (\bar{\kappa}_c^{(1)} - \bar{\kappa}_c^{(0)}) \left[c_* \bar{s}_1 + \bar{P}_1 + \frac{\bar{P}_2}{\bar{s}_1} \right] + (\bar{\kappa}_1 - \bar{\kappa}_0) \left[(T_* - T^*) \bar{s}_1 + \bar{P}_1 - \frac{\bar{P}_2}{\bar{s}_1} \right],$$

$$\tilde{Q}_2 = (\bar{\kappa}_c^{(1)} - \bar{\kappa}_c^{(0)}) \left[c_* \bar{s}_2 + \bar{P}_1 + \frac{\bar{P}_2}{\bar{s}_2} \right] + (\bar{\kappa}_1 - \bar{\kappa}_0) \left[(T_* - T^*) \bar{s}_2 + \bar{P}_1 - \frac{\bar{P}_2}{\bar{s}_2} \right],$$

$$\begin{aligned} \bar{A}_n^1 &= \frac{2\bar{\eta}\bar{y}_n ch \bar{\eta} \xi_0}{\bar{\eta}^2 + \bar{y}_n^2} + \sin \bar{y}_n \bar{h} \left\{ \frac{\bar{y}_n^2 - \bar{\eta}^2}{\bar{y}_n^2 + \bar{\eta}^2} sh \bar{\eta}(\xi_0 - \bar{h}) - \bar{\eta} \bar{h} ch \bar{\eta}(\xi_0 - \bar{h}) \right\} - \bar{y}_n \cos \bar{y}_n \bar{h} \left\{ \bar{h} sh \bar{\eta}(\xi_0 - \bar{h}) + \frac{2\bar{\eta}}{\bar{\eta}^2 + \bar{y}_n^2} \times \right. \\ &\quad \left. \times ch \bar{\eta}(\xi_0 - \bar{h}) \right\}, \\ \bar{A}_n^2 &= \frac{\bar{\eta} \sin \bar{y}_n \bar{h}}{\bar{\eta}^2 + \bar{y}_n^2} ch \bar{\eta}(\xi_0 - \bar{h}) + \frac{\bar{y}_n \cos \bar{y}_n \bar{h}}{\bar{\eta}^2 + \bar{y}_n^2} sh \bar{\eta}(\xi_0 - \bar{h}), \\ \bar{B}_n^1 &= \bar{h}^2 + \frac{1}{2\bar{y}_n^2} - \frac{\bar{h}}{\bar{y}_n} \sin(2\bar{y}_n \bar{h}) - \frac{1}{2\bar{y}_n^2} \cos(2\bar{y}_n \bar{h}), \quad \bar{B}_n^2 = \bar{y}_n(\xi_0 - \bar{h}) + \frac{1}{2} \sin(2\bar{y}_n \bar{h}), \\ \bar{R}_{kn}^1 &= \frac{1}{(\bar{y}_k + \bar{y}_n)^2} - \frac{1}{(\bar{y}_k - \bar{y}_n)^2} + \frac{\cos(\bar{y}_k - \bar{y}_n) \bar{h}}{(\bar{y}_k - \bar{y}_n)^2} - \frac{\cos(\bar{y}_k + \bar{y}_n) \bar{h}}{(\bar{y}_k + \bar{y}_n)^2} + \bar{h} \frac{\sin(\bar{y}_k - \bar{y}_n) \bar{h}}{\bar{y}_k - \bar{y}_n} - \bar{h} \frac{\sin(\bar{y}_k + \bar{y}_n) \bar{h}}{\bar{y}_k + \bar{y}_n}, \\ \bar{R}_{kn}^2 &= \frac{\sin(\bar{y}_k + \bar{y}_n) \bar{h}}{\bar{y}_k + \bar{y}_n} - \frac{\sin(\bar{y}_k - \bar{y}_n) \bar{h}}{\bar{y}_k - \bar{y}_n}; \quad \bar{h} = (\lambda / D_0)^{1/2} h. \end{aligned}$$

Зауважимо, що асимптотичні доданки розв'язків для задачі термодифузії розпадних частинок у двофазній шаруватій смугі співпадають з відповідними асимптотиками розв'язків задачі термодифузії в однорідному шарі.

V. Чисельний аналіз

На основі формул (18) та (19) було розроблено пакет програм для розрахунку полів температури та концентрації в однорідному шарі (тілі без прошарків), усереднених за ансамблем конфігурацій фаз у випадково неоднорідній смугі з рівномірним

розподілом шаруватих включень. При цьому розглянуто випадки термодифузії нерозпадної речовини та врахування розпаду мігруючих частинок у кожному модулі пакету.

Для встановлення основних закономірностей процесу термодифузії розпадної речовини проведений порівняльний аналіз розподілів концентрації та температури при змінах коефіцієнтів моделі в широких межах. Під час розрахунку концентрації домішки за базові параметри прийнято наступні значення: $\xi_0 = 10$; $\tau = 1$; $c_* = 0,001$; $\bar{\kappa}_0 = 10^5$; $\bar{\kappa}_c^{(0)} = 100$; $\bar{\kappa}_1 = 2 \cdot 10^5$; $\bar{\kappa}_c^{(1)} = 50$; $\nu_1 = 0,2$;

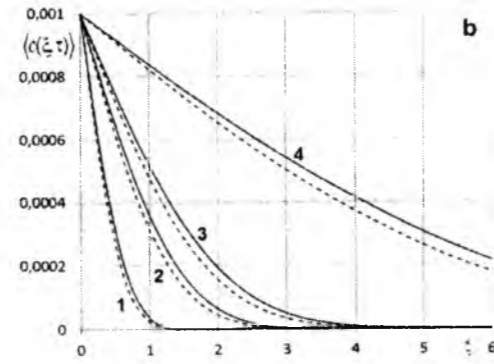
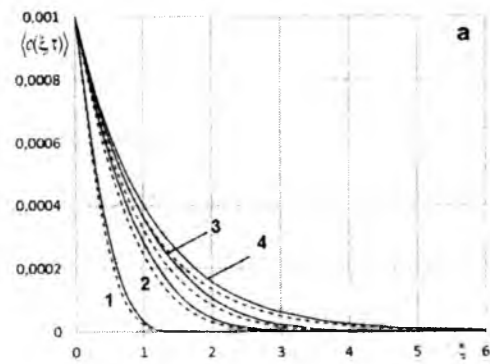


Рис. 2. Концентрація розпадної (а) та нерозпадної (б) домішки у різні моменти часу.

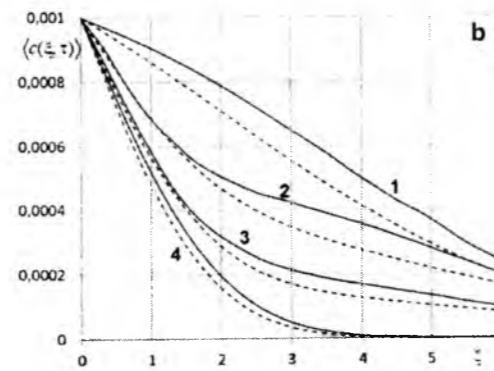
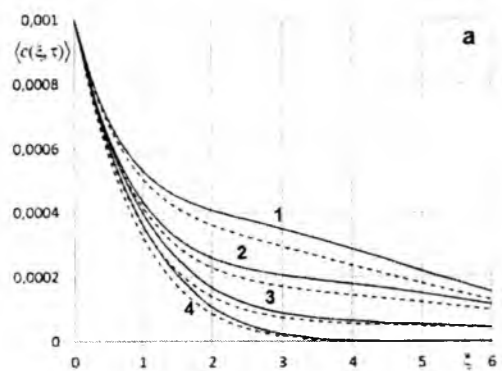


Рис. 3. Концентрація розпадної (а) та нерозпадної (б) домішки для різних значень $\bar{\kappa}_0$.

$\bar{h} = 0,01$; $\bar{D}_1 = 0,1$; $\bar{D}_T^{(0)} = 0,001$ (для рис. 2-4) і $\bar{D}_T^{(0)} = 10$ (для рис. 5); $\bar{D}_T^{(1)} = 0,0002$; $T_* = 290^\circ\text{K}$; $T^* = 280^\circ\text{K}$. Суцільні лінії на рис. 2-4 відповідають концентрації домішкової речовини у неоднорідному тілі, а штрихові лінії – в однорідному, у той час як на рис. 5 суцільними лініями позначено концентрацію розпадної домішки ($\lambda = 1$), а штриховими – нерозпадної ($\lambda = 0$).

Зазначимо, що при розрахунках значень функцій $c_0(\xi, \tau)$, $\langle c(\xi, \tau) \rangle$, $T_0(\xi, \tau)$, $\langle T(\xi, \tau) \rangle$ обчислення рядів проводились з точністю 10^{-7} (при чому для формул (19) найкраща гладкість кривих досягалась, коли точність обчислень для сум по k і по n була однаковою). Проте при малих значеннях часів ($\tau \leq 0,1$) для функції концентрації досягнення заданої точності викликало значне накопичення похибки, а тому точність було зменшено до $E_1 = E_2 = 10^{-5}$, що не вплинуло на гладкість відповідних кривих. У той же час зменшення точності розрахунків для часів $\tau > 0,1$ призводить до суттєвого розкиду даних, що означає недосягнення точності, необхідної для гладкості кривих.

На рис. 2,а проілюстровано залежність концентрації розпадної домішки у різні моменти безрозмірного часу $\tau = 0,1; 0,5; 1; 10$ (криві 1-4). Для тих самих значень τ наведено концентрацію

нерозпадної домішки (рис. 2,б). Рис. 3 ілюструє залежність концентрації розпадної (рис. 2,а) та нерозпадної (рис. 2,б) домішкової речовини від коефіцієнта температуропровідності матриці $\bar{\kappa}_0 = 10; 20; 50; 10^5$ (криві 1-4).

На рис. 4 показано залежність концентрації домішки від коефіцієнта взаємозв'язку полів температури $\bar{D}_T^{(0)} = 0,001; 2; 5; 10; 15; 20$ (криві 1-6). На рис. 5 проілюстровано розподіл концентрації домішки для різних значень об'ємної частки включень $\nu_1 = 0,05; 0,1; 0,2; 0,4$ (криві 1-4, рис. а) та для різних значень характерної товщини включень $\bar{h} = 0,01; 0,02; 0,1$ (криві 1-3, рис. б).

Зазначимо, що на концентрації домішки практично не впливають коефіцієнти взаємозв'язку полів концентрації $\bar{\kappa}_c^{(0)}$ (для різних значень змінюється тільки четверта значима цифра) та $\bar{\kappa}_c^{(1)}$ (не змінюється жодна значима цифра в рамках заданої точності), а також коефіцієнт температуропровідності у включенні $\bar{\kappa}_1$. Збільшення коефіцієнта $\bar{D}_T^{(1)}$ зменшує концентрацію як розпадної так і нерозпадної домішки.

Як у випадку домішки, що розпадається, так і у випадку нерозпадної домішки, її концентрація у неоднорідному тілі більша, ніж в однорідному. Врахування процесу розпаду домішки для малих

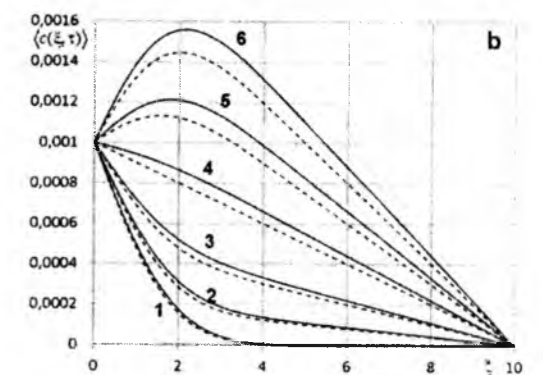
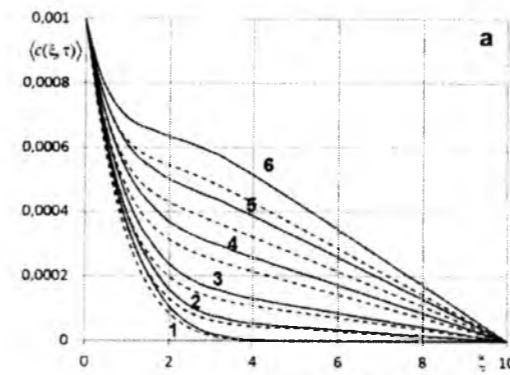


Рис. 4. Концентрація розпадної (а) та нерозпадної (б) домішки для різних значень $\bar{D}_T^{(0)}$.

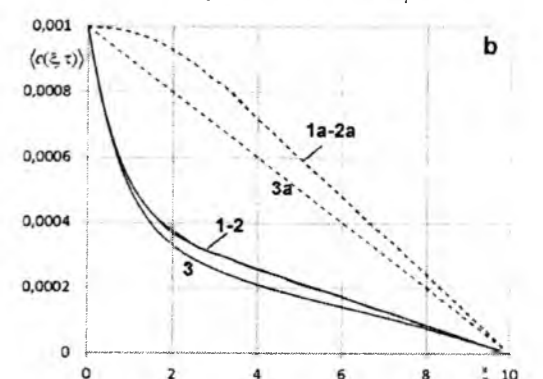
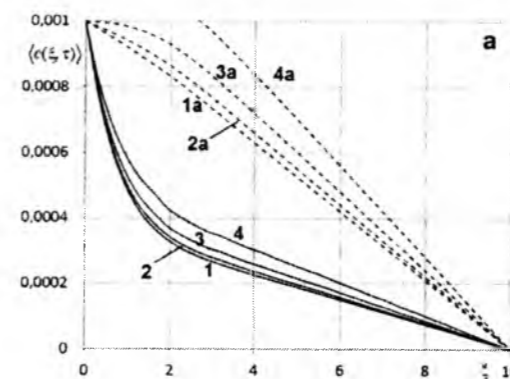


Рис. 5. Концентрація домішки для різних значень ν_1 (а) та \bar{h} (б).

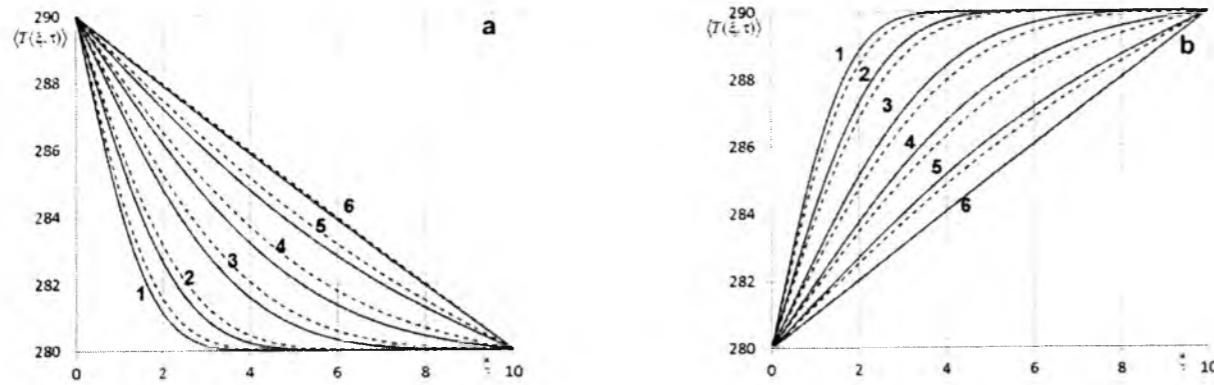


Рис. 6. Температура тіла в різні моменти часу при нагріванні (а) та охолодженні (б) поверхні $\xi = 0$.

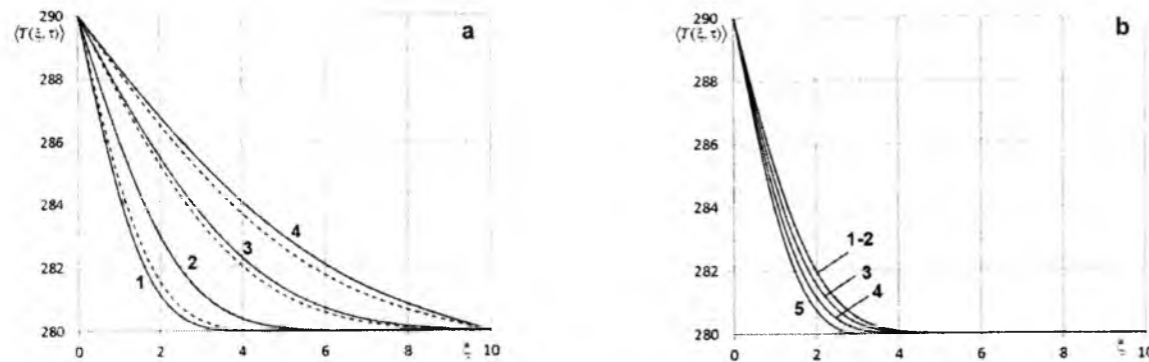


Рис. 7. Температура тіла для різних значень коефіцієнтів \bar{k}_0 (а) та \bar{k}_1 (б).

часових інтервалів практично не впливає на значення функції концентрації (криві 1,2, рис. 2), але з часом зменшує значення концентрації частинок в тілі і пришвидшує вихід функції на ustalений режим (криві 3,4, рис. 2). Збільшення коефіцієнта теплопроводності матриці зменшує концентрацію розпадної та нерозпадної домішки як в однорідному тілі, так і в неоднорідному (рис. 3). При збільшенні коефіцієнта взаємозв'язку $\bar{D}_T^{(0)}$ спостерігається зростання концентрації частинок в тілі, причому для нерозпадної домішки для великих значень цього параметра виникають максимуми концентрації (криві 5-6, рис. 4б). При цьому накопичення домішкових частинок відбувається від поверхні, де діють джерела тепла і маси. Збільшення об'ємної частки включень, як і збільшення відносної товщини прошарків призводить до зростання концентрації як розпадної так і нерозпадної домішки (рис. 5).

Обчислення температури тіла проведемо для таких базових значень параметрів задачі: $\xi_0 = 10$; $\tau = 10^{-5}$; $c_* = 0,001$; $\bar{k}_0 = 10^5$; $\bar{k}_c^{(0)} = 100$; $\bar{k}_1 = 2 \cdot 10^5$; $\bar{k}_c^{(1)} = 1000$; $\nu_1 = 0,2$; $\bar{h} = 0,01$; $\bar{D}_1 = 0,1$; $\bar{D}_T^{(0)} = 0,001$; $\bar{D}_T^{(1)} = 0,0002$; $T_* = 290^\circ\text{K}$; $T^* = 280^\circ\text{K}$. На рис. 6 і 7 штриховими лініями позначено температуру в однорідному тілі.

На рис. 6 наведено характерні розподіли температури при нагріванні (рис. а) та охолодженні

(рис. б) поверхні $\xi = 0$ для різних часів $\tau = 10^{-5}$; $2 \cdot 10^{-5}$; $5 \cdot 10^{-5}$; 10^{-4} ; $2 \cdot 10^{-4}$; $5 \cdot 10^{-4}$ (криві 1-6).

Рис. 7 показує залежність температури тіла від коефіцієнтів теплопроводності $\bar{k}_0 = 10^5$; $1,5 \cdot 10^5$; $5 \cdot 10^5$; 10^6 (криві 1-4, рис. а) та $\bar{k}_1 = 10$; 10^3 ; 10^5 ; $2 \cdot 10^5$; $3 \cdot 10^5$ (криві 1-5, рис. б).

Зауважимо, що для функції концентрації домішки і функції температури суттєво відрізняється час виходу на ustalений режим як для однорідного так і для неоднорідного тіла (криві 4 на рис. 2а та криві 6 на рис. 6а): різниця складає 5 порядків для безрозмірного часу τ при зазначених параметрах.

Зауважимо, що на розподіл температури не впливають коефіцієнти \bar{D}_1 , $\bar{D}_T^{(1)}$. При збільшенні об'ємної частки включень відбувається зменшення температури тіла, а значення характерної товщини включень практично не впливає на розподіли температури (спостерігається зміна 5 значимої цифри). Зменшення температури тіла відбувається також і при збільшенні коефіцієнта взаємозв'язку $\bar{k}_c^{(1)}$. Зміни коефіцієнтів $\bar{k}_c^{(0)}$ та $\bar{D}_T^{(0)}$ практично не впливають на характерний розподіл температури тіла (різниця у 5 та 8 значимих цифрах відповідно). На значення температури тіла також практично не впливає початкова концентрація домішки c_* – різниця у 5 значимій цифрі.

Врахування процесу розпаду мігруючих частинок як в однорідному так і в неоднорідному тілі майже не впливає на розподіл температури (змінюються 5-8

значимі цифри), що пояснюється різними швидкостями протікання процесів теплопроводності і дифузії.

Висновки

За допомогою апарату теорії узагальнених функцій контактної-крайова задача термодифузії розпадної речовини у двофазній випадко неоднорідній шаруватій смугі зведена до системи диференціальних рівнянь для тіла в цілому, яка явно враховує стрибки 1-го роду випадкового поля концентрації, а також похідних від полів температури та концентрації на границях розділу фаз. Отриманій крайовій задачі поставлена у відповідність система інтегро-диференціальних рівнянь, яка розв'язана методом послідовних ітерацій. Випадкові поля температури і концентрації знайдені у вигляді рядів поставлена у відповідність система інтегро-диференціальних рівнянь, яка розв'язана методом послідовних ітерацій. Випадкові поля температури і концентрації знайдені у вигляді рядів Неймана. Усереднення стохастичних полів проведено за ансамблем конфігурацій фаз з рівномірної функцією розподілу підшарів. При цьому використане припущення про переважаючу об'ємну частку однієї з фаз (матриці).

На основі отриманих розрахункових формул розроблений пакет програм і проведений кількісний

та якісний аналіз усереднених полів температури і концентрації мігруючих розпадних частинок залежно від параметрів структури та характеристик матеріалу. Зокрема, показано, що час виходу теплових полів на стаціонарний режим на п'ять порядків менший ніж для полів концентрації, що у подальшому може використовуватись для побудови спрощених моделей термодифузії.

Перспективними у даному напрямку є дослідження взаємозв'язаних теплових і дифузійних полів у багатофазних стохастично неоднорідних тілах за відсутності характерних розмірів включень або наявності базової фази.

Давидок А.Є. – аспірант Інституту прикладних проблем механіки і математики ім. Я.С. Підстригача НАН України; інженер Центру математичного моделювання ІППММ ім. Я.С. Підстригача НАН України;

Чернуха О.Ю. – д.т.н., с.н.с., завідувач відділом математичного моделювання нерівноважних процесів;

Гончарук В.Є. – к.ф.-м.н., с.н.с. Центру математичного моделювання ІППММ ім. Я.С. Підстригача НАН України, доцент кафедри безпеки життєдіяльності Інституту хімії та хімічних технологій Національного університету «Львівська політехніка».

- [1] Р.А. Садыков, Международная научно-техническая конференция «Теоретические основы теплогазоснабжения и вентиляции» (МГСУ, Москва, 2005), С. 115-121.
- [2] M. Sorensen, W. Jacobsen, H. Jynsson, Phys. Rev. Lett. 77, 5067 (1996).
- [3] D. Reith, F. Moller-Plathe, Journal of Chemical Physics 12(5), 2436 (2000).
- [4] Д.К. Белашенко, Явления переноса в жидких металлах и полупроводниках (Атомиздат, Москва, 1970).
- [5] Б.В. Савиных, Ф.М. Гумеров, Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения 10, 213 (2002).
- [6] А.В. Лыков, Ю.А. Михайлов, Теория тепло- и массопереноса, (Госэнергоиздат, Москва-Ленинград, 1963).
- [7] L.-Z. Zhang, S.-M. Huang, International Journal of Heat and Mass Transfer 54(5-6), 1055 (2011).
- [8] Л.П. Хорошун, Прикладная механика 14(2), 3 (1978).
- [9] D Lidzba, J. Theor. and Appl. Mechanics 36(3), 657 (1998).
- [10] Я.Й. Буряк, Є.Я. Чапля, О.Ю. Чернуха, Континуально-термодинамічні моделі механіки твердих розчинів (Наукова думка, Київ, 2006).
- [11] Є.Я. Чапля, О.Ю. Чернуха, В.Є. Гончарук, А.Р. Торський, Процеси переносу розпадної речовини в гетерогенних середовищах (Євросвіт, Львів, 2010).
- [12] А. Мюнстер, Химическая термодинамика (Мир, Москва, 1971).
- [13] В.С. Владимиров, Уравнения математической физики (Наука, Москва, 1976).
- [14] Є.Я. Чапля, О.Ю. Чернуха, Математичне моделювання дифузійних процесів у випадкових і регулярних структурах (Наукова думка, Київ, 2009).
- [15] Є.Я. Чапля, О.Ю. Чернуха, Фізико-математичне моделювання гетеродифузного масо переносу (СПОЛОМ, Львів, 2003).
- [16] М. Семенова, Ю. Бахрачева, С. Семенов, А. Елистартова, Известия Волгоградского государственного технического университета 5(78), 148 (2011).

A. Y. Davydok^{1,2}, O. Y. Chernukha¹, V. Y. Goncharuk^{1,3}**Simulation of Coupled Thermal and Diffusion Processes Taking Into Account a Substance Decay in a Randomly Nonhomogeneous Stratified Strip**¹ Centre of Mathematical Modelling of Pidstryhach IAPMM of NAS of Ukraine,
15 Dudayev Str., Lviv, 79005, Ukraine, cher@cmm.lviv.ua;² Pidstryhach Institute for Applied Problems of Mechanics and Mathematics of NAS of Ukraine,
3-b Naukova Str., Lviv, 79060, Ukraine, davydoka@gmail.com;³ Lviv Polytechnic National University, 12 Bandera Str., Lviv, 79013, Ukraine, vegoncharuk@mail.ru

Processes of thermodiffusion of decaying substance are investigated in a stochastically nonhomogeneous body. The statement of the contact initial-boundary value problem is made with taking into account the ideal contact conditions for temperature and non-ideal ones for concentration. The reference problem is reduced to an equivalent set of integral-differential equations. Its solution is found by the method of successive approximations in the form of Neumann series. The calculating formulae are obtained for the temperature and concentration fields averaged over the ensemble of phase configurations under the condition of the uniform distribution of phases in the body. A software package is developed and on the basis of which a dependence of averaged fields of temperature and concentration on the medium characteristics is investigated. It is shown that the time of the steady-state regime for the temperature is five orders less than for the concentration.

Key words: simulation, thermodiffusion, decaying substance, Neumann series, averaging over the ensemble of phase configurations, software package.

УДК 538.913+538.951+534.22

ISSN 1729-4428

М.Д. Раранський, В.Н. Балазюк, М.І. Мельник, М.М. Гунько, Я.С. Вербчан

Закономірності формування поверхонь модулів Юнга монокристалів кубічної сингонії*Чернівецький національний університет ім. Ю.Федьковича, вул. Коцюбинського, 2,
50012 Чернівці, Україна, e-mail: fit2010@bigmir.net*

Проведено аналіз пружних властивостей деяких металів, напівпровідників і лужно-галоїдних сполук. Виявлено особливості формування характеристичних поверхонь модулів Юнга. Визначені екстремальні значення модулів Юнга в основних кристалографічних напрямках. Встановлено механізми формування характеристичних поверхонь модулів Юнга.

Ключові слова: хімічний зв'язок, пружні модулі, характеристична поверхня модуля Юнга, ступінь іонності і ковалентності, множник пружної анізотропії, модуль зсуву, співвідношення Коші.

Стаття поступила до редакції 10.02.2014; прийнята до друку 15.09.2014.

Вступ

Пружні властивості ізотропних середовищ описуються модулем Юнга E , модулем зсуву G та коефіцієнтом Пуассона ν , які є фундаментальними константами конструкційних матеріалів. В анізотропних середовищах, зокрема в монокристалах, вказані величини є тензорними і залежать від напрямку їх вимірювання. Переважна більшість експериментальних досліджень пружних властивостей монокристалів обмежується визначенням швидкостей поширення ультразвукових хвиль u_s у різних кристалографічних напрямках та розрахунком модулів пружності C_{ij} , пружних податливостей S_{ij} , модулів Юнга E_i , коефіцієнтів Пуассона ν та ін. [1-3]. Дані параметри описують механічні властивості твердих тіл і залежать від типу кристалічної ґратки, сил міжатомної взаємодії та характеру хімічного зв'язку. Інтерпретація експериментальних результатів потребує залучення не тільки сучасних методів фізичної акустики, але й мікроскопічної теорії пружності анізотропних твердих тіл та динаміки кристалічної ґратки. Сучасні комп'ютерні методи дозволяють побудувати об'ємні зображення характеристичних поверхонь тензорних величин, вивчити їх морфологію та визначити екстремальні значення пружних характеристик твердих тіл.

У даній роботі використані швидкості поширення ультразвукових хвиль u_s у різних кристалографічних напрямках, визначені нами для монокристалів NaCl,

KCl, LiF, CaF₂, PbS, PbSe, PbTe, SnTe, ZnTe, CdTe і HgTe за методикою суміщення відбитих ехо-імпульсів на частоті 10 МГц [4-7]. Дані монокристали використовуються для виготовлення елементів оптичних систем, сенсорів електромагнітного та ядерного випромінювань, інжекційних лазерів з випромінюванням в спектральному діапазоні 30 мкм та інших оптоелектронних приладів. Із експериментальних значень u_s визначені модулі пружності C_{ij} та пружні податливості S_{ij} , модулі Юнга E_i . Для аналізу та співставлення отриманих результатів побудовані об'ємні зображення характеристичних поверхонь модулів Юнга для деяких лужних і перехідних металів та лужно-галоїдних сполук, модулів пружності C_{ij} яких взяті із робіт [8-9]. Визначені екстремальні значення модулів Юнга для всіх вказаних монокристалів.

I. Експериментальні результати та їх обговорення

Пружні властивості монокристалів описуються модулями пружності C_{ij} або пружними податливостями S_{ij} . Для кристалів кубічної сингонії наявність осей 3-го і 4-го порядків приводить до рівності між собою наступних компонент тензора модулів пружності:

$$C_{11} = C_{22} = C_{33}; \quad C_{12} = C_{13} = C_{23};$$

$$C_{44} = C_{55} = C_{66} \quad (1)$$

три компоненти C_{11} , C_{12} і C_{44} , які визначаються через пружні податливості S_{ij} наступним чином:

$$C_{11} = \frac{S_{11} + S_{12}}{(S_{11} - S_{12})(S_{11} + 2S_{12})}; \quad C_{12} = \frac{-S_{12}}{(S_{11} - S_{12})(S_{11} + 2S_{12})}; \quad C_{44} = \frac{1}{S_{44}}, \quad (2)$$

Більш детальну характеристику пружної анізотропії монокристалів можна отримати, побудувавши характеристичні поверхні модуля Юнга, модуля зсуву та коефіцієнта Пуассона. Для кристалів кубічної сингонії залежність модуля Юнга E_i від пружних податливостей S_{ij} записується у вигляді [2]

$$(E_n)^{-1} = S_{11} - (2S_{11} - 2S_{12} - S_{44})(n_1^2 n_2^2 + n_1^2 n_3^2 + n_2^2 n_3^2), \quad (3)$$

де n_1, n_2, n_3 – напрямні косинуси.

Аналіз співвідношення (3) показує, що при рівності одного із множників нулю, модуль Юнга

Таблиця 1
Множник пружної анізотропії та відношення модулів Юнга

Крист.	A	$X = E_{\max}/E_{\min}$	$X = E_{100}/E_{111}$	$X = E_{100}/E_{110}$
Li	8,38	6,941	0,198	0,358
Na	7	5,949	0,220	0,376
K	6,33	5,475	0,234	0,387
Rb	6,13	5,485	0,154	0,323
Cu	3,21	2,866	0,403	0,522
Ag	3,01	2,753	0,409	0,527
Au	2,88	2,74	0,425	0,540
Pd	2,78	2,59	0,444	0,555
HgTe	2,694	2,458	0,461	0,569
Ni	2,63	2,35	0,484	0,587
CdTe	2,417	2,225	0,390	0,512
ZnTe	2,114	1,924	0,550	0,640
Nb	1,959	1,853	0,568	0,655
LiF	1,939	1,721	0,607	0,686
Pt	1,59	1,545	0,669	0,736
Ta	1,568	1,497	0,689	0,751
Ir	1,515	1,415	0,725	0,780
Re	1,016	1,013	0,988	0,990
Co	1	1	1,000	1,000
W	0,995	1,004	1,004	1,003
Mo	0,775	1,248	1,232	1,186
NaCl	0,707	1,334	1,313	1,250
TlBr	0,661	1,438	1,411	1,329
CsCl	0,588	1,561	1,526	1,421
CaF ₂	0,559	1,636	1,597	1,477
PbS	0,51	1,761	1,723	1,578
RbF	0,409	2,137	2,066	1,852
KCl	0,375	2,261	2,182	1,946
KBr	0,351	2,411	2,323	2,058
RbCl	0,316	2,651	2,548	2,238
PbSe	0,292	2,782	2,671	2,337
RbBr	0,286	2,891	2,773	2,418
PbTe	0,269	2,936	2,815	2,452
RbI	0,255	3,193	2,996	2,597
SnTe	0,22	3,502	3,335	2,868

де n_1, n_2, n_3 – напрямні косинуси.

Аналіз співвідношення (3) показує, що при рівності одного із множників нулю, модуль Юнга $(E_n)^{-1} = S_{11}$. Множник $(n_1^2 n_2^2 + n_1^2 n_3^2 + n_2^2 n_3^2) = 0$ тільки у напрямках $\langle 100 \rangle$. Якщо $(2S_{11} - 2S_{12} - S_{44}) = 0$, то модуль Юнга $E_n = 1/S_{11}$ у всіх напрямках, тобто кристал є пружно ізотропним. Дану умову записують у вигляді $A = \frac{2(S_{11} - S_{12})}{S_{44}} = 1$ або $A = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} = 1$ (4)

Величину A називають множителем пружної анізотропії. Для реальних кристалів множник A може бути як більшим, так і меншим одиниці.

На рис. 1 наведені найбільш типові характеристичні поверхні модулів Юнга монокристалів кубічної сингонії з різним типом хімічного зв'язку у порядку зменшення множника пружної анізотропії A . Розрахунки поверхонь проведені за співвідношенням (3) з використанням експериментальних величин модулів пружності C_{ij} [5-9]. Аналіз наведених поверхонь показує, що екстремальні значення модулів Юнга спрямовані у певних кристалографічних напрямках, а характеристичні поверхні утворюють фігури, які мають усі елементи симетрії, властиві для даних монокристалів. Тому для зручності їх аналізу запишемо співвідношення (3) у вигляді

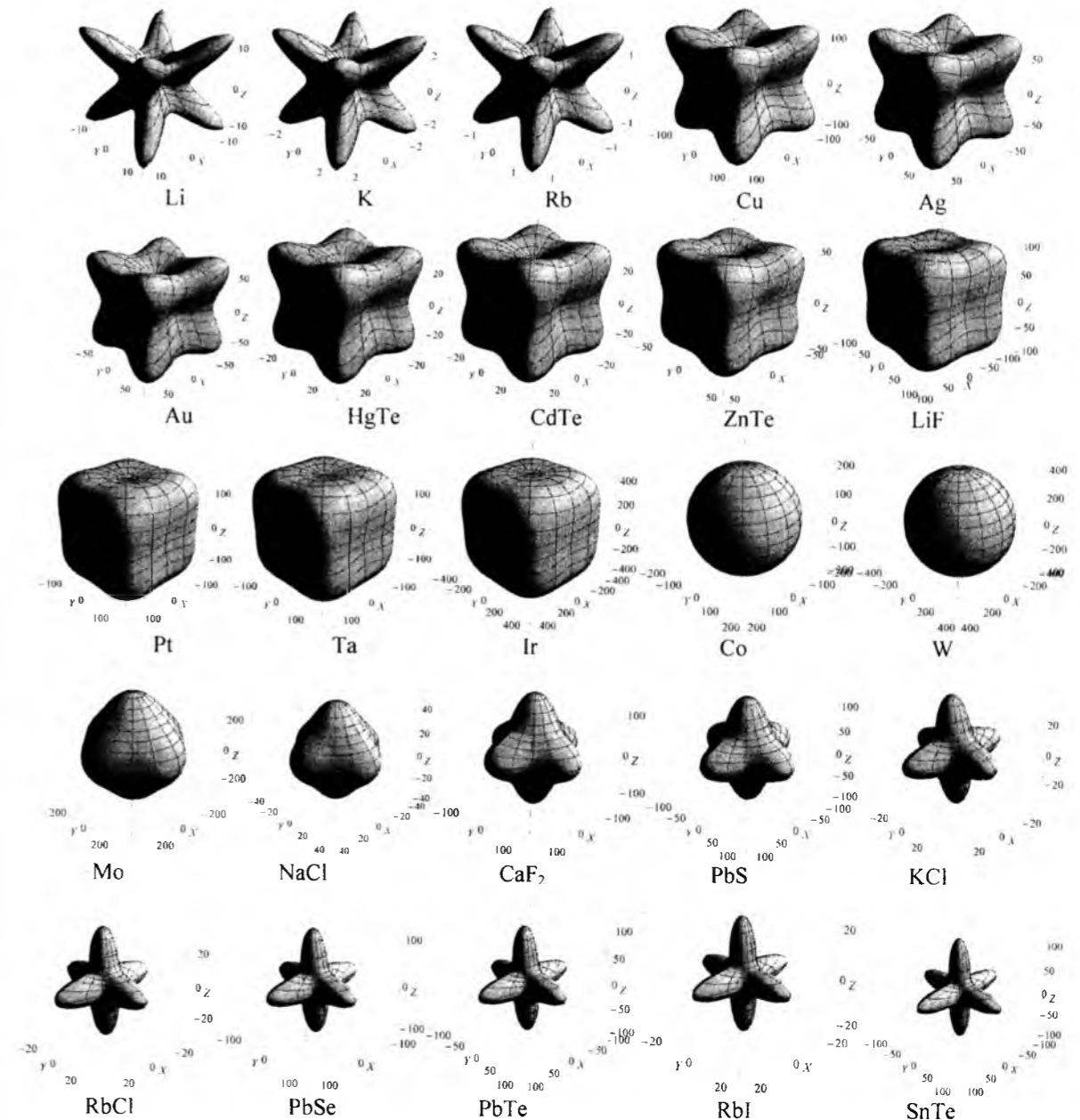


Рис. 1. Характеристичні поверхні модуля Юнга досліджуваних кристалів.

$$(E_{hkl})^{-1} = S_{11} - S_{44}(A-1) \frac{(h^2k^2 + k^2l^2 + l^2h^2)}{(h^2 + k^2 + l^2)^2}, \quad (5)$$

де $A = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} = \frac{C_{44}}{C_S}$, N_S – модуль зсуву, h, k, l –

індекси Міллера. Із співвідношення (5) модулі Юнга в основних кристалографічних напрямках рівні:

$$E_{\langle 100 \rangle} = \frac{1}{S_{11}}; \quad E_{\langle 110 \rangle} = \frac{1}{S_{11} - \frac{1}{4}S_{44}(A-1)}; \quad (6)$$

$$E_{\langle 111 \rangle} = \frac{1}{S_{11} - \frac{1}{3}S_{44}(A-1)}$$

Оскільки абсолютні значення модулів Юнга для різних кристалів в одному і тому ж напрямку відрізняються суттєво, для аналізу формування характеристичних поверхонь необхідно ввести відносні величини

$$X = \frac{E_{\langle 111 \rangle}}{E_{\langle 100 \rangle}} = \frac{S_{11}}{S_{11} - \frac{1}{3}S_{44}(A-1)}, \quad (7)$$

Значення величин X наведені у таблиці 1.

Для лужних металів першої групи елементів, які мають ОЦК ґратку, просторова група симетрії $O_h^9 - Im\bar{3}m$ (на рис. 1 наведені тільки Li, K, Rb), максимальні значення модулів Юнга зосереджені у напрямках $\langle 111 \rangle$, а мінімальні – у напрямках $\langle 100 \rangle$. Характеристичні поверхні зберігають усі елементи симетрії $Im\bar{3}m$. У той же час кути між максимальними значеннями модулів Юнга E^{\max} у площинах $\{110\}$ не дорівнюють 90° . Із ростом іонних радіусів ($r_{Li} = 0,68 \text{ \AA}$, $r_K = 1,33 \text{ \AA}$,

$r_{Rb} = 1,49 \text{ \AA}$) спостерігається незначне розмиття орієнтації модулів Юнга. Далі на рис. 1 наведені перехідні метали Cu, Ag, Au (елементи першої побічної групи), які мають ГЦК ґратку, просторова група симетрії $O_h^5 - Fm\bar{3}m$. У них d -оболонки цілком заповнені, а іонні радіуси зі збільшенням порядкового номера Z зростають ($r_{Cu} = 0,98 \text{ \AA}$,

$r_{Ag} = 1,13 \text{ \AA}$, $r_{Au} = 1,37 \text{ \AA}$). Зміна типу кристалічної ґратки (ОЦК → ГЦК) приводить до зменшення анізотропії модулів Юнга. Характеристичні поверхні поступово набувають форми куба із заокругленими вершинами і ребрами та увігнутими поверхнями граней. Із зменшенням фактора пружної анізотропії A спостерігається ріст величин $E_{\langle 100 \rangle}$, що приводить

до вирівнювання граней куба. При цьому відбувається поступове зменшення $X = E^{\max}/E^{\min}$ (рис. 2). Отже, основним механізмом формування характеристичних поверхонь металів першої групи є зміна типу кристалічної ґратки та довжин хімічних зв'язків (іонних радіусів).

Цікаво розглянути кристали кубічної сингонії, які мають інші типи хімічних зв'язків та кристалічних ґраток. Для цього на рис. 1 наведені характеристичні поверхні модулів Юнга напівпровідникових сполук HgTe, CdTe, ZnTe, які кристалізуються з утворенням ґратки типу сфалериту (просторова група симетрії $T_d^2 - F\bar{4}3m$) і мають іонно-ковалентний характер хімічного зв'язку. Детальний аналіз хімічного зв'язку, анізотропії пружних властивостей та структурної стабільності даного типу напівпровідникових сполук наведений у роботах [5-7]. Характеристичні поверхні модулів Юнга мають

змінюються у межах 2,8 - 2,64 \AA . У той же час ступінь іонності змінюється суттєво за рахунок швидкої зміни модуля зсуву C_S ($C_S(\text{HgTe}) = 1,506 \text{ \AA} \text{ \AA}$, $C_S(\text{CdTe}) = 1,65 \text{ \AA} \text{ \AA}$, $C_S(\text{ZnTe}) = 2,981 \text{ \AA} \text{ \AA}$). Модуль зсуву C_S пропорційний енергії ковалентного зв'язку і визначає розорієнтацію гібридизованих sp^3 -орбіталей [5, 10], що приводить до зміни множника пружної анізотропії A та зменшення відношень E^{\max}/E^{\min} . Отже, основним механізмом формування характеристичних поверхонь модуля Юнга для даного типу кристалів є вирівнювання кутів гібридизованих sp^3 -орбіталей.

Розглянемо ще один особливий тип кубічних кристалів – ізокаційний ряд LiF, LiCl, LiBr, LiI. Дані лужно-галогідні сполуки мають кристалічні ґратки типу NaCl, просторова група симетрії $O_h^5 - Fm\bar{3}m$. Характерною рисою даних кристалів є велика різниця між іонними радіусами катіона ($r_{Li} = 0,68 \text{ \AA}$) і аніонів ($r_F = 1,33 \text{ \AA}$, $r_{Cl} = 1,81 \text{ \AA}$, $r_{Br} = 1,96 \text{ \AA}$, $r_I = 2,2 \text{ \AA}$). Унаслідок цього катіони не дотикаються між собою у кристалічній ґратці, а сильний хімічний зв'язок виникає між атомами аніонів у напрямках $\langle 110 \rangle$. Це приводить до виникнення ковалентної складової хімічного зв'язку, а ступінь іонності f_i зі зростанням радіуса аніона швидко спадає ($f_i(\text{LiF}) = 0,862$; $f_i(\text{LiCl}) = 0,648$; $f_i(\text{LiBr}) = 0,578$; $f_i(\text{LiI}) = 0,463$). Модулі зсуву C_S і C_{44} синхронно спадають, але фактор пружної анізотропії залишається більшим одиниці. Отже, форма характеристичної поверхні модуля Юнга обумовлена в основному появою сильної ковалентної складової хімічного зв'язку. На рис. 1 наведена для прикладу тільки характеристична поверхня монокристалу LiF. Далі на рис. 1 ілюструються характеристичні поверхні групи перехідних металів, які у переважній більшості мають ГЦК ґратку, просторова група симетрії $O_h^5 - Fm\bar{3}m$ (за винятком Ta, W і Mo – ОЦК ґратка). Форма поверхонь, як і для кристалів напівпровідникових сполук, залишається аналогічною, а із зменшенням множника пружної анізотропії зменшується відношення E^{\max}/E^{\min} і відбувається подальше вирівнювання граней куба. Особливістю цих елементів є незавершеність будови електронних $3d$ -, $4d$ -, $5d$ -оболонки. Різний характер локалізації d - і s -електронів приводить до зменшення іонних радіусів, появи великої частки ковалентного зв'язку та аномалій у зміні пружних і магнітних властивостей [10]. Зауважимо, що для всіх наведених кристалів з ростом атомного номера Z іонні радіуси

практично не змінюються і рівні 0,6 – 0,7 \AA , а пружні властивості змінюються у широких межах. Це пов'язано зі складними процесами гібридизації електронних s -, p -, d -орбіталей перехідних металів [10]. Тому для даних кристалів немає лінійної залежності між множителем пружної анізотропії і атомним номером Z . Подальше зростання величин $E_{\langle 110 \rangle}$ і $E_{\langle 100 \rangle}$ приводить до рівності

$$E_{\langle 111 \rangle} = E_{\langle 110 \rangle} = E_{\langle 100 \rangle} \text{ для монокристалів Re, Co, W (див. табл. 1).}$$

Множник пружної анізотропії $A \approx 1$ і характеристичні поверхні модулів Юнга вироджуються у сферу (рис. 1). Отже, дані кристали є пружно ізотропними. Оскільки іонні радіуси перехідних металів практично не змінюються, то основний внесок у зміну модулів пружності C_{ij} , а, відповідно, множника A і характеристичної поверхні модуля Юнга дають процеси гібридизації атомних s -, p -, d -орбіталей.

Починаючи від Mo відбувається інверсія експериментальних значень модуля Юнга. Тепер максимальних значень набувають величини $E_{\langle 100 \rangle}$, а $E_{\langle 111 \rangle}$ і $E_{\langle 110 \rangle}$ поступово зменшуються.

Характеристична поверхня вироджується із сфери в октаедр із заокругленими вершинами і ребрами. Така форма поверхонь є типовою для класичних лужно-галогідних кристалів (за винятком галогідів Li), флюоритів (CaF_2 , SrF_2) та деяких халькогенідів напівпровідникових сполук (PbS , PbSe , PbTe , SnTe) (рис. 1). Дані сполуки мають кристалічну ґратку типу NaCl або CaF_2 , просторова група симетрії $O_h^5 - Fm\bar{3}m$. Співвідношення між модулями пружності C_{ij} змінюються, що приводить до зменшення анізотропії A (див. табл. 1). При $A < 0,4$ модулі Юнга $E_{\langle 111 \rangle}$ і $E_{\langle 110 \rangle}$ набувають мінімальних значень, а максимальні значення зосереджуються строго у кристалографічних напрямках $\langle 100 \rangle$. Залежність $X(A) = E_{\langle 100 \rangle}^{\max}/E_{\langle 111 \rangle}^{\min}$ для даних кристалів наведена на рис. 2. На рис. 3 наведена динаміка залежності $E_{\langle 100 \rangle}/E_{\langle 111 \rangle}$ та $E_{\langle 100 \rangle}/E_{\langle 110 \rangle}$ від анізотропії A .

Проведемо деякі узагальнення закономірностей формування характеристичної поверхні модуля Юнга. Компоненти тензора E_i є функціями модулів пружності C_{ij} (або S_{ij}), які у свою чергу визначаються через швидкості поширення поперечних і поздовжніх ультразвукових хвиль u_i у певних кристалографічних напрямках. Пружні хвилі в кристалах несуть інформацію про сили міжатомної взаємодії, формування хімічного зв'язку та структурну стабільність ґраток. Якщо сили

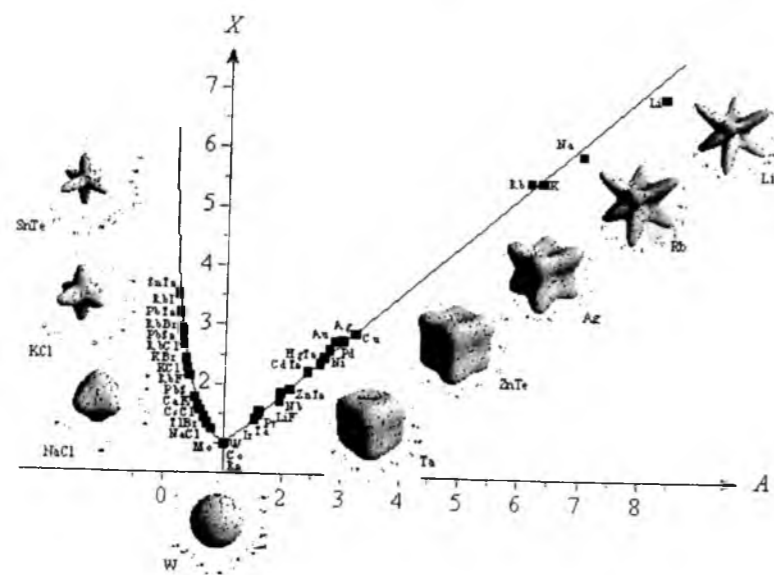


Рис. 2. Залежність $X = E^{\max}/E^{\min}$ від множника пружної анізотропії A .

міжатомної взаємодії, які утримують кристал у рівновазі, є парними і центральними, то тензор модулів пружності C_{ij} є повністю симетричним

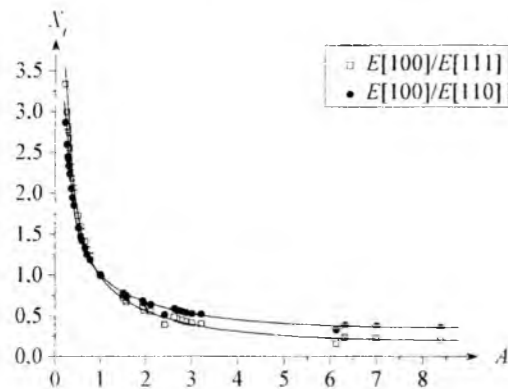


Рис. 3. Залежності $E_{\langle 100 \rangle} / E_{\langle 111 \rangle}$ та $E_{\langle 100 \rangle} / E_{\langle 110 \rangle}$ від множника пружної анізотропії A .

(тензор Коші). Тоді для будь-яких кристалів кубічної сингонії, враховуючи (1), отримаємо

$$C_{12} = C_{44} \quad (8)$$

Аналіз числових значень модулів пружності C_{ij} досліджуваних монокристалів показує, що співвідношення Коші (8) виконується лише наближено (з похибкою $\pm 10\%$) тільки для Rb, Ir, Re, NaCl, KCl, PbSe. Відхилення від співвідношення Коші свідчить про наявність нецентральної взаємодії між атомами, що приводить до вирівнювання довжин хімічних зв'язків і валентних кутів, тобто появи ковалентної складової хімічного зв'язку. Аналіз співвідношення Коші, проведений в роботі [11], показує, що для кристалів кубічної сингонії з чисто ковалентним типом хімічного зв'язку, тобто з суттєвим перекриттям електронних оболонок, виконується нерівність

$$C_{12} - C_{44} < 0, \quad (9)$$

У той же час для металів, іонних та іонно-ковалентних кристалів

$$C_{12} - C_{44} > 0, \quad (10)$$

Співвідношення (9) і (10) є базовими для визначення типу хімічного зв'язку кристалів кубічної сингонії. Для монокристалів LiF, PbSe, PbTe і SnTe виконується співвідношення (9), отже, відбувається суттєве перекриття електронних оболонок і переважаючим є ковалентний тип хімічного зв'язку. Для всіх останніх досліджуваних кристалів переважаючим є металевий або іонно-ковалентний тип хімічного зв'язку. Для більш детального аналізу характеру хімічного зв'язку вводяться поняття ступенів металічності α_m , ковалентності α_c та іонності α_p , які визначаються через енергії металевого V_1 , ковалентного V_2 та іонного V_3

зв'язків [10] або через співвідношення між модулями пружності C_{ij} , які отримані в двопараметричних силових моделях Борна, Кітінга, Харрісона [5, 6, 12]. Отже, у залежності від типу хімічного зв'язку будуть змінюватись співвідношення між модулями пружності.

Аналіз співвідношень (3) і (5) показує, що основним параметром, який формує характеристичні поверхні модуля Юнга, є множник пружної анізотропії A . Зауважимо, що для його визначення використовуються усі модулі пружності кубічного кристала. Множник A є функцією модулів пружності C_{44} і зсуву C_S , які є мірами опору деформаціям, зумовленим напруженнями, прикладеними в площині (100) у напрямку [010] і в площині (110) у напрямку $[\bar{1}10]$ відповідно. Така деформація кристала приводить до збільшення його енергії і, відповідно, модулів пружності. Як показано в роботі [10], для більшості іонно-ковалентних кристалів модуль зсуву C_S визначає тільки величину розорієнтації гібридизованих орбіталей на деякий кут. Це й приводить до зменшення стійкості кристалічної ґратки і збільшення ступеня іонності. Однак протидія кристала деформації зсуву приводить до зміщення атомів в елементарній комірці. Така компенсація напруг у кристалі супроводжується відповідним вирівнюванням довжин хімічних зв'язків d і валентних кутів між гібридизованими орбіталами. Для перехідних металів, унаслідок особливостей гібридизації s -, p -, d -орбіталей, механізми пружної деформації значно складніші і потребують окремого дослідження.

Висновки

1. За співвідношенням між модулями пружності C_{44} і зсуву C_S та формою характеристичної поверхні модуля Юнга досліджувані кристали, наведені в табл. 1, можна умовно розділити на три типи:

$C_S < C_{44}$; $A > 1$; характеристична поверхня – деформований куб і $E_{\langle 111 \rangle} > E_{\langle 110 \rangle} > E_{\langle 100 \rangle}$;

$C_S = C_{44}$; $A = 1$; характеристична поверхня – сфера і $E_{\langle 111 \rangle} = E_{\langle 110 \rangle} = E_{\langle 100 \rangle}$;

$C_S > C_{44}$; $A < 1$; характеристична поверхня – деформований октаедр і $E_{\langle 100 \rangle} > E_{\langle 110 \rangle} > E_{\langle 111 \rangle}$;

2. Основними механізмами зміни співвідношень між модулями пружності C_{ij} та формування характеристичної поверхні модуля Юнга є:

а) для металів першої групи елементів – зміна іонних радіусів і типу кристалічної ґратки (ОЦК→ГЦК);

формування характеристичної поверхні модуля Юнга є:

а) для металів першої групи елементів – зміна іонних радіусів і типу кристалічної ґратки (ОЦК→ГЦК);

б) для напівпровідникових сполук і перехідних

металів – sp^3 – і spd – гібридизації;

в) для лужно-галоїдних кристалів – перекриття хвильових функцій та поява ковалентної складової хімічного зв'язку.

- [1] R. Truell, Ch. El'baum, B. Chik, Ul'trazvukovye metody v fizike tverdogo tela (Mir, Moskva, 1972).
- [2] Ju. I. Sirotin, M. P. Shaskol'skaja, Osnovy kristallofiziki (Mir, Moskva, 1979).
- [3] S. P. Nikanorov, B. K. Kardashev, Uprugost' i dislokacionnaja neuprugost' kristallov (Nauka, Moskva, 1985).
- [4] M. D. Raransky, V. N. Balazyuk, V. M. Sergeev, M. I. Mel'nyk, Journal of Phys. studies. 15(3), 3401 (2011).
- [5] M. D. Rarans'kyj, V. N. Balazyuk, M. I. Mel'nyk, Z. D. Kovaljuk, V. M. Frasanjak, Metalofizyka i novitni tehnologii. 33(8), 1137 (2011).
- [6] M. D. Rarans'kyj, V. N. Balazjuk, M. I. Mel'nyk, O. M. Kniginic'ka, I. M. Jurijchuk, Metalofizyka i novitni tehnologii. 34(7), 935 (2012).
- [7] M. D. Rarans'kyj, V. N. Balazjuk, M. I. Mel'nyk, I. G. Kurek, O. M. Gorda, M. M. Gun'ko, Fizyka i himija tverdogo tila. 14(4), 815 (2013).
- [8] Fizicheskaja akustika. Dinamika reshetki, pod red. U. Mezona, per. s angl. pod red. I. L. Fabelinskogo (Mir, Moskva, 1968).
- [9] I. N. Francevich, F. F. Voronov, S. A. Bakuta, Uprugie postojannye i moduli uprugosti metallov i nemetallov (Naukova Dumka, Kiev, 1982).
- [10] U. Harrison. Elektronnaja struktura i svojstva tverdyh tel. t. 1, per. s angl. pod red. Zh. I. Aferova (Mir, Moskva, 1983).
- [11] S. Haussuhl, Phis. Kondens. Mater. 6, 181 (1967).
- [12] V. P. Mihal'chenko, FTT 45(3), 429 (2003).

M.D. Raransky, V.N. Balazyuk, M.I. Melnyk, M.M. Gunko, Ya.S. Verebchan

The Peculiarities of Young's Modulus Surfaces of Cubic Single Crystals Formation

Yu. Fedkovych Chernivtsi National University, 2, Kotsybinsky Str., 50012 Chernivtsi, Ukraine, e-mail: fit2010@bigmir.net

The analysis of the elastic properties of some metals, semiconductors and alkali halides was carried out. The features of Young's modulus characteristic surfaces formation were revealed. Extreme values of Young's modulus along the main crystallographic directions were determined. The mechanisms of characteristic surfaces formation of Young's modulus were established.

УДК 621.315.592

ISSN 1729-4428

О.П. Малик¹, Г.А. Ільчук², В.М. Родич²

Локальна взаємодія електронів з потенціалом дефектів у кристалах CdTe:Cl

¹Національний університет «Львівська політехніка», кафедра напівпровідникової електроніки, пл. Св. Юра 1, 79013, Львів, Україна, тел. 258-26-27, e-mail: omalyk@mail.lviv.ua

²Національний університет «Львівська політехніка», кафедра фізики, вул. Ст. Бандери 12, 79013, Львів, Україна, тел. 258-23-42, e-mail: gilchuk@polynet.lviv.ua

Розглянуто процеси розсіяння електронів на близькодіючому потенціалі обумовленому взаємодією з полярними та неполярними оптичними фононами, п'єзоелектричними та акустичними фононами, полем статичної деформації, іонізованими домішками в зразках CdTe, легованих хлором до концентрації $\sim 5 \times 10^{16} - 5 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Розраховано температурну залежність рухливості та Холл-фактора електронів в інтервалі 25 - 590 К.

Ключові слова: явища переносу, розсіяння носіїв заряду, телурид кадмію

Стаття поступила до редакції 11.08.2014; прийнята до друку 15.09.2014.

Вступ

Телурид кадмію з домішками хлору знаходить широке застосування при виготовленні високочутливих не охолоджуваних детекторів ядерного випромінювання [1, 2]. Подальший прогрес в розробленні приладів, створених на основі телуриду кадмію, вимагає детального моделювання фізичних параметрів цього матеріалу. Одним з таких параметрів є рухливість носіїв заряду. Дослідження залежності рухливості електронів від температури в CdTe, легованому хлором, представлені в роботі [3]. Теоретична інтерпретація цих даних проводилася в наближенні часу релаксації. Особливістю цього методу є використання для опису явищ переносу в цьому матеріалі далекодіючих моделей розсіяння носіїв заряду. В цих моделях припускалося, що носій взаємодіє з усім кристалом (електрон-фононна взаємодія) або носій взаємодіє з потенціалом зарядженої домішки, радіус дії якого $\sim 20 - 100 a_0$ (a_0 – стала ґратки). Однак, таке припущення містить наступні протиріччя: а) воно суперечить спеціальній теорії відносності, згідно якої носій взаємодіє тільки з сусідніми областями кристалу; б) воно суперечить атомістичному принципу, згідно з яким носій взаємодіє (віддає енергію) тільки з одним атомом, а не з багатьма атомами одночасно. Крім того, для

дефектів з потенціалом взаємодії $U \approx \frac{1}{r^n}$ ($n = 1, 2$)

на відстанях $\sim 10 a_0$ потенціал стає величиною другого порядку малості, тоді як зазначені вище моделі розглядаються в першому (борнівському) порядку теорії збурень. З іншого боку, в роботах [4-7] були запропоновані близькодіючі моделі розсіяння носіїв заряду в сполуках $A^{IV}B^{VI}$ та $A^{III}B^{V}$, в яких вище вказані недоліки були відсутні. При цьому припускалося, що носій взаємодіє з потенціалом дефекту тільки в межах однієї елементарної комірки. Метою теперішньої роботи є застосування цього підходу для опису процесів розсіяння електронів на різних типах дефектів кристалічної ґратки в CdTe.

1. Теорія

Згідно близькодіючих моделей розсіяння в напівпровідниках зі структурою цинкової обманки ймовірності переходу носія заряду з стану k в стан k' , викликаного взаємодією з полярним оптичним (ПО), неполярним оптичним (НПО), п'єзооптичним (ПОП), п'єзоакустичним (ПАК), акустичним фононами (АК), іонізованою (ІД) домішкою та потенціалом статичної деформації (СД) матимуть вид [4, 5]:

$$W_{II}(k, k') = \frac{64 \pi^7 \gamma_{PO}^{10} e^4}{225 \epsilon_0^2 a_0^4 G} \frac{M_{Cd} + M_{Te}}{M_{Cd} M_{Te}} \left\{ \frac{1}{\omega_{LO}} [N_{LO} \delta(\epsilon' - \epsilon - \hbar \omega_{LO}) + (N_{LO} + 1) \delta(\epsilon' - \epsilon + \hbar \omega_{LO})] + \frac{2}{\omega_{TO}} [N_{TO} \delta(\epsilon' - \epsilon - \hbar \omega_{TO}) + (N_{TO} + 1) \delta(\epsilon' - \epsilon + \hbar \omega_{TO})] \right\}; \quad (1)$$

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

$$W_{III}(k, k') = \left(\frac{32}{75} \right)^2 \frac{\pi^9 e^2 e_{14}^2 \gamma_{PZ}^{10}}{\epsilon_0^2 G} \frac{M_{Cd} + M_{Te}}{M_{Cd} M_{Te}} \left\{ \frac{1}{\omega_{LO}} N_{LO} \delta(\epsilon' - \epsilon - \hbar \omega_{LO}) + (N_{LO} + 1) \delta(\epsilon' - \epsilon + \hbar \omega_{LO}) + \frac{2}{\omega_{TO}} [N_{TO} \delta(\epsilon' - \epsilon - \hbar \omega_{TO}) + (N_{TO} + 1) \delta(\epsilon' - \epsilon + \hbar \omega_{TO})] \right\}; \quad (3)$$

$$W_{IAE}(k, k') = \frac{128 \pi^7 e^2 e_{14}^2 a_0^2 \gamma_{PZ}^{10} k_B T}{225 \hbar^2 G [M_{Cd} + M_{Te}]} \left(\frac{1}{c_{LO}} + \frac{2}{c_{TO}} \right)^2 \delta(\epsilon' - \epsilon); \quad (4)$$

$$W_{AIE}(k, k') = \frac{\pi^3 k_B T E_{AC}^2}{144 \hbar G [M_{Cd} + M_{Te}]} \left(\frac{1}{c_{||}} + \frac{2}{c_{\perp}} \right)^2 \delta(\epsilon' - \epsilon); \quad (5)$$

$$W_{IA}(k, k') = \frac{\pi e^4 Z_i^2 N_{IA} \gamma_{\#}^4 a_0^4}{2 \epsilon_0^2 \hbar V} \delta(\epsilon' - \epsilon); \quad (6)$$

$$W_{NA}(k, k') = \frac{2^5 3^4 \pi^3 C^2 a_0^6 e^2 e_{14}^2 N_{NA}}{V \epsilon_0^2 \hbar} \frac{1}{q^2} \delta(\epsilon' - \epsilon), \quad (7)$$

де M_{Cd}, M_{Te} – маси атомів; G – кількість елементарних комірок в об'ємі кристалу; ϵ_0 – діелектрична стала; e – заряд електрона; k_B – стала Больцмана; \hbar – стала Планка; $N_{LO}; N_{TO}$ – число поздовжніх (LO) та поперечних (TO) фононів з частотою ω_{LO} та ω_{TO} відповідно; e_{14} – компонента

п'єзоелектричного тензора; $c_{||}, c_{\perp}$ – відповідні швидкості звуку; V – об'єм кристалу; N_{IA}, N_{CD} – концентрація іонізованих атомів та центрів статичної деформації відповідно; Z_i – кратність іонізації домішки; E_{AC}, E_{NPO} – акустичний та оптичний потенціали деформації відповідно; $\gamma_{PO}, \gamma_{PZ}, \gamma_{II}$ – підгоночні параметри, що визначають радіус дії близькодіючого потенціалу дефекту ($R = \gamma a_0, 0 \leq \gamma_{PO}, \gamma_{PZ} \leq 0.86, 0 \leq \gamma_{II} \leq 1$); $q = |k' - k|$; $C \approx 0.1$.

Таблиця 1
Параметри CdTe зі структурою цинкової обманки

Параметр матеріалу	Значення	Література
Постійна ґратки, a_0 (м)	6.481×10^{-10}	
Ширина забороненої зони, E_g (eV)	$1.65 - 5.35 \times 10^{-4}$ Т	[9]
Енергетичний еквівалент матричного елемента, E_p (eV)	21	[10]
Густина, ρ_0 (кг/м ³)	5.75×10^3	[11]
Спін-орбітальне розщеплення, eV	0.92	[12]
Оптичний потенціал деформації, E_{NPO} (eV)	22	[13]
Частота поперечних оптичних фононів, ω_{TO} (рад/с)	2.63×10^{13}	[14, 15]
Решіткова діелектрична стала, ϵ_l	3.1	[14, 15]
Високочастотна діелектрична стала, ϵ_{∞}	7.28	[14, 15]
Акустичний потенціал деформації, E_{AC} (eV)	1.85	[16]
Пружні константи, Н/м ²	$C_{11} = 6.32 \times 10^{10}$	
П'єзоелектрична стала, e_{14} (Кл/м ²)	$C_t = 1.538 \times 10^{10}$	[17, 18]
	$0.03457 - 1.39 \times 10^{-5}$ Т	[19, 20]

Слід зазначити, що сильна степенева залежність параметрів $\gamma_{PO}, \gamma_{PZ}, \gamma_{II}$ різко обмежує можливості вибору їх чисельного значення.

Параметри напівпровідника, які використовувалися при розрахунках, представлені в таблиці 1.

Обчислення компонентів тензора провідності проводилося на основі формалізму точного розв'язку стаціонарного рівняння Больцмана [8]. Використовуючи цей формалізм можна отримати додатковий підгоночний параметр $\gamma_{SS} N_{CD}$ (було покладено $\gamma_{SS} = 1$) для СД-механізму розсіяння.

II. Порівняння теорії та експерименту

Порівняння теоретичних температурних залежностей рухливості електронів проводилося з експериментальними даними, представленими в роботі [3] для двох зразків телуриду кадмію, легованих хлором до концентрації 5×10^{16} (зразок А)

Таблиця 2
Параметри γ для різних механізмів розсіяння

Зразок	γ_{PO}	γ_{PZ}	γ_{II}	$\gamma_{SS} N_{CD} \times 10^{-16} \text{ cm}^{-3}$
А	0,67	0,47	1,0	7,5
Б	0,60	0,40	1,0	10,5

та $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ (зразок Б) відповідно. Рівень Фермі визначався з рівняння електронейтральності $n = 1/eR$, де R – експериментальне значення коефіцієнта Холла.

Теоретичні криві $\mu(T)$ для CdTe представлені на рис. 1 а, б. Суцільні лінії представляють криві, розраховані на основі близькодійючих моделей в рамках точного розв'язку рівняння Больцмана. В таблиці 2 представлені отримані значення параметрів розсіяння γ для різних механізмів розсіяння. Штриховими лініями представлені криві, розраховані в наближенні часу релаксації. Відзначимо, що при розрахунках цих кривих використовувалися однакові

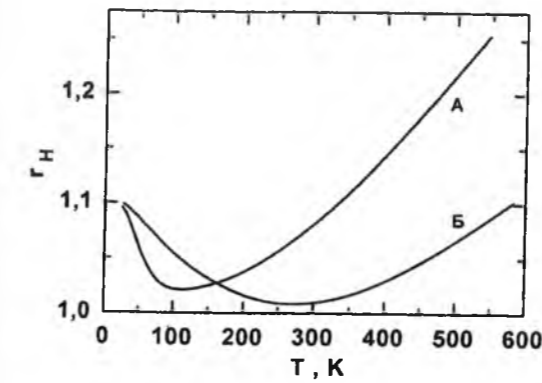


Рис. 3. Температурна залежність фактору Холла електронів в CdTe, легованому Cl.

механізми розсіяння носіїв заряду. Видно, що у всьому розглянутому інтервалі температур близькодійючі моделі розсіяння дають достатньо добре узгодження теорії та експерименту, тоді як наближення часу релаксації дає відхилення теорії від експерименту в 2 ÷ 5 разів. Це свідчить про те, що близькодійючі моделі більш адекватно описують процеси розсіяння електронів в телуриді кадмію у порівнянні з наближенням часу релаксації.

Для оцінки ролі різних механізмів розсіяння на рис. 2 а, б точковими лініями представлені відповідні залежності. Видно, що за низьких температур ($T < 100\text{K}$) основним механізмом розсіяння є розсіяння електронів на потенціалі статичної деформації (крива 7). За більш високих температур ($T > 100\text{K}$) домінуючим стає розсіяння на полярних

оптичних фононах (крива 7). Решта механізмів розсіяння – таких як розсіяння на неполярних оптичних фононах, розсіяння на п'єзооптичних та п'єзоакустичних фононах, акустичних фононах та іонізованих домішках – дають знехтувано малий внесок.

На основі отриманих параметрів розсіяння була розрахована температурна залежність Холл-фактору електронів, яка представлена на рис. 3. Видно, що мінімуми на цих кривих відповідають переходу від одного механізму розсіяння за низьких температур (СД – розсіяння) до іншого механізму за високих температур (ПО – розсіяння). Цей перехід спостерігається при тим вищій температурі, чим більша концентрація центрів статичної деформації.

Висновок

На основі принципу близькодії розглянуто процеси розсіяння електронів на різного типу дефектах ґратки в кристалах CdTe, легованому Cl. Встановлено достатньо добру узгодженість теорії та експериментальних даних у дослідженому інтервалі температур.

Малик О.П. – кандидат фізико-математичних наук, доцент.
Ільчук Г.А. – доктор фізико-математичних наук, професор.
Родич В.М. – інженер I-категорії.

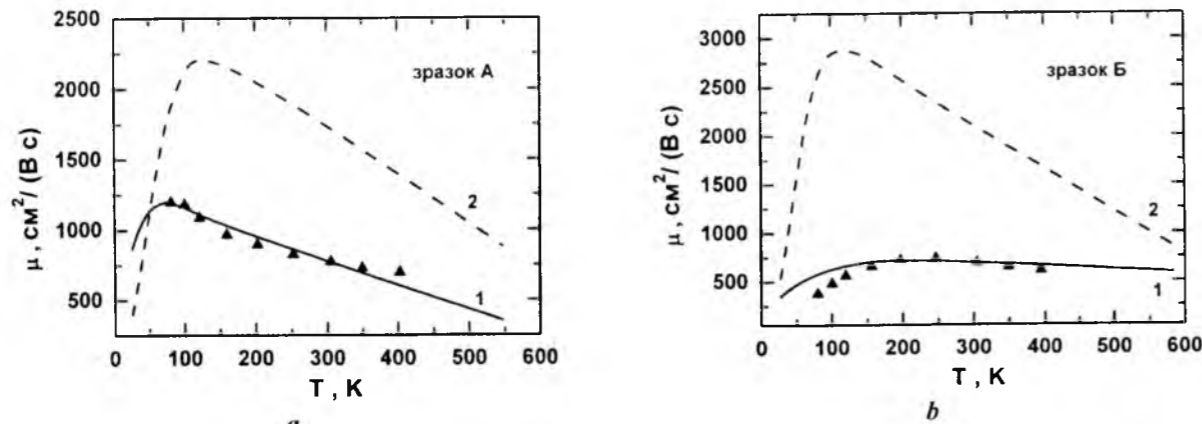


Рис. 1. Температурні залежності рухливості електронів в CdTe, легованому Cl. 1 – близькодійючі моделі розсіяння; 2 – наближення часу релаксації.

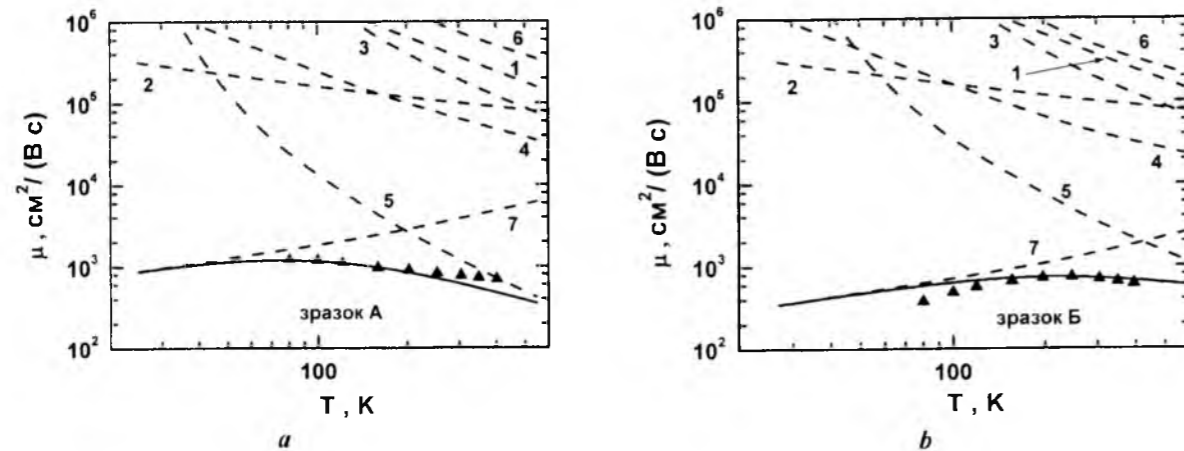


Рис. 2. Внесок різних механізмів розсіяння в рухливість електронів в CdTe, легованому Cl. Суцільна крива – змішаний механізм розсіяння, 1,2,3,4,5,6,7 – АК, ІД, НПО, ПАК, ПО, ПОП, СД механізми розсіяння відповідно.

- [1] Д.В. Корбутяк, С.В. Мельничук, Є.В. Корбут, М.М. Борисюк, Телурид кадмію: домішково-дефектні стани та детекторні властивості (Іван Федоров, Київ, 2000).
- [2] С.І. Будзуляк, О.П. Лоцько, Н.Д. Вахняк, С.М. Калитчук, Д.В. Корбутяк, Фізика і хімія твердого тіла 13(2), 351 (2012).
- [3] Н.В. Агринская, М.В. Алексеенко, О.А. Матвеев, ФТП.15, 1029 (1981).
- [4] О.П. Malyk, Mater. Sci. & Engineering B. 129, 161 (2006).
- [5] О.П. Malyk, Phys. Stat. Solidi C. 6, S86 (2009).
- [6] О.П. Malyk, Diamond Relat. Mater. 23, 23 (2012).
- [7] О.П. Malyk, Can. J. Phys. doi: 10.1139/cjp-2013 (2014).
- [8] О.П. Malyk, WSEAS Trans. Math. 3, 354 (2004).
- [9] G.L. Hansen, J.L. Schmit, T.N. Casselman, J. Appl. Phys. 53(10), 7099 (1982).
- [10] R. Dornhaus, G. Nimtz, Springer Tracts Mod. Phys. 166 (1983).
- [11] EMIS Datareviews Series No 3 : [J. Brice, P. Capper].- London: INSPEC, (1987).
- [12] G.G. Wepfer, T.C. Collins, R.N. Euwema, Phys. Rev. B. 4(4), 1296 (1971).
- [13] W. Pötz, P. Vogl, Phys. Rev.B. 24(4), 2025 (1981).
- [14] J. Baars, F. Sorger, Solid State Comm. 10(9), 875 (1972).
- [15] M. Grynberg, R. Le-Toullec, M. Balkanski, Phys. Rev. B. 9(2), 517 (1974).
- [16] G. Weill, C. Verie, C. R. Acad. Sci. 263(6), 463 (1966).
- [17] Ю.Х. Великов, А.П. Русаков, ФТТ. 13(4), 1157 (1971).
- [18] D.L. Rode, J.D. Wiley, Phys. Stat. Sol.(b). 56(2), 699 (1973).
- [19] Landolt- Bornstein Numerical Data and Functional Relationship in Science and Technology. (New Series). V. III/11. – Berlin: Springer Verlag, (1984).
- [20] D. Berlincourt, H. Jaffe, L.R. Shiozawa, Phys. Rev. 129(3), 1009 (1963).

О.Р. Malyk¹, Н.А. П'чук², V.M. Rodych²**The Local Electron Interaction with the Defect Potential in CdTe:Cl Crystals**¹Lviv Polytechnic National University, Semiconductor Electronics Department, 1 St. Yura square, 79013, Lviv, Ukraine²Lviv Polytechnic National University, Physics Department, 12 Stepan Bandera Str., 79013, Lviv, Ukraine

The processes of the electron scattering on the short-range potential caused by interaction with polar and nonpolar optical phonons, piezoelectric and acoustic phonons, static strain, ionized impurities in Cl-doped CdTe samples with impurity concentration $\sim 5 \times 10^{16} + 5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ are considered. The temperature dependences of the electron mobility and Hall factor in temperature range $25 + 590 \text{ K}$ are calculated.

Keywords: transport phenomena, charge carrier scattering, cadmium tellurium.

PACS 77.22.CH, 77.65.BN, 77.84.FA, 77.80.-E

ISSN 1729-4428

І.Р. Зачек¹, Р.Р. Левицький², О.Б. Біленька¹**Поздовжні діелектричні, п'єзоелектричні, пружні та теплові властивості сегнетоелектрика CsH₂AsO₄**¹Національний університет "Львівська політехніка", вул. С. Бандери 12, 79013, Львів, Україна²Інститут фізики конденсованих систем НАН України, вул. Свенціцького, 1, Львів, 79011, Україна

У рамках модифікованої моделі протонного впорядкування сегнетоелектрика CsH₂AsO₄ з врахуванням лінійного за деформацією ϵ_6 внеску в енергію протонної системи, але без врахування тунелювання в наближенні чотиричастинкового кластера отримано відповідні термодинамічні потенціали. Використовуючи відповідні рівняння стану, розраховано спонтанну поляризацію, поздовжню діелектричну проникність механічно затиснутого і механічно вільного кристалів, їх п'єзоелектричні характеристики, пружні сталі та молярну теплосмність. При належному виборі мікропараметрів отримано добрий кількісний опис наявних експериментальних даних для CsH₂AsO₄.

Ключові слова: сегнетоелектрики, кластерне наближення, діелектрична проникність, п'єзомодулі, пружна стала.

Стаття поступила до редакції 23.06.2014 ; прийнята до друку 15.09.2014.

Вступ

Сегнетоелектрик CsH₂AsO₄ належить до кристалів типу MH₂XO₄ (M = K, Rb; X = P, As), які кристалізуються у параелектричній фазі в класі 4-м тетрагональної сингонії (просторова група $I\bar{4}2d$ з нецентросиметричною точковою групою D_{2d}) і тому вони володіють п'єзоелектричними властивостями. В цих кристалах при сегнетоелектричному фазовому переході виникає спонтанна деформація $\epsilon_6 = \epsilon_{xy}$, яка приводить до зміни їх симетрії.

В роботі [1] вперше з врахуванням п'єзоелектричного зв'язку при прикладанні електричного поля E₃ і зсувної напруги σ_6 було досліджено фазовий перехід і розраховано термодинамічні і поздовжні статичні діелектричні, п'єзоелектричні та пружні характеристики кристалів типу MH₂XO₄. Описано вплив ізотопного заміщення на фізичні характеристики цих кристалів.

З цієї точки зору цікавим є теоретичний опис наявних експериментально отриманих характеристик і кристалу CsH₂AsO₄.

У цій роботі в рамках модифікованої моделі з врахуванням лінійного за деформацією ϵ_6 внеску в енергію протонної системи, але без врахування тунелювання протонів на водневих зв'язках у наближенні чотиричастинкового кластера будуть

розраховані термодинамічні і поздовжні п'єзоелектричні, пружні та діелектричні характеристики сегнетоелектрика CsH₂AsO₄. Буде проведено на основі отриманих теоретичних результатів аналіз наявних для цих сполук експериментальних даних.

I. Гамільтоніан кристалу

Будемо розглядати систему протонів, які рухаються на O-H...O зв'язках у сегнетоелектрику CsH₂AsO₄ у системі координат (x, y, z), яку також позначатимемо індексно (1, 2, 3). Ця система координат збігається з тетрагональною кристалографічною системою координат (a, b, c). Примітивна комірка ґратки Браве цих кристалів складається з двох тетраєдрів AsO₄ разом із чотирма водневими зв'язками, що відносяться до одного з них (тетраєдра типу "А"); водневі зв'язки, які підходять до другого тетраєдра (типу "В") належать чотирьом найближчим структурним елементам, які його оточують.

Запишемо повний модельний гамільтоніан протонної системи з врахуванням короткосяжних і далекосяжних взаємодій між протонами при прикладанні до кристалу механічної напруги $\sigma_6 = \sigma_{xy}$ та зовнішнього електричного

поля E_3 , яке напрямлене вздовж кристалографічної осі c . В результаті гамільтоніан моделі складається з енергії його

протонної підсистеми та енергії підсистеми важких іонів, що формує двомінімумні потенціали, в яких рухаються протони [1]:

$$\hat{H} = N\nu \left(\frac{1}{2} c_{66}^0 \epsilon_6^2 - e_{36}^0 E_3 \epsilon_6 - \frac{1}{2} \chi_{33}^0 E_3^2 \right) + \frac{1}{2} \sum_{\substack{q, q' \\ \text{ff}'}} J_{\text{ff}'(qq')} \frac{\langle \sigma_{qf} \rangle \langle \sigma_{q'f'} \rangle}{2} +$$

$$+ \sum_q \left\{ \left(\frac{\delta_{s6}}{8} \epsilon_6 + \frac{\delta_{16}}{4} \epsilon_6 \right) (\sigma_{q1} + \sigma_{q2} + \sigma_{q3} + \sigma_{q4}) + \left(\frac{\delta_{s6}}{8} \epsilon_6 - \frac{\delta_{16}}{4} \epsilon_6 \right) (\sigma_{q1} \sigma_{q2} \sigma_{q3} + \sigma_{q1} \sigma_{q2} \sigma_{q4} + \right.$$

$$\sigma_{q1} \sigma_{q3} \sigma_{q4} + \sigma_{q2} \sigma_{q3} \sigma_{q4}) + \frac{1}{4} (V_s + \delta_{a6} \epsilon_6) (\sigma_{q1} \sigma_{q2} + \sigma_{q3} \sigma_{q4}) + \frac{1}{4} (V_s - \delta_{a6} \epsilon_6) (\sigma_{q2} \sigma_{q3} + \sigma_{q4} \sigma_{q1}) +$$

$$\left. + \frac{1}{4} U_s (\sigma_{q1} \sigma_{q3} + \sigma_{q2} \sigma_{q4}) + \frac{1}{16} \Phi_s \sigma_{q1} \sigma_{q2} \sigma_{q3} \sigma_{q4} \right\} - \sum_{\text{qf}} [2\mu F(6) + \mu_{f3} E_3] \frac{\sigma_{\text{qf}}}{2}, \quad (2.1)$$

де N - загальна кількість примітивних комірок, ν - об'єм примітивної комірки. В перших трьох доданках c_{66}^0 - затравна пружна стала, e_{36}^0 - затравний коефіцієнт п'єзоелектричної напруги, χ_{33}^0 - затравна діелектрична сприйнятливість.

Доданки $\sum_{\substack{q, q' \\ \text{ff}'}} J_{\text{ff}'(qq')} \frac{\langle \sigma_{qf} \rangle \langle \sigma_{q'f'} \rangle}{2}$ виникають внаслідок застосування наближення молекулярного поля до далекодії.

В гамільтоніані (2.1) п'ятий - десятый доданки описують короткосяжні конфігураційні взаємодії протонів поблизу тетраєдрів типу "А" і типу "В"; σ_{qf} - оператор z -компоненти псевдоспіна, який описує стан протона, що перебуває в q -ій комірці на f -ому зв'язку ($\sigma_{qf} = \pm 1$); Тут

$$V_s = -\frac{1}{2} w_1, \quad U_s = \frac{1}{2} w_1 - \epsilon, \quad \Phi_s = 4\epsilon - 8w + 2w_1,$$

де ϵ , w , w_1 - конфігураційні енергії розширеної моделі Слетера-Такагі. $F(6)$ - внутрішнє поле, що включає в себе ефективну далекосяжну взаємодію між протонами, яка врахована в наближенні молекулярного поля, разом з непрямою взаємодією дейтронів (протонів) через коливання ґратки, так і додаткове внутрішнє поле, яке зв'язане з деформацією ϵ_6 :

$$2\mu F(6) = 2\nu_{\text{ff}} \eta_s^{(1)z} - 2\psi_6 \epsilon_6,$$

де ψ_6 - параметр деформаційного молекулярного поля;

$\eta_s^{(1)z} = \langle \sigma_{q1} \rangle = \langle \sigma_{q2} \rangle = \langle \sigma_{q3} \rangle = \langle \sigma_{q4} \rangle$ - параметр протонного впорядкування;

$\nu_c = \frac{1}{4} [J_{11}(0) + 2J_{12}(0) + J_{13}(0)]$ - власне значення матриці $J_{\text{ff}'(qq')}$, яка є фур'є-образом

матриці далекосяжної взаємодії між протонами. Останній доданок у (2.1) ефективно описує взаємодію протонів із зовнішнім електричним полем E_3 . Тут μ_{f3} -- ефективний дипольний момент f -го водневого зв'язку, причому

$$\mu_{13} = \mu_{23} = \mu_{33} = \mu_{43} = \mu_3 = \frac{1}{2} \mu_{3s} + \mu_3^{(d)},$$

де μ_{3s} - дипольний момент верхніх/нижніх конфігурацій протонів, а $\mu_3^{(d)}$ - проекція дипольного моменту протонного зв'язку на вісь z .

Враховуючи специфіку кристалічної структури сегнетоелектриків типу CsH_2AsO_4 для розрахунку термодинамічного потенціалу використаємо наближення чотиричастинкового кластера за короткосяжними взаємодіями. При цьому далекосяжні взаємодії враховуються у наближенні молекулярного поля. У кластерному наближенні термодинамічний потенціал сегнетоелектриків типу CsH_2AsO_4 має такий вигляд:

$$G_s^z = N \left(\frac{1}{2} c_{66}^0 \epsilon_6^2 - e_{36}^0 E_3 \epsilon_6 - \frac{1}{2} \chi_{33}^0 E_3^2 \right) + 2N\nu_c [\eta_s^{(1)z}]^2 + \frac{1}{2\beta} \sum_{f=1}^4 \ln Z_{\text{fs}}^{(1)} - \frac{1}{\beta} \ln Z_{6s}^{(4)} - N\nu \sigma_6 \epsilon_6, \quad (2.2)$$

де $Z_{\text{fs}}^{(1)} = \text{Spe}^{-\beta \hat{H}_{\text{qfs}}^{(1)}}$, $Z_{6s}^{(4)} = \text{Spe}^{-\beta \hat{H}_{\text{qs}}^{(4)}}$ - одночастинкова і чотиричастинкова статистичні суми, а $\hat{H}_{\text{qfs}}^{(1)}$, $\hat{H}_{\text{qs}}^{(4)}$ - одночастинковий та чотиричастинковий гамільтоніани протонів, відповідно.

II. Поздовжні статичні діелектричні і п'єзоелектричні характеристики

Розрахувавши власні значення чотиричастинкового та одночастинкового гамільтоніанів, отримуємо термодинамічний потенціал (2.2) в розрахунку на одну примітивну комірку у наступному вигляді:

$$g_s^z = \frac{\nu}{2} c_{66}^0 \epsilon_6^2 - \nu e_{36}^0 E_3 \epsilon_6 - \frac{\nu}{2} \chi_{33}^0 E_3^2 + \frac{2}{\beta} \ln 2 + 2\nu_c [\eta_s^{(1)z}]^2 - \frac{2}{\beta} \ln [1 - (\eta_s^{(1)z})^2] - \frac{2}{\beta} \ln D_{s3} - \nu \sigma_6 \epsilon_6 \quad (3.1)$$

де

$$\eta_s^{(1)z} = \frac{m_s}{D_{s3}} = \frac{(2z_{s3} + \beta \delta_{s6} \epsilon_6) + 2b(z_{s3} - \beta \delta_{16} \epsilon_6)}{(2z_{s3} + \beta \delta_{s6} \epsilon_6) + 4b(z_{s3} - \beta \delta_{16} \epsilon_6) + 2a\beta \delta_{a6} \epsilon_6 + d},$$

$$z_{s3} = \frac{1}{2} \ln \frac{1 + \eta_s^{(1)z}}{1 - \eta_s^{(1)z}} + \beta \nu_c \eta_s^{(1)z} - \beta \psi_6 \epsilon_6 + \frac{\beta \mu_3}{2} E_3, \quad a = e^{-\beta \epsilon}, \quad b = e^{-\beta w}, \quad d = e^{-\beta w_1}.$$

Тепер перейдемо до розрахунку діелектричних і п'єзоелектричних характеристик сегнетоелектриків типу KD_2PO_4 .

Використовуючи пружне і діелектричне рівняння стану, із термодинамічного потенціалу (3.1) отримуємо систему рівнянь для деформації ϵ_6 та поляризації P_3 . З цих рівнянь стандартним чином знаходимо:

ізотермічну діелектричну сприйнятливість затиснутого кристалу ($\epsilon_6 = \text{const}$):

$$\chi_{33}^T = \chi_{33}^0 + \frac{\mu^2}{\nu} \beta \frac{2\kappa_6}{D_s - 2\kappa_6 \eta} \quad (3.2)$$

де $\kappa_6 = (2z_s + \beta \delta_{s6} \epsilon_6) + b(z_s - \beta \delta_{16} \epsilon_6) - \eta^{(1)z} m_s$, $\eta^{(1)z} = \frac{1}{1 - (\eta_s^{(1)z})^2} + \beta \nu_c$; ізотермічну пружну сталу при сталому полю:

$$c_{66}^{TE} = c_{66}^0 + \frac{8\psi_6}{\nu} \frac{\beta(-\psi_6 \kappa_6^c + f_6)}{D_s - 2\phi_6 \eta \kappa_6} - \frac{4\beta \phi_6^2 f_6^2}{\nu D_s (D_s - 2\phi_6 \eta \kappa_6)} - \frac{2\beta}{\nu D_s} [\delta_{s6}^2 (2z_s + \beta \delta_{s6} \epsilon_6) + \delta_{a6}^2 2a\beta \delta_{a6} \epsilon_6 +$$

$$+ \delta_{16}^2 4b(z_s - \beta \delta_{16} \epsilon_6)] + \frac{2\beta}{\nu D_s^2} (-\delta_{s6} M_{s6} + \delta_{a6} M_{a6} + \delta_{16} M_{16})^2 \quad (3.3)$$

$$\text{ізотермічний коефіцієнт п'єзоелектричної напруги: } e_{36}^T = e_{36}^0 + \frac{2\mu_3}{\nu} \frac{\beta \theta_6}{D_s - 2\phi_6 \eta \kappa_6}, \quad (3.4)$$

$$\text{де } \theta_6 = -2\kappa_6 \psi_6 + f_6, \quad f_6 = \delta_{s6} (2z_s + \beta \delta_{s6} \epsilon_6) - 2b\delta_{16} (z_s - \beta \delta_{16} \epsilon_6) + \eta_s^{(1)z} (-\delta_{s6} M_{s6} + \delta_{a6} M_{a6} + \delta_{16} M_{16}).$$

Інші ізотермічні діелектричні, п'єзоелектричні та пружні характеристики можна виразити через уже знайдені величини за допомогою загальновідомих співвідношень:

а) ізотермічна діелектрична сприйнятливість вільного кристалу ($\sigma_6 = \text{const}$):

$$\chi_{33}^T = \chi_{33}^E + e_{36}^T d_{36}^T, \quad (3.5)$$

б) ізотермічний коефіцієнт п'єзоелектричної деформації

$$d_{36}^T = \frac{e_{36}^T}{c_{66}^E}, \quad (3.6)$$

Молярну теплоємність дейтронної підсистеми CsH₂AsO₄ при постійній напрузі обчислимо безпосередньо диференціюючи ентропію:

$$\Delta C_6^\sigma = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_\sigma = \left(\frac{\partial S_6}{\partial T} \right)_{P_3, \epsilon_6} + \left(\frac{\partial S_6}{\partial P_3} \right)_{\epsilon_6, T} \left(\frac{\partial P_3}{\partial T} \right)_{\sigma, E_3} + \left(\frac{\partial S_6}{\partial \epsilon_6} \right)_{P_3, T} \left(\frac{\partial \epsilon_6}{\partial T} \right)_\sigma, \quad (3.7)$$

III. Порівняння результатів числових розрахунків з експериментальними даними. Обговорення отриманих результатів

Перейдемо тепер до аналізу результатів числових розрахунків поздовжніх діелектричних, теплових, п'єзоелектричних та пружних характеристик кристалу CsH₂AsO₄ і порівняємо їх з відповідними експериментальними даними для цього кристалу. Відзначимо, що розвинена в попередніх розділах теорія, строго кажучи, справедлива для кристалів типу CsD₂AsO₄. У цього типу кристалах, слідуючи [2, 3], має місце ефект подавлення тунелювання короткосяжними взаємодіями. У зв'язку з цим ефектами тунелювання протонів на водневих зв'язках будемо нехтувати.

Для кількісної оцінки температурних і частотних залежностей відповідних фізичних характеристик кристалу CsH₂AsO₄, отриманих в рамках запропонованої теорії, необхідно задати значення таких параметрів: енергій протонних

конфігурацій ϵ, w, w_1 ; параметра далекоюсяжної взаємодії ν_c ; ефективного дипольного моменту μ_3 ; деформаційних потенціалів $\psi_6, \delta_{s6}, \delta_{a6}, \delta_{l6}$; затравної діелектричної сприйнятливості χ_{33}^{E0} ; затравної пружної сталості c_{66}^{E0} ; затравного коефіцієнта п'єзоелектричної напруги e_{36}^0 .

Енергія w_1 , яка відповідає двом протонним конфігураціям - чотири біля кисневого тетраедра і жодного протона є значно більшою за енергії ϵ і w . І тому ми приймаємо $w_1 = \infty$.

Для визначення перерахованих нижче оптимальних мікропараметрів використаємо температурні залежності фізичних характеристик CsH₂AsO₄, які отримані експериментально.

Для вибору оптимальних мікропараметрів ϵ, w, ν_c , та деформаційних параметрів $\psi_6, \delta_{s6}, \delta_{a6}$ і δ_{l6} було проведено ґрунтовне дослідження залежності від них температурного ходу $P_s(T), \Delta C_p, \epsilon_{33}^E(0, T), \epsilon_{33}^\sigma(0, T), d_{36}, e_{36}$ та c_{66}^E . В результаті було отримано такий набір параметрів $\epsilon, w, \nu_c, \psi_6, \delta_{s6}, \delta_{a6}$ і δ_{l6} , при якому розрахована на основі потенціалу g_s^z температура $T_c = 146,8$ К, а температурні залежності розрахованих $P_s(T), \Delta C_p, \epsilon_{33}^E(0, T), \epsilon_{33}^\sigma(0, T), d_{36}, e_{36}$, і c_{66}^E співпадають з відповідними експериментальними даними.

Значення ефективного дипольного моменту μ_{3-} у сегнетоелектричній фазі визначається шляхом узгодження теорії з експериментом для поляризації насичення. В парафазі μ_{3+}

Таблиця 1

Набори оптимальних модельних параметрів для кристалу CsH₂AsO₄

T_c	T_0	$\frac{\epsilon}{k_B}$	$\frac{w}{k_B}$	$\frac{\nu_c}{k_B}$	$\mu_{3-}, 10^{-18}$	$\mu_{3+}, 10^{-18}$	χ_{33}^0
(К)	(К)	(К)	(К)	(К)	(esu · cm)	(esu · cm)	
146,8	146,15	41,5	430	27,19	1,52	2,05	0,73

$\frac{\psi_6}{k_B}$	$\frac{\delta_{s6}}{k_B}$	$\frac{\delta_{a6}}{k_B}$	$\frac{\delta_{l6}}{k_B}$	$c_{66}^0 \cdot 10^{-10}$	e_{36}^0
(К)	(К)	(К)	(К)	(dyn/cm ²)	(esu/cm ²)
280,00	112,00	-500,00	-400,00	2,30	2000,00

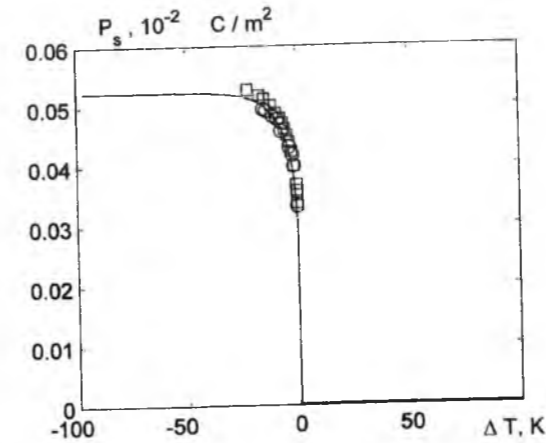


Рис. 2. Температурна залежність спонтанної поляризації кристалу CsH₂AsO₄. ○ [4, 5], □ [6] - експериментальні дані, лінія - теоретичний результат.

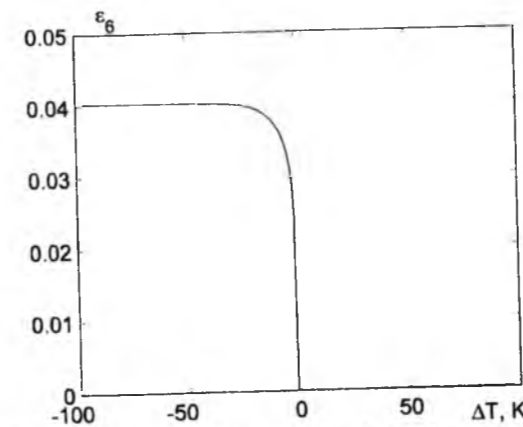


Рис. 3. Температурна залежність спонтанної деформації ϵ_6 кристалу CsH₂AsO₄.

визначаємо шляхом узгодження теорії з експериментом для $\epsilon_{33}^E(T)$.

Затравні величини визначають температурну поведінку відповідних характеристик кристалів, які досліджуються, далеко від температури фазового переходу T_c .

Отримані таким чином оптимальні набори параметрів наведені у табл. 1.

Тепер зупинимось на отриманих результатах.

На рис. 2 разом із наявними експериментальними даними наведено результати розрахунку $P_s(T)$ для кристалу CsH₂AsO₄.

Запропонована теорія добре кількісно описує отримані експериментально температурні залежності спонтанної поляризації кристалу CsH₂AsO₄. Зміна поляризації P_{sc} при $T = T_c$ CsH₂AsO₄ дорівнює $3,32 \cdot 10^{-2}$ Кл/м², що

узгоджується з даними роботи [4,5]. У випадку KN₂AsO₄ ця величина зростає до $4,42 \cdot 10^{-2}$ Кл/м² [5], а для кристалів KN₂PO₄ та RbH₂PO₄ зменшується до $1,80 \cdot 10^{-2}$ Кл/м² і $1,70 \cdot 10^{-2}$ Кл/м² [5], відповідно.

На рис. 3 представлено розраховану температурну залежність спонтанної деформації ϵ_6 кристалу CsH₂AsO₄. Температурний хід ϵ_6

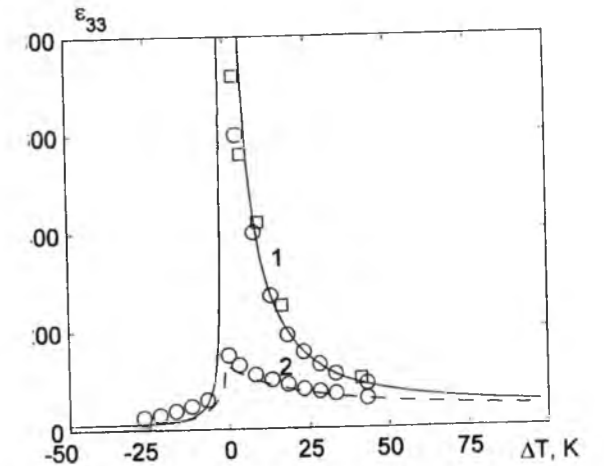


Рис. 4. Температурна залежність статичних діелектричних проникностей вільного (ϵ_{33}^σ) (1) і затиснутого (ϵ_{33}^E) (2) кристалу CsH₂AsO₄. Лінії - теоретичні результати, точки - дані експериментів [7] - ○ та [6] - □.

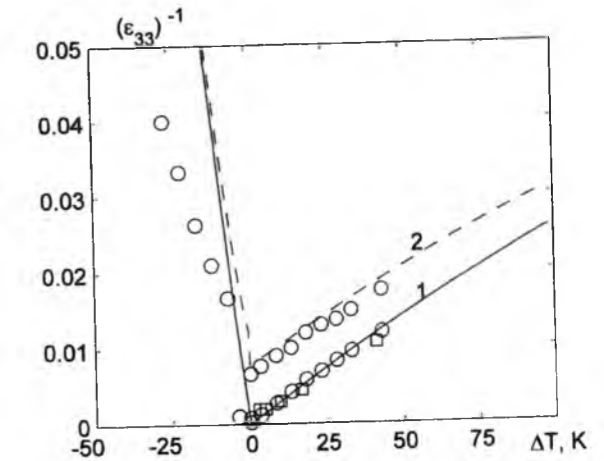


Рис. 5. Температурна залежність обернених статичних діелектричних проникностей вільного (ϵ_{33}^σ)⁻¹ (1) і затиснутого (ϵ_{33}^E)⁻¹ (2) кристалу CsH₂AsO₄. Лінії -- теоретичні результати, точки - дані експериментів [7] - ○ та [6] - □.

якісно повторює хід спонтанної поляризації $P_s(T)$. Максимальне значення деформації ϵ_6 кристалу CsH_2AsO_4 виявляється найменшим порівняно з даною величиною інших кристалів

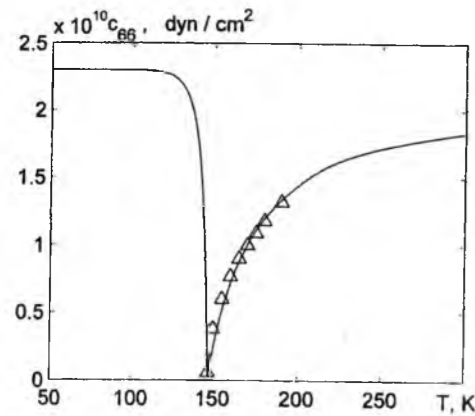


Рис. 6. Температурна залежність пружної сталої c_{66}^E кристалу CsH_2AsO_4 . Лінія – теоретичний результат, Δ - дані експерименту [11].

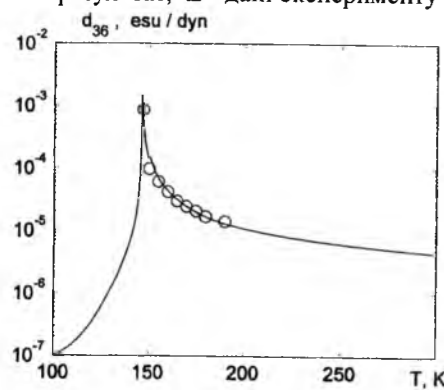


Рис. 7. Температурна залежність коефіцієнта п'єзоелектричної деформації d_{36} кристалу CsH_2AsO_4 . Лінія -- теоретичний результат, \circ - дані експерименту [7].

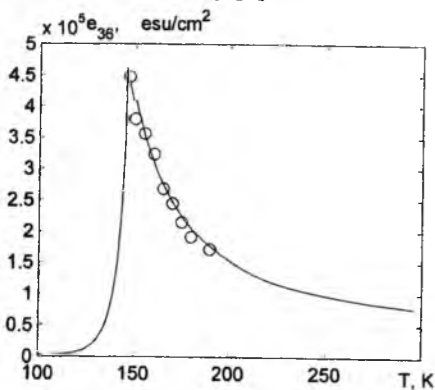


Рис. 8. Температурна залежність коефіцієнта п'єзоелектричної напруги e_{36} кристалу CsH_2AsO_4 . Лінія -- теоретичний результат, \circ - дані експерименту [7].

типу KH_2PO_4 [1].

Результати розрахунку температурних залежностей ізотермічних прямих та обернених статичних діелектричних проникностей вільного $\epsilon_{33}^\sigma(0, T)$ і затиснутого $\epsilon_{33}^\epsilon(0, T)$ кристалу CsH_2AsO_4 разом з експериментальними даними робіт [6] і [7] наведені на рис.4 і 5, відповідно. Відзначимо, що в [7] наведено температурну залежність проникності при частоті 10^4 Гц і яку ми вважаємо проникністю механічно вільного кристалу. А проникність, виміряна на частотах $10^8 - 10^9$ Гц, тобто більших від частоти п'єзоелектричного резонансу - проникністю механічно затиснутого кристалу [8].

Вище точки переходу T_c при $\Delta T = T - T_c < 50^\circ$ для температурної залежності діелектричної проникності механічно вільного кристалу виконується закон Кюрі--Вейса [8]:

$$\epsilon_{33}^\sigma(0) \approx \epsilon^{(0)} + \frac{C_{CW}}{T - T_0} \quad (C_{CW} - \text{стала Кюрі-Вейса, } T_0 - \text{температура Кюрі-Вейса}).$$

Отримане значення $C_{CW}^{теор} = 3200$ К, що узгоджується з даними робіт [6] і [9]. Дещо інші значення сталої Кюрі--Вейса наведені в [5] - 2933 К, а в [10] - 3300 К. Діелектрична проникність $\epsilon_{33}^\epsilon(0, T)$ затиснутого кристалу також описується законом Кюрі--Вейса, причому стала C_{CW} у межах похибок вимірювань має таку ж величину, як і для вільного кристалу, що свідчить про те, що різниця обернених проникностей затиснутого і вільного кристалів фактично не залежить від температури [8].

Порівняно з іншими кристалами типу KH_2PO_4 [1], велика різниця між проникностями $\epsilon_{33}^\sigma(0, T)$ і $\epsilon_{33}^\epsilon(0, T)$ свідчить про значно більший в CsH_2AsO_4 , ніж в інших кристалах, коефіцієнт п'єзоелектричного зв'язку.

Отримана температура Кюрі-Вейса затиснутого кристалу CsH_2AsO_4 на 20K менша, ніж у вільного. В KH_2PO_4 ця різниця рівна 4K [8].

Температурна залежність ізотермічної пружної сталої c_{66}^{TE} , яка розрахована на основі мікротеорії, кристалу CsH_2AsO_4 добре кількісно узгоджуються з даними експерименту (рис.6). При температурі фазового переходу пружна стала c_{66}^{TE} прямує до нуля. У парафазі із ростом температури T значення c_{66}^{TE} зростає значно повільніше ніж у сегнетофазі. Максимальне значення пружної сталої c_{66}^{TE} кристалу CsH_2AsO_4

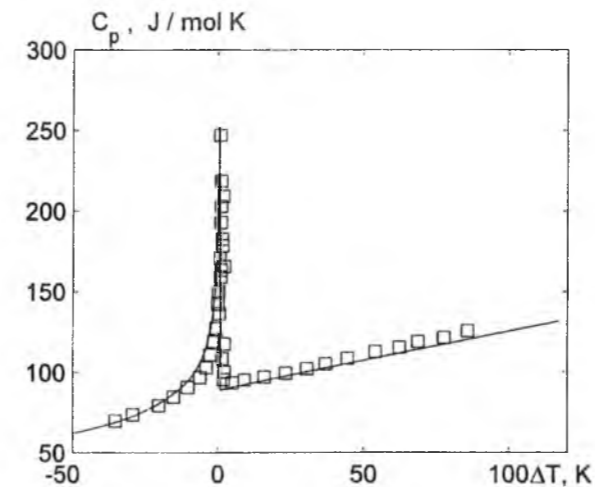


Рис. 9. Температурна залежність молярної теплоємності кристалу CsH_2AsO_4 . Лінія – теоретичний результат, \square - дані експерименту [6].

виявляється найменшим порівняно з даною величиною інших кристалів типу KH_2PO_4 [1], в яких в параелектричній фазі пружні сталі порядку $(6 - 7) \cdot 10^{10}$ дин/см².

Для отримання даних для d_{36} і e_{36} , які будемо вважати експериментальними, використаємо термодинамічні співвідношення, що зв'язують ці величини із знайденими експериментально, а саме:

$$d_{36} = \sqrt{\frac{\epsilon_{33}^\sigma - \epsilon_{33}^\epsilon}{4\pi c_{66}^E}}, \quad e_{36} = \sqrt{c_{66}^E \frac{\epsilon_{33}^\sigma - \epsilon_{33}^\epsilon}{4\pi}}.$$

На рис. 7 і 8 разом з експериментальними даними представлено розраховані температурні залежності коефіцієнтів п'єзоелектричної деформації d_{36} і коефіцієнтів п'єзоелектричної напруги e_{36} кристалу CsH_2AsO_4 , відповідно.

Отримано добрий кількісний опис на основі

розвинутої теорії експериментальних даних для d_{36} і e_{36} . При $T \rightarrow T_c$ значення коефіцієнтів d_{36} і e_{36} зростають. У сегнетофазі розраховані на основі мікротеорії значення коефіцієнтів d_{36} і e_{36} характеризуються різким зменшенням, значно швидшим, ніж у параелектричній фазі.

Запропонована нами теорія добре кількісно описує, як видно з рис.9, температурну залежність молярної теплоємності C_p при сталому тиску кристалу CsH_2AsO_4 , наведеної в роботі [

IV. Заключні зауваження

У даній статті на основі модифікованої моделі протонного впорядкування без врахування тунелювання в наближенні чотиричастинкового кластера розвинена теорія термодинамічних і поздовжніх діелектричних, п'єзоелектричних та пружних властивостей сегнетоелектрика CsH_2AsO_4 . Знайдено оптимальні набори параметрів і затравних характеристик для кристала, що досліджується, які дали можливість описати наявні для нього відповідні експериментальні дані.

Порівняно з іншими кристалами типу KH_2PO_4 , велика різниця між проникностями $\epsilon_{33}^\sigma(0, T)$ і $\epsilon_{33}^\epsilon(0, T)$ свідчить про значно більший в CsH_2AsO_4 , ніж в інших кристалах, коефіцієнт п'єзоелектричного зв'язку.

Зачек І.Р. - доктор фізико-математичних наук, доцент кафедри фізики;
Левицький Р.Р. - доктор фізико-математичних наук, професор, провідний науковий співробітник;
Біленька О.Б. - кандидат фізико-математичних наук, старший викладач кафедри фізики.

- [1] R.R. Levitskii, I.R. Zachek, A.S. Vdovych, A.P. Moina, Журн. фіз. досл. 14(1), 1701 (2010).
- [2] R.R. Levitskii, I.V. Stasyuk, H.A. Korinevsky Ferroelectrics, Vol. 21, 481 (1978).
- [3] H.A. Кориневский, Р.Р. Левицкий, Теорет. и мат. физика 42(3), 416 (1980).
- [4] P. Gilletta, M. Chabin, Phys. Stat. Sol. b. 100, K77 (1980).
- [5] M. Chabin, F. Gilletta, Ferroelectrics 15, 149 (1977).
- [6] Б.А. Струков, А. Баддур, В.И. Зиненко, В.К. Михайлов, В.А. Копчик, ФТТ 15, 2018 (1973).
- [7] Y. Hayashi, K. Deguchi, E. Nakamura, J. Phys. Sos. Japan 57, 3594 (1988).
- [8] В. Кенциг, Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики (ИЛ, Москва, 1960).
- [9] Ю.С. Золототрубов, Б.А. Струков, С.А. Тараскин, Л.Н. Камышева, Извест.АН СССР, сер. физ. 39(4), 782 (1975).
- [10] А.С. Василевская, А.С. Сонин, Физ.твёрдого тела 13(6), 1550 (1971).
- [11] R.J. Pollina, C.W. Garland, Phys. Rev B 12, 362 (1975).

I.R. Zachek¹, R.R. Levitsky², O.B. Bilenska¹**Longitudinal Dielectric, Piezoelectric, Elastic and Thermal Properties of CsH₂AsO₄ Type Ferroelectrics**¹National University "Lvivska Politehnika" 12 S. Bandera Str., 79013, Lviv, Ukraine,²Institute for Condensed Matter Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine, 1 Svientsitskii Str., 79011, Lviv, Ukraine

Within the framework of modified model of proton ordering of CsH₂AsO₄ type ferroelectrics with taking into account linear on strain ϵ_6 contribution into the energy of proton system, but without taking into account tunneling within the four particle cluster approximation corresponding thermodynamic potentials are calculated. Using the corresponding equations of state spontaneous polarization are calculated longitudinal dielectric permittivity of a mechanically clamped and mechanically free crystals, their piezoelectric characteristics, elastic constants and molar capacity. At the proper set of parameters good quantitative description of the available experimental data for the CsH₂AsO₄ type ferroelectrics is obtained.

Key words: ferroelectrics, cluster approximation, dielectric permittivity, piezoelectric modulus, elastic constant.

УДК 539.219.1; 548.53

ISSN 1729-4428

Е.В. Гера¹, О.М. Дуркот¹, В.М. Мар'ян¹, О.А. Михайло², М.М. Поп²,
В.М. Рубіш¹, П.П. Штець¹**Вплив лазерного випромінювання на оптичні характеристики плівок As₄₀S_{60-x}Se_x (0 ≤ x ≤ 15)**¹ Ужгородський науково-технологічний центр матеріалів оптичних носіїв інформації ІПІ НАН України вул. Замкові сходи, 4, Ужгород 88000, center.uzh@gmail.com² Ужгородський національний університет, Україна, пл. Народна, 3, м. Ужгород 88000

Наведені результати досліджень оптичного пропускання тонких плівок As₄₀S_{60-x}Se_x (0 ≤ x ≤ 15) у залежності від товщини плівок, довжини хвилі та потужності лазерного випромінювання, режимів відпаду. Встановлено, що опромінення та відпал плівок призводять до зсуву краю поглинання у довгохвильову область. Визначені значення показника заломлення n та ширини псевдозаборононої зони E_g плівок. Показано, що максимальні зміни оптичних характеристик при лазерному опроміненні відбуваються в плівках As₄₀S₄₈Se₁₂.

Ключові слова: аморфні халькогенідні плівки, край поглинання, фотоіндуковані ефекти, фотоструктурні перетворення.

Стаття поступила до редакції 07.07.2014; прийнята до друку 15.09.2014.

Вступ

Завдяки високій світлочутливості аморфні плівки As₄₀S_{60-x}Se_x широко використовуються в якості неорганічних резистивів для оптичного запису інформації, виготовлення голографічних дифракційних ґраток та дифракційних оптичних елементів різноманітного призначення [1-8]. При цьому слід відмітити, що світлочутливі характеристики плівок залежать від їх хімічного складу, технологічних умов приготування, товщини, умов опромінення і термообробки [1, 5, 6, 9-12]. Шляхом зміни вищеназваних чинників, а також конструктивних форм реалізації можна видозмінювати величини чутливості в широкому діапазоні. Наприклад, дія гостросфокусованого лазерного випромінювання високої інтенсивності обумовлює зростання світлочутливості шарів As₂S₃ на один-два порядки у порівнянні з результатами експонування при низькій інтенсивності опромінення. Чутливість плівок сульфідів і селенідів миш'яку на довжині хвилі 514 нм при дії імпульсного вакуумного ультрафіолету підвищується приблизно на три порядки у порівнянні з величинами, характерними для неперервного опромінення [6].

В системі As₂S₃-As₂Se₃ найбільш вивченими в цьому плані є плівки із значним вмістом селену. Однак, як показали дослідження [13-16], плівки As₄₀S_{60-x}Se_x з x>20 характеризуються термочасовою нестабільністю оптичних параметрів і меншими

значеннями адгезійної міцності.

Дана робота присвячена дослідженню впливу хімічного складу, товщини, лазерного випромінювання та умов термообробки на оптичні характеристики аморфних плівок As₂S₃-As₂Se₃ з малим вмістом селену.

I. Експериментальна частина

Стекля As₄₀S_{60-x}Se_x готувались шляхом синтезу з попередньо одержаних бінарних сполук As₂S₃ та As₂Se₃ у вакуумованих (~1,5-10 Па) кварцових ампулах. Маса наважок складала 10 - 20 г. Сульфід та селенід миш'яку готувались шляхом прямого синтезу з особливо чистих As, S і Se. Температура гомогенізації розплавів As₂S₃ і As₂Se₃ складала 780 і 800 К відповідно. Час гомогенізації розплавів – 48 год. Розплави періодично перемішували. Охолодження розплавів проводилося на повітрі. При таких же умовах одержувались і скла потрібної системи.

Тонкі плівки As₄₀S_{60-x}Se_x одержувались на невідігріваних скляних підкладках шляхом вакуумного випаровування стекол відповідних складів із квазізамкнених ефузійних комірок на удосконаленій вакуумній установці ВУП-5, оснащеної системою контролю товщини. Товщина плівок складала 0,2-2,0 мкм. Сталість товщини шарів у робочій зоні забезпечувалась планетарним

обертанням підкладок.

Засвітка плівок здійснювалася розфокусованим випромінюванням синього ($\lambda = 406$ нм) та зеленого ($\lambda = 530$ нм) лазерів. Потужність випромінювання (P) змінювалася в межах 7 - 100 мВт.

Дослідження спектрів пропускання плівок в області 400-800 нм проводились при кімнатній температурі за методикою, приведеною в [17], з використанням дифракційного монохроматора МДР-3. Спектральне розділення складало не більше 10^{-3} еВ. Дослідження залежностей фотопотемніння плівок від часу опромінення проводились на довжинах хвиль 520 нм (при досліді з синім лазером) і 510 нм (при досліді із зеленим лазером) з використанням спектрофотометра "Ocean optics USB - 4000".

II. Результати і їх обговорення

На рис. 1 (крива 1) приведений типовий для всіх досліджених матеріалів спектр пропускання свіжоприготованої плівки (товщиною 2 мкм) $As_{40}S_{45}Se_{15}$. Із збільшенням вмісту селену у складі плівок край поглинання зміщується у довгохвильову область спектру, засвідчуючи зменшення їх ширини псевдозабороненої зони E_g . Нахил краю при цьому змінюється в невеликих межах. Це означає, що тип структурної сітки плівок при переході від сульфїду миш'яку до селенїду миш'яку практично не змінюється. В [5, 6, 9, 16, 19, 20] було показано, що як стекла $As_{40}S_{60-x}Se_x$, так і тонкі плівки на їх основі мають наногетерогенну будову. Їх матриця побудована в основному тригональними пірамідами AsS_3 , $AsSe_3$, AsS_2Se , пов'язаними між собою двічі координованими атомами халькогену, але містить і значну кількість структурних фрагментів з гомополярними зв'язками As-As, S-S, Se-Se ($As_4S(Se)_4$, $S(Se)_n$). Концентрація таких фрагментів (залежить від хімічного складу та технологічних умов одержання) для плівок вища.

Величину E_g можна визначити із співвідношення [21]:

$$\alpha(h\nu) = B \frac{(h\nu - E_g)^2}{h\nu}, \quad (1)$$

яке справедливе в області високих енергій при значеннях коефіцієнта поглинання $\alpha > 10^4$ см⁻¹. В (1) $h\nu$ – енергія фотона, а B – константа, яка залежить від матеріалу і характеризує нахил тауцівського краю поглинання. Значення E_g плівок $As_{40}S_{60-x}Se_x$ визначалися шляхом екстраполяції залежностей $[\alpha(h\nu) \cdot h\nu]^{1/2} \sim f(h\nu)$ до $\alpha=0$ (рис. 2, крива 1). Для плівок з $x=0, 5, 12, 15$ і 60 значення ширини псевдозабороненої зони складають 2.385, 2.271, 2.219, 2.158 і 1.789 еВ, відповідно. Відмітимо, що одержані нами значення E_g для плівок $As_{40}S_{60}$ і $As_{40}Se_{60}$ добре узгоджуються з даними інших авторів [6, 9, 10, 21].

Показники заломлення плівок визначалися із залежності [22]:

$$N = [N + (N^2 - s^2)^{1/2}]^{1/2}, \quad (2)$$

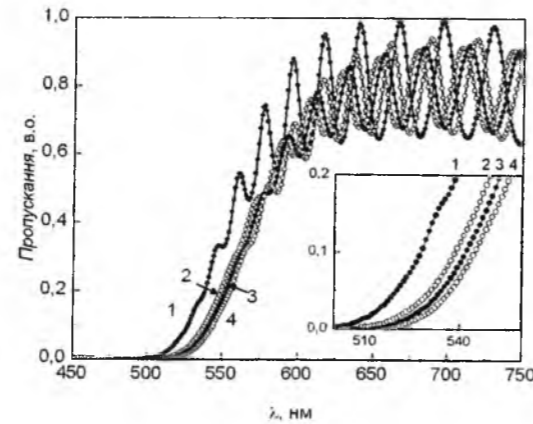


Рис. 1. Спектри пропускання плівок $As_{40}S_{45}Se_{15}$ у залежності від часу опромінення. Час t , хв.: 1 – 0, 2 – 5, 3 – 10, 4 – 20.

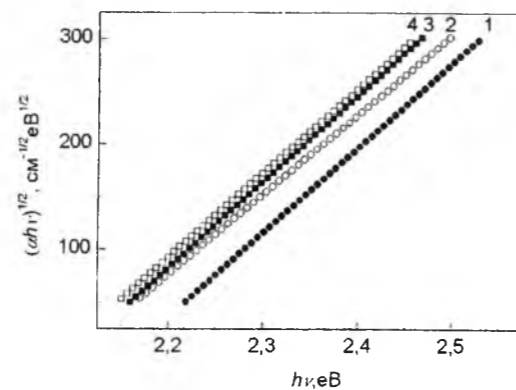


Рис. 2. Залежність краю поглинання $[\alpha(h\nu) \cdot h\nu]^{1/2}$ від енергії фотонів для неопроміненої (1) та опромінених 5 (2), 10 (3) та 20 (4) хв. плівок $As_{40}S_{48}Se_{15}$

де

$$N = 2s \frac{T_M - T_m}{T_M T_m} + \frac{s^2 + 1}{2}. \quad (3)$$

В цих виразах s – показник заломлення підкладки; T_M і T_m – інтерференційні максимуми та мінімуми спектрів пропускання в області довжин хвиль, де відсутня дисперсія показника заломлення. Значення показника заломлення стекел $As_{40}S_{60-x}Se_x$ з $x = 0, 5, 12$ і 15 на довжині хвилі 710 нм складають 2,271, 2,312, 2,361 і 2,384, відповідно. В області довжин хвиль 550 – 750 нм виявлена дисперсія показника заломлення плівок. Наприклад, значення n плівок $As_{40}S_{60}$ і $As_{40}S_{48}Se_{12}$, визначені на $\lambda = 630$ нм, складають 2,286 і 2,427, відповідно.

При лазерній засвітці ($\lambda = 530$ нм, $E = 95$ мВт/см²) плівок спостерігається зсув спектрів пропускання в область більших довжин хвиль (рис. 1, криві 2-4) (проходить фотопотемніння плівок). Однак, цей зсув при однакових умовах експозиції в плівках $As_{40}S_{60-x}Se_x$ значно більший, ніж в плівках $As_{40}S_{60}$. Так, зсув краю поглинання плівки $As_{40}S_{48}Se_{12}$ на рівні пропускання 0,2 при засвітці протягом 5 хв. складає 15 нм, а плівки $As_{40}S_{60}$ – тільки 0,6 нм. Це свідчить

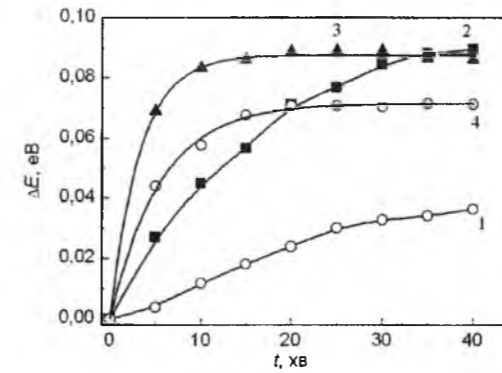


Рис. 3. Залежність зсуву краю пропускання плівок $As_{40}S_{60-x}Se_x$ на рівні пропускання 0.2 від часу опромінення. x , ат. %: 1 – 0, 2 – 5, 3 – 12, 4 – 15.

Таблиця 1
Залежність E_g (eV) плівок $As_{40}S_{60-x}Se_x$ від часу опромінення

x , ат. %	Час опромінення, хв				
	0	5	10	15	20
0	2,385	2,380	2,364	2,352	2,347
5	2,271	2,229	2,213	2,201	2,192
12	2,219	2,153	2,136	2,133	2,131
15	2,158	2,116	2,099	2,088	2,083

про більшу світлочутливість селеновмісних плівок. Залежності величини зсуву ΔE краю поглинання на рівні пропускання 0,2 плівок системи As-S-Se від часу опромінення t наведені на рис. 3. Видно, що максимальний зсув краю при засвітці проходить у плівці з вмістом селену 12 ат. %.

Розраховані із залежностей $[\alpha(h\nu) \cdot h\nu]^{1/2} \sim f(h\nu)$ (рис. 2, криві 2-4) значення E_g для опромінених плівок $As_{40}S_{60-x}Se_x$ наведені в табл. 1. Видно, що при лазерній засвітці E_g зменшується. При цьому найменша зміна ширини псевдозабороненої зони ΔE_g виявлена для плівки $As_{40}S_{60}$ (при засвітці протягом 10 хв. $\Delta E_g = 0.021$ еВ). Слід відмітити, що рівень фотоіндукованих змін E_g плівок $As_{40}S_{60-x}Se_x$ при збільшенні часу опромінення суттєво зменшується (табл. 1).

Показник заломлення плівок при опроміненні зростає. Наприклад, для опроміненої протягом 10 хв. плівки $As_{40}S_{48}Se_{12}$ значення n на $\lambda = 710$ нм рівне 2,384. Для інших досліджених плівок системи As_2S_3 - As_2Se_3 при таких же умовах експозиції величина Δn менша (наприклад, для плівок $As_{40}S_{55}Se_5$ і $As_{40}S_{45}Se_{15}$ величини Δn рівні 0,013 і 0,017, відповідно).

Зміна оптичних параметрів плівок обумовлена структурними перетвореннями, що проходять в них при дії лазерного випромінювання. Як уже відмічалось, матриця плівок $As_{40}S_{60-x}Se_x$ побудована переважно структурними угрупованнями AsX_3 ($X=S, Se$), пов'язаними між собою двічі координованими атомами X , але містить і молекулярні фрагменти з гомополярними зв'язками As-As та X-X. Опромінення плівок призводить до розриву і

перемикання зв'язків As-As та X-X в структурних фрагментах As_4X_4 і X_n з утворенням структурних угруповань з гетерополярними зв'язками (AsX_3) [6, 16, 18, 20].

В [5, 6, 23, 24] було показано, що руйнування одних і виникнення інших хімічних зв'язків може супроводжуватися генерацією структурних дефектів над- і недокоординованих атомів As та X (As_2^- і As_4^+ , X_3^+ і X_1^-). При розриві зв'язків As-As та X-X утворюються пари координаційних дефектів (As_2^- , X_3^+) і (As_4^+ , X_1^-). У подальшому ці заряджені дефектні стани трансформуються (релаксують) у структуру пірамідальних AsX_3 одиниць. Можлива і бездефектна фотополімеризація молекулярних фрагментів As_4X_4 і X_n в структурну сітку $AsX_{3/2}$ [5, 23]. Однак, такі трансформації можливі тільки при високій концентрації вихідних молекул, оскільки для їх проходження необхідно, щоб при одночасному розриві двох гомополярних зв'язків As-As та X-X всі чотири атоми були в позиції, яка задовольняє утворенню двох зв'язків As-X. Генерація ж пари заряджених дефектів (As_2^- , X_3^+) або (As_4^+ , X_1^-) вимагає виконання даної умови всього для двох атомів. У зв'язку з цим ймовірність такого процесу полімеризації плівки при її опроміненні значно вища. Очевидно, що бездефектний процес полімеризації плівки є домінуючим у випадку термозбудження [5, 6, 23], оскільки при цьому зростає ймовірність міграції атомів структурного остову.

Підтвердженням даного висновку є результати досліджень впливу температури відпалу на фотоіндуковані зміни оптичних параметрів плівок $As_{40}S_{60-x}Se_x$. На рис. 4 (крива 3) приведений спектр пропускання відпаленої протягом 1 години при 423 К плівки $As_{40}S_{48}Se_{12}$. Видно, що у порівнянні зі спектром свіжоприготованої плівки (рис. 4, крива 1) він зміщений в ділянку більших довжин хвиль. При нижчих температурах відпалу T_v (323 і 373 К) величина цього зсуву менша. Це означає, що з ростом T_v ширина псевдозабороненої зони E_g плівок зменшується. Значення E_g відпалених протягом 1 год. При $T_v = 323, 373$ і 423 К плівок $As_{40}S_{48}Se_{12}$ складають

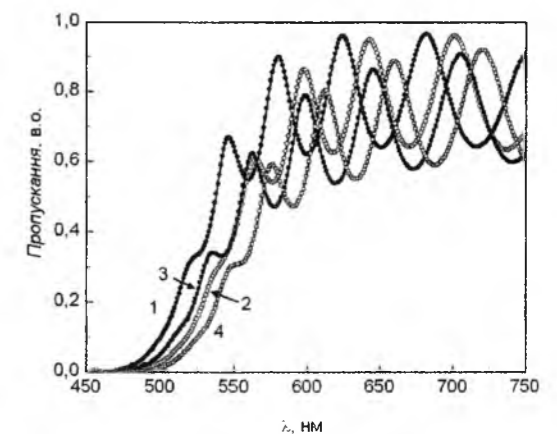


Рис. 4. Спектри пропускання плівок $As_{40}S_{48}Se_{12}$: 1 – свіжоприготована; 2 – опромінена; 3 – відпалена; 4 – опромінена після відпалу.

2.215, 2.190 і 2.188 eV, відповідно. Показник заломлення плівок при збільшенні температури відпалу зростає. Наприклад, значення n плівок $As_{40}S_{48}Se_{12}$, визначених на $\lambda = 710$ нм, для тих же T_b складають 2,390, 2,436 і 2,50, відповідно.

Як і у випадку лазерного опромінення, зміна оптичних характеристик плівок при відпалі обумовлена структурними перетвореннями. При термозбудженні в структурних фрагментах AsX_4 та X_n , які приймають участь у побудові матриці плівок, проходить розрив і перемикання гомополярних зв'язків $As-As$ і $X-X$ і формування структурних одиниць AsX_3 . Як вже відмічалось, термолімеризація молекулярних фрагментів AsX_4 та X_n в структурну сітку типу $AsX_{3/2}$ проходить як по бездефектному (домінуючому) механізму, так і з утворенням структурних дефектів As_2^+ , As_4^+ , X_3^+ і X_1^- [5, 16, 23, 24].

На рис. 4 (крива 4) приведений спектр пропускання опроміненої (протягом 10 хв.) після відпалу (при 423 К) плівки $As_{40}S_{48}Se_{12}$. На цьому ж рисунку (крива 2) приведений спектр пропускання опроміненої (при тих же умовах), але невідпаленої плівки. Видно, що зсув краю поглинання, а, відповідно, і зміна ширини псевдозаборононої зони під дією лазерного випромінювання у відпалених плівках значно менші (табл. 2), ніж у свіжоприготованих (табл. 1). Наприклад, для невідпаленої плівки зміна ΔE_g після опромінення протягом 10 хв. складає 0,083 eV. Для відпаленої при 423 К плівки $\Delta E_g = 0.061$ eV. Зміни показника заломлення Δn при опроміненні відпалених плівок теж менші (0,023 і 0,019 для невідпаленої і відпаленої при 423 К, відповідно).

Нижчий рівень фотоіндукованих змін оптичних характеристик відпалених плівок свідчить про нижчий рівень фотоструктурних перетворень в них. Це обумовлено тим, що після відпалу матриця плівок містить значно меншу кількість структурних фрагментів з гомополярними зв'язками $As-As$ і $X-X$, які можуть полімеризуватися при лазерному опроміненні.

Наведені вище результати показують, що деякими світлочутливими характеристиками плівок системи $As-S-Se$ з малим вмістом Se можна керувати зміною складу, умов опромінення та відпалу. Це робить дані матеріали (в першу чергу плівки складу $As_{40}S_{48}Se_{12}$) перспективними для застосування в якості неорганічних фоторезистів для надщільного запису інформації. Однак, для фоторезистів, які б забезпечували запис інформації на диски-оригінали з високою швидкістю, важливим параметром є не стільки величина зміни оптичних характеристик, скільки швидкість їх зміни [5, 8, 16]. Вона ж, у свою чергу, в значній мірі визначається товщиною плівки та умовами експонування.

На рис. 5 наведені результати досліджень кривих фотопотемніння плівок $As_{40}S_{48}Se_{12}$ у залежності від їх товщини (d), довжини хвилі та потужності лазерного випромінювання. Видно, що з ростом P рівень змін оптичних характеристик плівок зростає. Максимальні зміни відбуваються при дії лазерного

випромінювання високої інтенсивності ($P=100$ мВт) і при малих часах засвітки. Світлочутливість плівок при дії випромінювання з $\lambda=406$ нм підвищується по мірі зменшення їх товщини і є максимальною для $d=200$ нм (рис. 5, а). Це пов'язано з сильним поверхневим поглинанням випромінювання даної довжини хвилі. При дії зеленого лазера ($\lambda=530$ нм, $P=100$ мВт) найбільші зміни T/T_0 виявлені для плівок

Таблиця 2
Залежність E_g та n плівок $As_{40}S_{48}Se_{12}$ від t та T_b .

Параметр	t, хв	T_b , К	
		373	423
E_g , eV	10	2.126	2.127
	20	2.124	2.119
n	10	2.451	2.519
	20	2.476	2.530

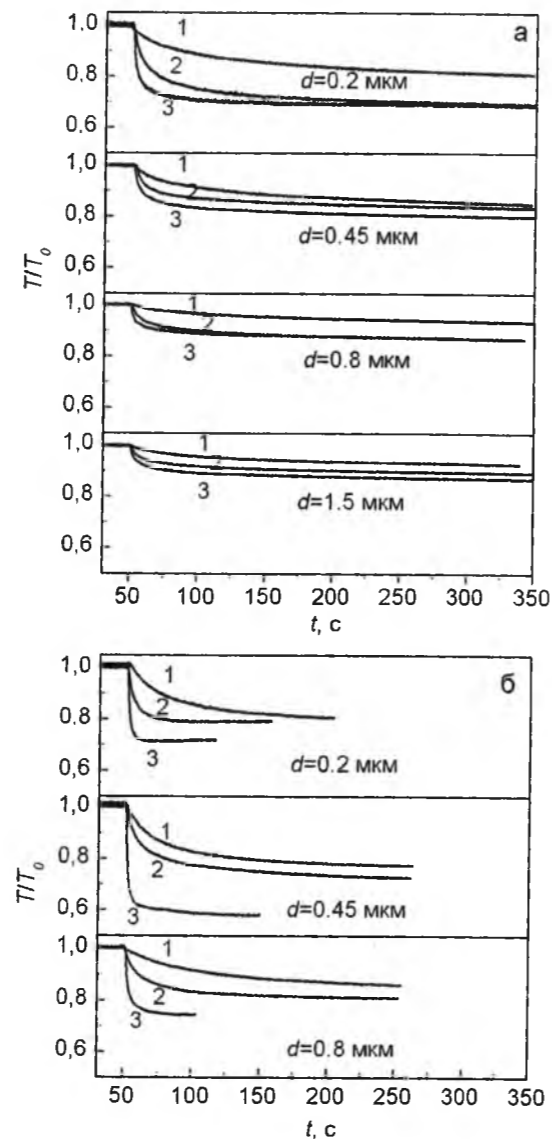


Рис. 5. Криві фотопотемніння плівок $As_{40}S_{48}Se_{12}$ при опроміненні лазерами з $\lambda = 406$ нм (а) і 530 нм (б). Потужність випромінювання, мВт: 1 – 7; 2 – 31; 3 – 100.

товщиною 450 нм (рис. 5, б).

Висновки

На основі дослідження спектрів пропускання плівок $As_{40}S_{60-x}Se_x$ ($0 \leq x \leq 15$) встановлено, що при зростанні x , експонуванні та відпалі край поглинання зсувається у довгохвильову область, засвідчуючи зменшення їх ширини псевдозаборононої зони E_g . Показник заломлення n при цьому зростає. Відбувається фотопотемніння плівок. Показано, що при однакових умовах опромінення свіжоприготованих плівок найбільші зсув краю поглинання, зміна E_g та n відбуваються в плівках з $x=12$. Встановлено, що рівень фотоіндукованих змін оптичних характеристик у відпалених плівках нижчий, ніж у свіжоприготованих. Це свідчить про зменшення кількості структурних угрупувань з гомополярними зв'язками $As-As$, $S-S$ і $Se-Se$, які

можуть полімеризуватися при лазерному опроміненні та відпалі. Максимальне фотопотемніння виявлено для тонких плівок $As_{40}S_{48}Se_{12}$ при малих часах засвітки і великих потужностях ($P = 100$ мВт) випромінювання синього ($d = 200$ нм) і зеленого ($d = 450$ нм) лазерів.

Гера Е.В. – молодший науковий співробітник, пошукач
Дуркот О.М. – головний інженер проекту
Мар'ян В.М. – молодший науковий співробітник, пошукач
Миколай О.А. – старший науковий співробітник, кандидат фізико-математичних наук
Поп М.М. – науковий співробітник, пошукач
Рубіш В.М. – професор, доктор фізико-математичних наук, директор
Штець П.П. – старший науковий співробітник, кандидат фізико-математичних наук.

- [1] В.М. Різак, І.М. Різак, Д.Г. Семак, Функціональні халькогенідні напівпровідники (Закарпаття, Ужгород, 2001).
- [2] M. Frumar, Z. Cernosek, J. Jedelsky, B. Frumarova, T. Wagner, J. of Optoelectronics and Advanced Mat. 3(2), 177 (2001).
- [3] С.О. Костюкевич, І.З. Индутний, П.Є. Шепелявий, Реєстрація, зберігання і обробка даних 1(2), 19 (1999).
- [4] J. Teteris, M. Reinfelde, J. of Optoelectronics and Advanced Mat. 5(5), 1355 (2003).
- [5] В.В. Петров, А.А. Крючин, С.О. Костюкевич, В.М. Рубіш, Неорганічна фотолітографія (ІМФ НАНУ, Київ, 2007).
- [6] Е.Ф. Венгер, А.В. Мельничук, А.В. Стронский, Фотостимулированные процессы в стеклообразных полупроводниках и их практическое применение (Академперіодика, Киев, 2007).
- [7] V.J. Eggleton, V.L. Davies, K. Richardson, Nature Photonics 5, 141 (2011).
- [8] А.А. Крючин, В.М. Рубіш, С.О. Костюкевич, В.І. Мінько, П.Є. Шепелявий, В.О. Лисюк, К.В. Костюкевич, М.А. Сурмач, Реєстрація, зберігання і обробка даних 14(3), 3 (2012).
- [9] M. Vlcek, A. Stronski, A. Sklenar, T. Wagner, S.O. Kasap, J. Non-Cryst. Solids 266-269, 964 (2000).
- [10] J.M. Gonzalez, R. Prieto-Alcon, J.A. Angel, E. Marquez, J. Non-Cryst. Solids 315, 134 (2003).
- [11] М.М. Поп, Е.В. Гера, О.Г. Гуранич, В.М. Рубіш, І.І. Шпак, Д.Г. Семак, Науковий вісник Ужгород. ун-ту. Серія Фізика 23, 110 (2008).
- [12] E.V. Gera, V.M. Maryan, M.M. Pop, M.O. Durkot, V.K. Kyrylenko, 2 th Intern. Meeting 'Clusters and nanostructured materials (CNM-2)' (Uzhgorod, Ukraine, 2012), p. 120.
- [13] С.О. Костюкевич, І.З. Индутний, М.В. Сопінський, П.Є. Шепелявий, Реєстрація, зберігання і обробка даних 4(1), 3 (2002).
- [14] В.І. Мінько, П.Є. Шепелявий, П.Ф. Романенко, І.З. Индутний, О.С. Литвин, В.А. Данько, Оптоелектроника и полупроводниковая техника 38, 106 (2003).
- [15] В.В. Рубіш, Д.С. Леонов, В.В. Оношко, В.М. Рубіш, С.О. Костюкевич, П.Є. Шепелявий, Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології 2(2), 697 (2004).
- [16] В.В. Петров, А.А. Крючин, В.М. Рубіш Матеріали перспективних оптоелектронних устройств (Наукова думка, Киев, 2012).
- [17] І.І. Шпак, І.Р. Studenyak, M. Kranjcec, J. of Optoelectronics and Advanced Mat. 5(5), 1135 (2003).
- [18] V.M. Rubish, V.O. Stefanovich, O.G. Guranich, V.V. Rubish, S.A. Kostiukevych, A.A. Kryuchyn, Ukr. J. Phys. Opt. 8(2), 69 (2007).
- [19] О.А. Mykaylo, O.G. Guranich, V.M. Rubish, V.O. Stefanovich, G.M. Shpyrko, D.I. Kaynts, Ferroelectrics 372(1), 81 (2008).
- [20] V.M. Rubish, O.G. Guranich, V.V. Rubish, Photoelectronics 16, 41 (2007).
- [21] K. Petkov, J. of Optoelectronics and Advanced Mat. 4(3), 611 (2002).
- [22] R. Swanepoel, J. Phys E: Sci Instrum 16, 1214 (1983).

- [23] О.И. Шпотюк, К.К. Шварц, В.Н. Корнелюк, Ю.Н. Шунин, Ф.В. Пирогов, Деструкционно-полимеризационные превращения в халькогенидных стеклообразных полупроводниках (ИФ Латвийской АН, Рига, 1991).
- [24] O. Shpotyuk, J. Filipecki, Free volume in vitreous chalcogenide semiconductors: possibilities of positron annihilation lifetime study (Wydawnictwo WSP Czestochowa, 2003).
- [25] М.М. Поп, Е.В. Гера, В.М. Мар'ян, В.М. Рубиш, А.А. Тарнай, В.К. Кириленко, Д.Г. Семак, М.О. Дуркот, IV Укр. Наук. конф. з фізики напівпровідників (УНКФН-4). Т. 2. (Запоріжжя, Україна, 2009), с. 202.

E.V. Gera¹, O.M. Durkot¹, V.M. Maryan¹, O.A. Mykaylo², M.M. Pop²,
V.M. Rubish¹, P.P. Shtets¹

Laser Illumination Influence on the Optical Characteristics of As₄₀S_{60-x}Se_x (0 ≤ x ≤ 15) Films

¹Uzhgorod Scientific-Technological Center of the Institute for Information Recording, NASU, Uzhgorod, Ukraine
²Uzhgorod National University, Uzhgorod, Ukraine

The results of investigation of the As₄₀S_{60-x}Se_x amorphous films transmission spectra depending on thickness, exposure and heat treatment conditions are given. It was established that the increase of Se content in films composition, illumination and annealing of films leads to the absorption edge shift into the longwave spectral region. The values of pseudogap width E_g and refractive index n are determined. Maximum changes of optical characteristics are found for As₄₀S₄₈Se₁₂ films and take place under laser illumination of high intensity and at short illumination times. Optical characteristic changes of films are caused by photo-thermostructural transformations taking place in them under illumination and annealing.

УДК 021.315.592

ISSN 1729-4428

І.І. Чав'як

Вплив технологічних факторів у методі «гарячої стінки» на структуру плівок SnTe

Івано-Франківський національний медичний університет,
вул. Галицька, 2, Івано-Франківськ, 76018, Україна, E-mail: freik@pm.if.ua

Представлено результати комплексних досліджень структури і електричних властивостей парофазних конденсатів SnTe, осаджених у методі «гарячої стінки» на свіжих сколах (111) монокристалів ВаF₂ за різних технологічних факторів. Стабільний р-тип провідності конденсатів пояснено зміщенням області гомогенності сполуки SnTe на боці телуру, величина якої залежить від умов отримання.

Ключові слова: парофазні конденсати, станум телурид, структура, дефекти, електричні властивості.

Стаття постуила до редакції 14.08.2014; прийнята до друку 15.09.2014.

Вступ

Станум телурид – перспективний напівпровідник для термоелектрики та приладових структур, що функціонують в інфрачервоній області спектра [1]. SnTe характеризується значною областю гомогенності (~ 1 ат.%), яка повністю зміщена на боці телуру, що обумовлює велику концентрацію носіїв заряду (10²⁰-10²¹ см⁻³) та р-тип провідності [1-3].

Для потреб мікро- і наноелектроніки не менш важливим є реалізація цілого комплексу властивостей у тонкоплівковому варіанті.

Низька температура плавлення SnTe (T = 1063 K), а також незначна його дисоціація на компоненти (Sn, Te₂) і малоімовірність утворення димерів (Sn₂Te₂) при випаровуванні [1, 3], сприяють успішному використанню вакуумних термічних парофазних методів осадження тонкоплівкового конденсату [4].

У роботі проведено комплекс дослідження структури і електричних властивостей тонких плівок станум телуриду, отриманих методом «гарячої стінки». Даний метод забезпечує одержання епітаксійних плівок, які не поступаються, а в ряді випадків і перевищують за своїми електричними властивостями характеристики монокристалів [3].

I. Методика експерименту

Підкладками служили свіжі сколи (111) монокристалів ВаF₂. В якості наважок використовували синтезовані кристали р-SnTe із концентрацією дірок ~ 2·10²⁰ см⁻³. Температури

випарника, стінок камери і підкладок варіювалися у межах T_в = (720-950) K, T_с = (750-1000) K, T_п = (400-700) K, відповідно. З метою запобігання осадження пари на шляху підходу до підкладки температура стінок T_с витримувалася на (30-50) K вищою від температури випарника T_в, щоб унеможливити осадження на них пари сполуки. Маса наважки була однаковою для усіх умов вирощування структур. Швидкість росту плівок SnTe складала ~ 3 нм·с⁻¹, а товщина 5-8 мкм.

Параметри реальної структури (розміри областей когерентного розсіювання – ОКР) визначали у напрямку дифракційного вектора L₁ і нормально до нього L₂; кутові розорієнтації α визначали аналізом розширення дифракційних кривих відбивань (111) і (222) SnTe, отриманих за схемою (n, -m) при (θ-2θ) та ω-скануванні [9].

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

II. Структура плівок

Технологічні фактори у методі гарячої стінки –

температура осадження (підкладки) $T_{\text{п}}$, температура випаровування $T_{\text{в}}$, температура стінок камери $T_{\text{с}}$, парціальний тиск телуру P_{Te_2} – у значній мірі визначають як структурну досконалість плівок, так і величину відхилення від стехіометричного складу у межах області гомогенності, тобто тип і концентрацію власних дефектів і їх електричні параметри [6].

Підвищення температури осадження у межах $T_{\text{п}} = (400-670) \text{ K}$ веде до значного росту областей когерентного розсіювання (ОКР) (рис. 1, б) і величини блоків мозаїчної структури (рис. 1, в). Кристалграфічна розорієнтація субструктурних елементів при цьому зменшується (рис. 1, г).

Неоднорідна мікродеформація є більш складним чином залежить від $T_{\text{п}}$ (рис. 1, г). Так, спочатку підвищенням температури підкладок $T_{\text{п}} = (400-600) \text{ K}$ зафіксовано її суттєве зменшення (рис. 1, г). Подальше підвищення $T_{\text{п}}$ сприяє тенденції до її

осадження $T_{\text{п}}$ (рис. 1, а-в), пов'язані із зростанням відношення швидкості епітаксійного зародження до швидкості неорієнтованого росту. При цьому значне зменшення пересичення пари в області розміщення підкладок обумовлює інтенсивне гальмування процесів утворення зародків.

Немонотонний характер функціональної залежності $\varepsilon = f(T_{\text{п}})$ (рис. 1, в) обумовлений, мабуть тим, що при $T_{\text{п}} < 600 \text{ K}$ значення нерівноважного конденсату пов'язане із недостатньою рухливістю адсорбованих частинок на підкладці. У той же час при високих температурах все більшу роль відіграє пластична деформація внаслідок дії термічних напруг. Виникнення останніх пов'язане із охолодженням конденсату від температур росту ($T_{\text{п}}$) до кімнатних і різницею лінійних коефіцієнтів термічного розширення матеріалів підкладки і конденсату.

Виходячи із характеру експериментально

досліджень, вирисовується наступна картина утворення мозаїчної структури. У процесі конденсації пари елементарні орієнтовані зародки (їх поверхнева густина визначається станом поверхні підкладки і технологічними факторами осадження) утворюють на поверхні підкладки переважаючі місця росту. У процесі розростання субзерна межують між собою і у результаті між ними утворюються міжзеренні межі. Крім того, внаслідок невідповідності лінійних термічних коефіцієнтів розширення підкладки і конденсату

$$(\gamma_{\text{SnTe}} = 17,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}, \gamma_{\text{BaF}_2} = 18,4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}, \Delta\gamma/\gamma = -4,35 \%)$$

має місце додаткове «роздріблення» елементів субструктури і збільшення їх розорієнтації при охолодженні цього «сандвіча».

Таким чином мозаїчну структуру епітаксійних плівок SnTe складають елементи трьох масштабів: субзерна першого порядку величини, що співрозмірні із моноблоками підкладки; субзерна третього порядку величини; області когерентного розсіювання. Перші підтверджують про наслідування конденсатом блочної структури підкладки. Утворення ж більш дисперсних субструктурних елементів є результатом конденсаційних і післяконденсаційних процесів, зумовлені «зшиванням» зародків і пластичною деформацією плівок при їх охолодженні від температур осадження до кімнатної.

III. Електричні властивості

При дослідженні епітаксійних плівок станум телуриду встановлено діркову провідність матеріалу для всіх використовуваних температурних режимів вирощування (рис. 2, 3). Це пов'язано із повним зміщенням на Т-х-діаграмі SnTe області гомогенності на боці телуру [1, 3, 4]. Із збільшенням температури осадження зменшується концентрація дірок (рис. 2, крива – 1).

Епітаксійні плівки, одержані при оптимальних температурах осадження ($T_{\text{п}} = 570 \text{ K}$) мають мінімальне значення концентрації дірок ($\sim 7 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$) і характеризуються значними рухливостями носіїв заряду ($0,1 \cdot 10^3 \text{ м}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$ при 300 K) (рис. 2, крива – 2). Підвищення температури осадження приводить до початкового зростання холлівської рухливості (рис. 2 – крива 2). Слід відмітити, що таке зростання рухливості пов'язане із покращенням структурної досконалості зразків. Деяке зменшення холлівської рухливості носіїв при $T_{\text{п}} > 570 \text{ K}$ (рис. 2 – крива 2) важко пояснити концентраційною залежністю. Найбільш імовірною причиною спостережуваного зменшення значення рухливості є погіршення структурної досконалості тонких плівок внаслідок переважання процесів ревіпаровування.

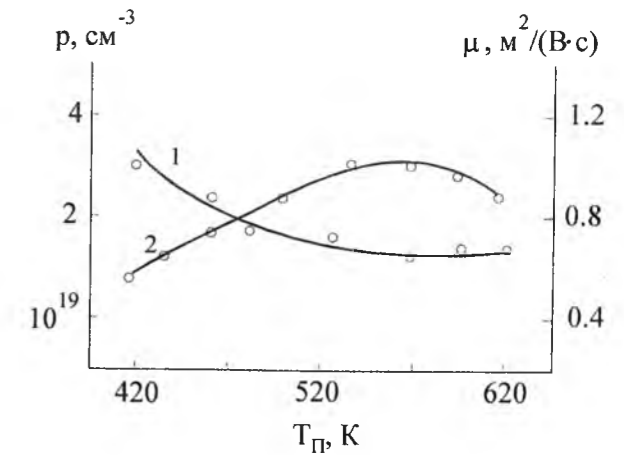


Рис. 2. Залежність концентрації p (1) і рухливості μ (2) носіїв заряду плівок станум телуриду від температури осадження $T_{\text{п}}$ (метод – гарячі стінки, температура випаровування $T_{\text{в}} = 810 \text{ K}$, температура стінок $T_{\text{с}} = 840 \text{ K}$, підкладка – сколи (111) BaF_2).

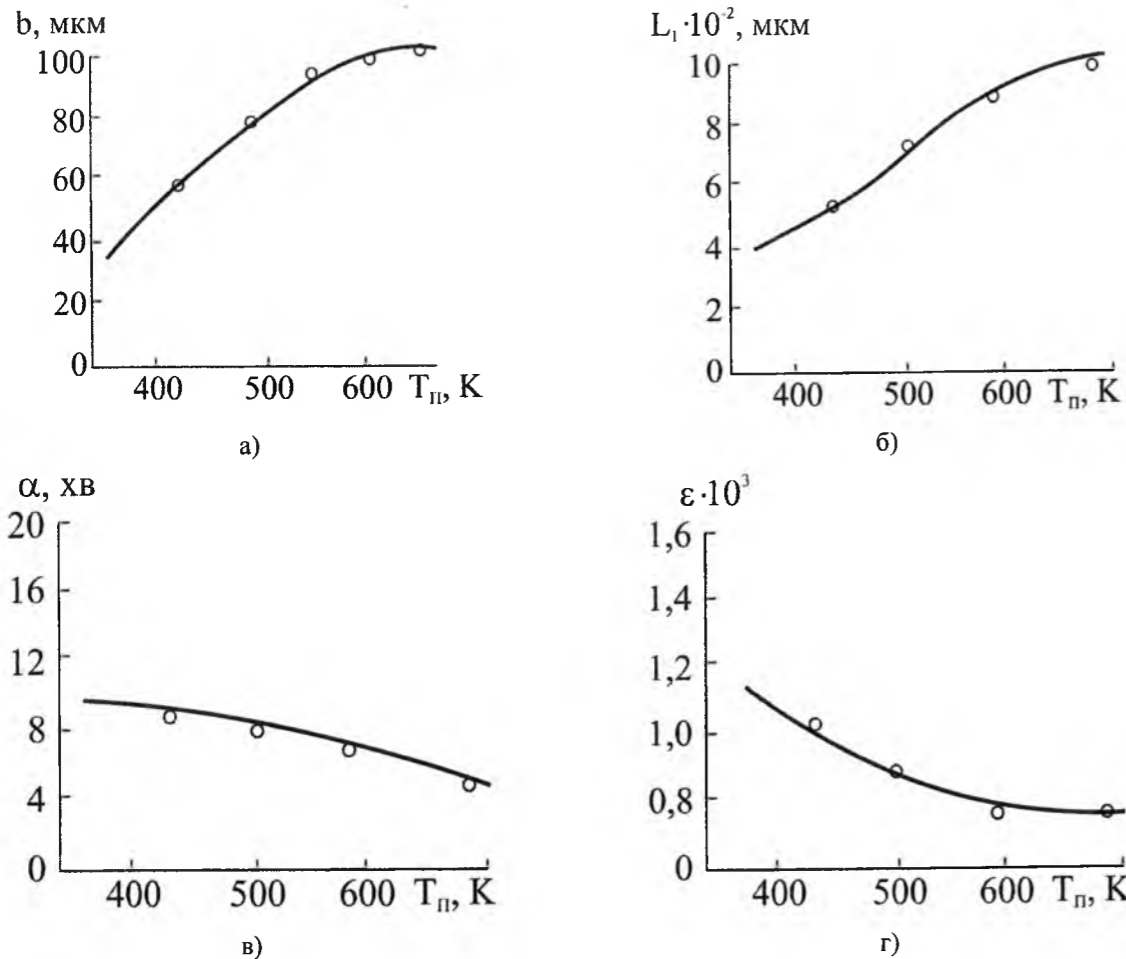


Рис. 1. Залежність середніх лінійних розмірів зерен b (а), областей когерентного розсіювання ОКР у напрямку нормалі до поверхні L_1 (б), мозаїчності α (в) і неоднорідної мікродеформації ε (г) епітаксійних плівок SnTe від температури осадження $T_{\text{п}}$ (метод «гарячої стінки», підкладка (111) BaF_2 , $T_{\text{в}} = 810 \text{ K}$, $T_{\text{с}} = 850 \text{ K}$).

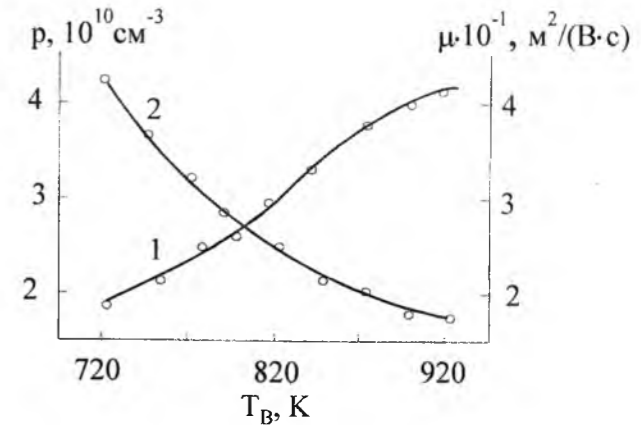


Рис. 3. Залежність концентрації p (1) і рухливості μ (2) носіїв заряду плівок станум телуриду від температури випаровування $T_{\text{в}}$ (метод – гаряча стінка, температура осадження $T_{\text{п}} = 610 \text{ K}$, підкладка – сколи (111) BaF_2).

Підвищення температури випаровування наважки $T_{\text{в}} = (710-898) \text{ K}$ при постійній температурі осадження $T_{\text{п}} = 610 \text{ K}$ приводить до збільшення концентрації дірок (рис. 3 – крива 1). Це зв'язано із збільшенням парціального тиску пари телуру P_{Te_2} при підвищенні температури згідно Р-Т-проекції діаграми стану системи Sn-Te поблизу станум телуриду. Тому з підвищенням температури випаровування $T_{\text{в}}$ відбувається збагачення пари легколетючою складовою (телуром) і відповідно зміщення складу плівок станум телуриду на бік халькогену. Деяке зменшення холлівської рухливості дірок з підвищенням температури випаровування (рис. 3, крива – 2) обумовлене, в основному, збільшенням концентрації носіїв заряду (рис. 2 – крива 2).

Тиск стануму при використовуваних температурах випаровування SnTe дуже малий

росту.

Спостережувані залежності субструктурних залежностей плівок b , L_1 , α , від температури

виявлених залежностей параметрів субструктури епітаксійних плівок SnTe від температури конденсації $T_{\text{п}}$, а також результатів топографічних

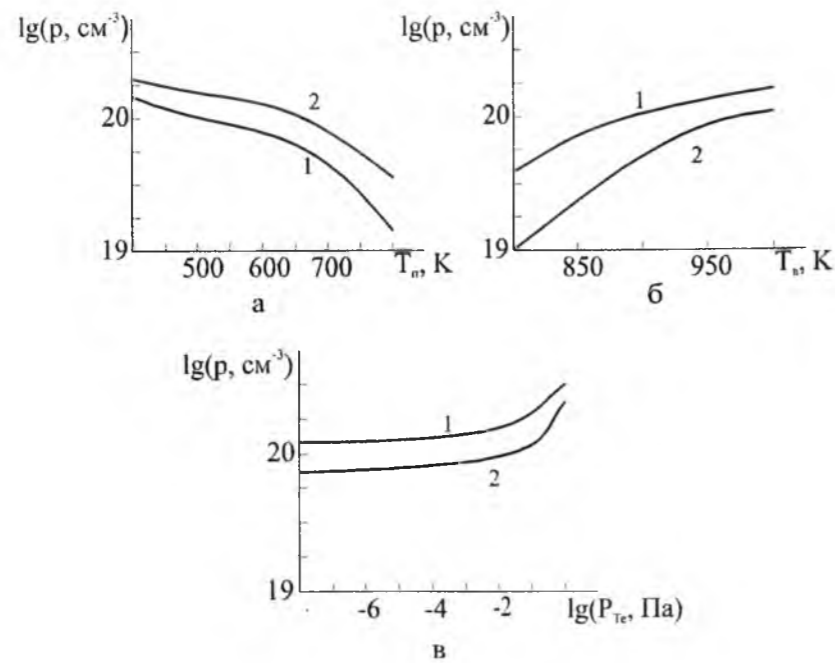


Рис. 4. Залежність концентрації носіїв заряду в епітаксійних плівках p-SnTe від технологічних факторів у методі гарячої стінки:

- а) 1 – $T_B = 920$ К, 2 – $T_B = 970$ К, $P_{Te_2} = 10^{-2}$ Па;
- б) 1 – $T_{II} = 450$ К, 2 – $T_{II} = 650$ К, $P_{Te_2} = 10^{-2}$ Па;
- в) 1 – $T_{II} = 450$ К, 2 – $T_{II} = 650$ К, $T_B = 920$ К.

($P_{Sn} < 10^{-10}$ Па). Тому у процесах осадження плівок SnTe металічна компонента суттєвої ролі відігравати не буде. На формування атомної дефектної структури плівок впливатиме телур, який присутній у парі поряд із молекулами станум телуриду та їх димерами. Крім того власні дефекти у стануму телуриді зумовлюють тільки р-тип провідності.

Отримані результати досліджень електричних властивостей парофазних конденсатів SnTe у методі «гарячої стінки» добре узгоджуються із кристалохімічною моделлю процесів дефектоутворення (таблиця 1) [2].

У вибраній моделі процесу дефектний стан тонких плівок описується системою кристалохімічних реакцій (таблиця 1) [7]. Тут реакція (I) відповідає за випаровування сполуки при

температурі T_B і враховує її розкладання при переході з твердої фази в пару; реакції (II) і (III) описують рівновагу власних атомних дефектів в тонких плівках при температурі конденсації (утворення вакансій стануму і їх іонізацію відповідно). Рівняння (IV) і (V) описують прояв власної провідності і повної електронейтральності відповідно. Виразимо концентрацію дірок через константи квазіхімічних реакцій і парціальний тиск телуру. Згідно (V), з врахуванням (III) і (IV), маємо

$$p = \frac{2 \cdot K_a(T_n) \cdot [V_{Sn}^0]}{p^2} + \frac{K_i(T_n)}{p} \quad (1)$$

Оскільки $[V_{Sn}^0] = K_{Te_2, v}(T_n) \cdot P_{Te_2}^{1/2}$ (рівняння II),

тоді

Таблиця 1

Квазіхімічні реакції утворення рівноважних атомних дефектів у тонких плівках SnTe при вирощуванні з парової фази.

№ п/п	Реакція	Константа рівноваги	K^{0^*} , (см ⁻³ , Па)	ΔH^* , eV
I	$SnTe^S = Sn^S + \frac{1}{2} Te_2^V$	$K_{SnTe}(T_e) = P_{Te_2}^{1/2}$	$1,75 \cdot 10^7$	1,53
II	$\frac{1}{2} Te_2^V = V_{Sn}^0 + Te_{Te}^0$	$K_{Te_2, v}(T_{II}) = [V_{Sn}^0] \cdot P_{Te_2}^{-1/2}$	$1,88 \cdot 10^{19}$	-0,38
III	$V_{Sn}^0 = V_{Sn}^{2-} + 2h^+$	$K_a(T_{II}) = [V_{Sn}^{2-}] \cdot p^2 \cdot [V_{Sn}^0]^{-1}$	$2,12 \cdot 10^{20}$	0,14
IV	"0" = $e^- + h^+$	$K_i(T_{II}) = n \cdot p$	$3,00 \cdot 10^{44}$	0,63
V		$p = 2[V_{Sn}^{2-}] + n$		

$$p = \frac{2 \cdot K_a(T_n) \cdot K_{Te_2, v}(T_n) \cdot P_{Te_2}^{1/2}}{p^2} + \frac{K_i(T_n)}{p} \quad (2)$$

або остаточно

$$p^3 - K_i(T_n) \cdot p - 2 \cdot K_a(T_n) \cdot K_{Te_2, v}(T_n) \cdot P_{Te_2}^{1/2} = 0 \quad (3)$$

Рівняння (3) третього степеня розв'язували методом половинного поділу. Деякі результати залежності концентрації носіїв заряду у тонких плівках SnTe від технологічних факторів, одержані з розрахунків згідно з (3), наведені на рис. 3. Зауважимо: якщо підвищення температури підкладок обумовлює деяке незначне зменшення концентрації дірок, особливо в області $T_{II} > 600$ К (рис. 3, а), то збільшення температури випаровування, як і парціального тиску пари телуру, – зростання концентрації носіїв (рис. 3, б, в). У першому випадку переважають процеси заліковування вакансій у металевій підґратці. Підвищенням ж температури випаровування, як і парціального тиску пари телуру, обумовлюють збільшення концентрації основних носіїв у тонких плівках SnTe. Це пов'язано із збагаченням матеріалу на халькоген, що і є причиною ініціювання процесів дефектоутворення у підґратці металу.

Результати вказаних теоретичних розрахунків (рис. 3) якісно узгоджуються з даними експериментальних досліджень і пояснюють спостережуване зменшення сталої ґратки з ростом концентрації носіїв заряду (рис. 1, 2).

Висновки

1. Проведено дослідження механізмів формування і електричних властивостей парофазних конденсатів, отриманих методом «гарячої стінки» на свіжих сколах кристалічного BaF₂.

2. Показано, що підвищення температури осадження в межах $T_{II} = (400-700)$ К зумовлює покращення основних субструктурних параметрів: розмірів зерен, областей когерентного розсіювання, мозаїчності і неоднорідної мікродоформації.

3. Стабільний р-тип провідності пояснено зміщенням області гомогенності сполук SnTe на боці телура, величина якого визначається температурами осадження і випаровування наважки.

4. Визначено систему кристалохімічних реакцій, що описує дефектний стан тонких плівок станум телуриду, вирощених з парової фази методом «гарячої стінки». Показано, що для плівок переважаючим механізмом є утворення двозарядних вакансій стануму акцепторного типу V_{Sn}^{2-} .

Автор висловлює вдячність доц. Никирую Л.І. за постановку задач дослідження, професору Фрейку Д.М. за обговорення результатів дослідження.

Робота виконана згідно наукових проектів відділу публічної дипломатії НАТО програми «Наука заради миру» (NUKR.SEPP 984536), та НАН України (Державний реєстраційний номер 0116U006281).

- [1] Н.Х. Абрикосов, Л.Е. Шелимова. Полупроводниковые материалы на основе соединений A⁴B⁶ (Наука, Москва, 1975).
- [2] В.М. Шперун, Д.М. Фрейк, В.В. Прокопів. Телурид олова. Фізико-хімічні властивості (Плай, Івано-Франківськ, 2002).
- [3] Д.М. Фрейк, М.А. Галушак, Л.И. Межиловская, Физика и технология полупроводниковых пленок (Вища школа, Львів, 1988).
- [4] Д.М. Фрейк, А.П. Шпак, І.І. Чав'як, Ю.А. Куницький, Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології 7(4), 1089 (2009).
- [5] Д.М. Фрейк, Я.П. Салий, О.М. Возняк и др. УФЖ 36(3), 419-421 (1991).
- [6] Д.М. Фрейк, В.В. Прокопів, М.О. Галушак, М.В. Пиц, Г.Д. Матеїк, Кристалохімія і термодинаміка атомних дефектів у сполуках A^{IV}B^{VI}. (Плай, Івано-Франківськ, 2000).
- [7] Ф. Крегер Химия несовершенных кристаллов (Мир, Москва, 1969).

I.I. Chaviyak

The Influence of Technology Modes on “Hat Wall” Method on Structure and Electrical Properties of SnTe Films

*Ivano-Frankivsk National Medical University,
2, Galyzka Str, Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine, E-mail: freik@pu.if.ua*

The results of complex studies of the structure and electrical properties of vapor-phase condensation of SnTe, deposited in the method of "hot wall" on fresh chips of (111) single crystals of BaF₂ by various technological factors. The stable p-type conductivity condensates explained by displacement of homogeneity SnTe compound on the side of Tellurium, the value of which depends on the conditions for obtaining.

Keywords: vapor-phase condensates Tin Telluride, structure, defects, electrical properties.

УДК 621.315.592.

ISSN1729-4428

Д.М. Фреїк¹, Б.С. Дзундза¹, С.І. Мудрий², О.Б. Костюк¹, В.І. Маковишин¹,
Р.С. Яворський¹, У.А. Криськов³, Т.О. Семко¹

Структура і явища переносу у плівках $Pb_{18}Ag_{2-x}Sb_xTe_{20}$ (LAST) на ситалі

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

²Львівський національний університет імені Івана Франка
вул. Кирила і Мефодія, 8, Львів, 79005, Україна

³Кам'янець-Подільський національний університет імені Івана Огієнка
вул. Огієнка, 61, Кам'янець-Подільський, 32300, Україна

Досліджено вплив товщини тонких плівок на основі сполук $Pb_{18}Ag_{2-x}Sb_xTe_{20}$ ($x=0,5; 1,0; 1,5$), осаджених на ситалових підкладках на їх структуру і механізми розсіювання носіїв струму. Встановлено, що домінуючу роль відіграє розсіювання носіїв струму на поверхні зумовлене збільшенням розмірів нанокристалітів із товщиною парофазних структур.

Ключові слова: LAST, розсіювання носіїв, рухливість, поверхня, наноструктура.

Стаття постуила до редакції 11.05.2014; прийнята до друку 15.09.2014.

Вступ

Плюмбум телурид – ефективний термоелектричний матеріал для середньотемпературної області (500-850) К. Високий інтерес до його дослідження, який не зменшується впродовж багатьох років, зумовлений як унікальністю фізико-хімічних властивостей, так і відносно нескладною технологією отримання якісних кристалів.

У 2004 році було повідомлено про високопродуктивний термоелектричний матеріал із загальною хімічною формулою $Pb_{18}Ag_{2-x}Sb_xTe_{20}$. Цей матеріал було названо LAST. [1]

Останні сполуки мають переважно структуру NaCl ($Fm\bar{3}m$ симетрії), і, таким чином, можуть розглядатися як PbTe співлегований сурмою і сріблом (рис.1)

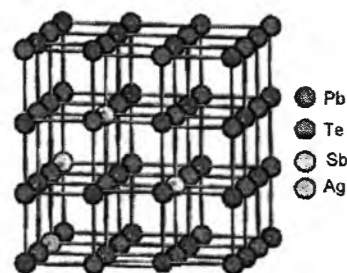


Рис. 1. Кристалічна структура систем LAST $Pb_{18}AgSbTe_{20}$.

Було виявлено, що термоелектричні властивості сполук LAST дуже чутливі до хімічного складу [2]. LAST матеріали як p- так і r-типу можуть бути отримані шляхом регулювання хімічного складу, що робить систему особливо перспективною для застосування у виробництві електроенергії. Тому має зміст оптимізація складу для отримання кращих термоелектричних властивостей.

У даній роботі досліджено фазовий склад, структуру і особливості механізмів розсіювання носіїв струму у тонких плівках на основі сполук $Pb_{18}Ag_{0,5}Sb_{1,5}Te_{20}$ та $Pb_{18}Ag_{1,5}Sb_{0,5}Te_{20}$, осадженого на ситалових підкладках у залежності від їх товщини.

I. Методика експерименту

Синтез сполук для наважок складів $Pb_{18}Ag_{0,5}Sb_{1,5}Te_{20}$, $Pb_{18}Ag_{1,5}Sb_{0,5}Te_{20}$ проводили у вакуумованих до залишкового тиску 10^{-4} Па кварцових ампулах, які помішували у двозонні електропечі. Розрахунок мас компонентів виконували з 50-ти кратним запасом міцності ампул, враховуючи температурну зміну критичної механічної напруги на розтяг кварцового скла C5-1. Граничний тиск визначали за величиною парціального тиску найбільш легкої компоненти (халькогену) [3]. Використані речовини чистотою 99,99% (метали та халькогени). Зважування речовин проводили на аналітичних терезах ВЛР-200М з точністю до

0,05 мг. У процесі вакуумування ампул їх прогрівали для видалення речовин з внутрішніх стінок не змінюючи температури завантажених речовин.

Двوزонна електропеч опору з точністю могла здійснювати коливання на кути $\pm 30^\circ$ відносно горизонтального положення з періодом 300 с, що використовувалось для примусового перемішування компонентів сполук. Електроживлення технологічних пристроїв здійснювали з використанням високоточних регуляторів температури ВРТ-3, параметри зворотніх зв'язків яких були узгоджені з параметрами електропечей. Температуру контролювали термомпарами «хромель-алюмель», сигнали яких зменшували подільниками напруги до величин, передбачених технічними умовами експлуатації ВРТ. Числові значення температури синтезу, визначені з діаграм стану [4], уточнювали розрахунками константи рівноваги методами хімічної термодинаміки.

Для підвищення гомогенності сполук здійснювали їх примусове перемішування двічі: один раз після переведення у рідкий стан найтугоплавкішою компоненти, а другий - після досягнення температур синтезу (1240 К для телуриду плюмбуму). У кожному випадку виконували не менше трьох коливань, після чого піч зупиняли у горизонтальному положенні і витримували при температурі синтезу впродовж 48 год. Охолодження технологічних пристроїв здійснювали у дистанційному режимі керування ВРТ зі швидкістю 5 К/год до температури (300...400) °С, а надалі - з швидкістю до 10 К/год, що забезпечувало формування незначних термічних напруг у зразках. Однорідність синтезованих сполук перевіряли дослідженням електричних та термоелектричних властивостей зразків, вирізаних із різних частин. Результати показали достатню їх однорідність.

Плівки для дослідження отримували осадженням пари наперед синтезованого матеріалу у вакуумі на ситалові підкладки. Температура випарника складала $T_v=870$ К, а температура підкладок $T_p=470$ К. Товщину плівок задавали часом осадження $\tau \approx (15-410)$ с в межах $d=(180-6.7 \cdot 10^3)$ нм.

Фазовий склад і структуру досліджуваних конденсатів отримано на автоматичному дифрактометрі STOE STADI P (виробник фірма „STOE & Cie GmbH”, Німеччина) з лінійним позиційно-прецизійним детектором PSD за схемою модифікованої геометрії Гіньє, метод на проходження (CuK α_1 -випромінювання; увігнутий Ge-монохроматор (111) типу Іоганна; $2\theta/\omega$ -сканування, інтервал кутів 2θ $20.000 \leq 2\theta \leq 120.305$ °2 θ з кроком 0.015 °2 θ ; крок детектора 0.480 °2 θ , час сканування в кроці 60-300 с, температура при зйомці $T = 24.0 \pm 0.2$ °С, $U = 40$ кВ, $J = 35$ мА). Експериментальні лінійні коефіцієнти поглинання визначено шляхом логарифмічного відношення інтенсивності первинного променя до інтенсивності первинного променя після проходження крізь

фоновий та робочий зразки. Атестацію апаратури проведено за допомогою стандартів NIST SRM 640b (Si) [5] та NIST SRM 676 (Al₂O₃) [6].

Первинну обробку експериментальних дифракційних масивів, розрахунок теоретичних дифрактограм відомих сполук з метою ідентифікації фаз, уточнення параметрів елементарних комірок проводили за допомогою пакету програм STOE WinXPOW (версія 3.03) [7] та PowderCell (версія 2.4) [8].

Уточнення кристалічної структури фаз у зразках в ізотропному наближенні для параметрів зміщення атомів проведено методом Рітвельда [9] з використанням функції профілю *pseudoVoigt* за допомогою програми FullProf.2k (версія 5.30) [10] із пакета програм WinPLOTR [11]. Корекція на поглинання враховувалася шляхом виміру ефективного коефіцієнту абсорбції плівок із зразками згідно [7] та під час уточнення структури по типу “Transmission geometry (STOE)” [10]. Можлива переважаюча орієнтація (текстура) зерен основної фази PbTe визначалася за допомогою функції переважаючої орієнтації Марша-Долласа, імовірний зсув площини зразка із осі дифрактометра враховувався шляхом уточнення геометричних поправок. Кількісний фазовий аналіз проведено під час уточнення методом Рітвельда, використовуючи методику Хілла та Говарда [12].

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

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 (NT0MDT, Росія). За результатами АСМ-досліджень у програмі WSxM 4.0 Developer 10.4 визначені розміри окремих нанокристалів.

I. Результати експерименту

Приймаючи до уваги можливість Х-дифракційного фазового та структурного аналізу можна стверджувати, що досліджений конденсат виявився практично однофазним лише у випадку

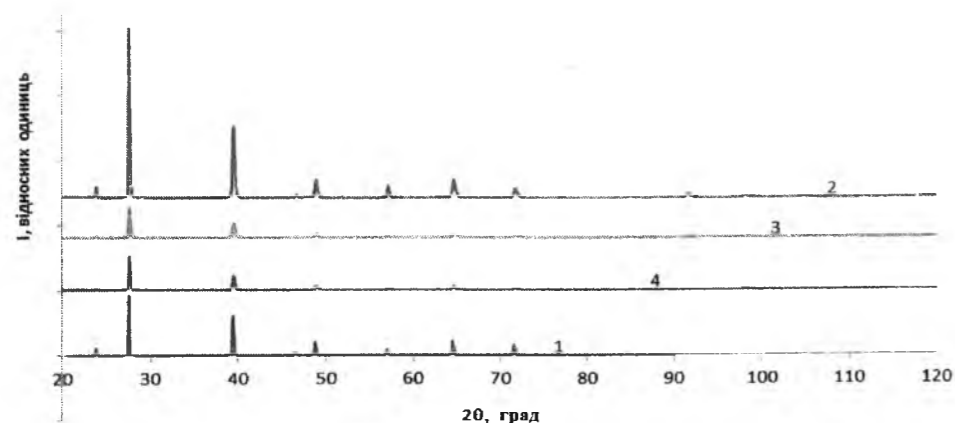


Рис. 2. X-дифрактограми синтезованих LASTів складу: чистий PbTe (1) та $Pb_{18}Ag_{0.5}Sb_{1.5}Te_{20}$ (2) $Pb_{18}Ag_1Sb_1Te_{20}$ (3) $Pb_{18}Ag_{1.5}Sb_{0.5}Te_{20}$ (4).

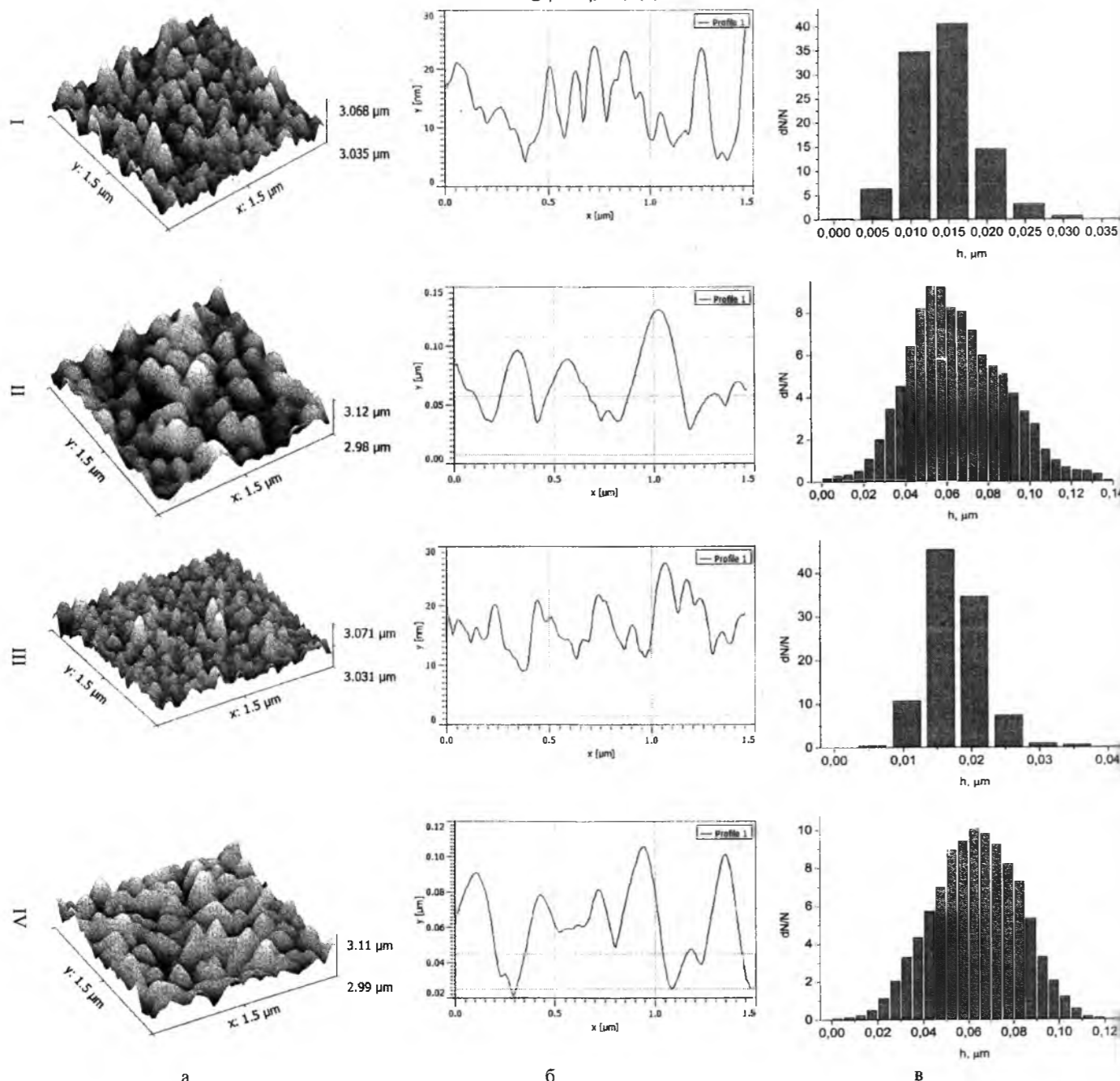


Рис. 3. 3D АСМ зображення (а), профілограми (б), та гістограми розподілу висоти (в) на поверхні плівок: $Pb_{18}Ag_{0.5}Sb_{1.5}Te_{20}$ - I, II; $Pb_{18}Ag_{0.5}Sb_{1.5}Te_{20}$ - III, IV; товщиною d, нм: 540(I), 1620(II) 270(III), 3240 (IV) на підкладках із ситалу.

Результати x-дифракційного аналізу LASTів

№ зр.	Опис зразка	Основна фаза	Вміст (mass %)	Параметр елементарної комірки a, Å	Додаткова фаза, вміст (mass %)
17-0	PbTe	PbTe СТ NaCl ПГ <i>Fm-3m</i> Z = 4	100	6.4591(3)	—
17-1	$Pb_{18}Ag_{0.5}Sb_{1.5}Te_{20}$		96.81±1.15	6.4498(8)	$Sb_8Te_3^*$ 3.2(1)
17-2	$Pb_{18}Ag_1Sb_1Te_{20}$		97.4±1.0	6.4523(9)	Sb (ST As) ПГ <i>R-3m</i> 2.6(4)
17-3	$Pb_{18}Ag_{1.5}Sb_{0.5}Te_{20}$		~100 ²	6.4511(5)	Sb_2Te_3 (ST Bi_2Te_3) ПГ <i>R-3m</i> 1.28(9)

Примітка* Ідеалізована структура фази, згідно роботи [Kifune K. et al Crystallization of the chalcogenide compound Sb_8Te_3 Acta Crystallogr. B (2011) 67, 381-385: average structure determined; incommensurate structure refined in superspace; temperature dependence studied].

Сам зразок є сильно „напруженим”, розміри доменів когерентного розсіювання невеликі і є суттєвий ступінь дислокації, внаслідок чого уточнення кристалічної структури фаз не зовсім задовільне.

зразків чистого PbTe № 17-0(табл. рис.2).

Основною фазою в усіх зразках є PbTe структурного типу NaCl (просторова група *Fm-3m*). Додаткові фази у переважно слідових кількостях – Sb, Sb_2Te_3 , Sb_8Te_3 виявились у сполук LAST всіх досліджуваних складів (табл.) Найкращої чистоти щодо фазового складу виявилася сполука LAST $Pb_{18}Ag_{1.5}Sb_{0.5}Te_{20}$ (табл., рис.1. – дифрактограма 4)

На рис. 3, I-IV наведено АСМ-зображення поверхні наноструктур хімічних складів $Pb_{18}Ag_{0.5}Sb_{1.5}Te_{20}$ та $Pb_{18}Ag_{1.5}Sb_{0.5}Te_{20}$. Видно, що парофазний конденсат сформований із нанорозмірних кристалітів пірамідальної форми.

Встановлено, що середні розміри нанокристалітів із товщиною конденсату збільшуються (рис. 3, рис. 4). Зміна хімічного складу не значно впливає на форму та розміри нанокристалітів але для структур на основі сполук $Pb_{18}Ag_{0.5}Sb_{1.5}Te_{20}$ розміри зерен з товщиною зростають значно швидше ніж для $Pb_{18}Ag_{1.5}Sb_{0.5}Te_{20}$ (рис. 4).

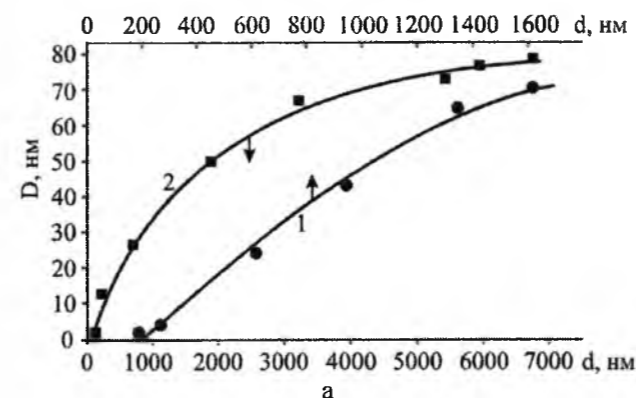


Рис. 4. Залежність середніх розмірів нанокристалітів (D) від товщини (d) плівок: 1,● – $Pb_{18}Ag_{0.5}Sb_{1.5}Te_{20}$, 2,■ – $Pb_{18}Ag_{1.5}Sb_{0.5}Te_{20}$.

Що стосується товщинних залежностей електричних параметрів парофазних конденсатів, то

вони зводяться до наступного. Питома електропровідність (σ) із товщиною (d) (зменшенням $1/d$) зростає для всіх досліджуваних структур (рис. 4). $\sigma, \text{Om}^{-1}\text{cm}^{-1}$

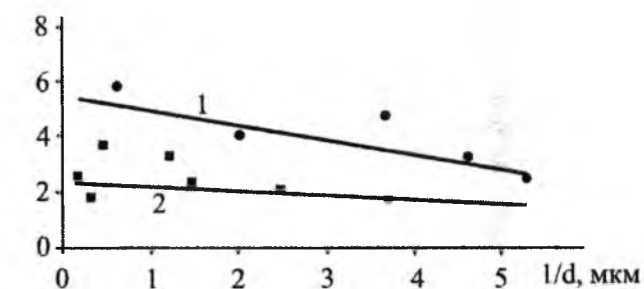


Рис. 5. Залежність питомої провідності (σ) від оберненої товщини ($1/d$) для плівок: 1,● – $Pb_{18}Ag_{0.5}Sb_{1.5}Te_{20}$, 2,■ – $Pb_{18}Ag_{1.5}Sb_{0.5}Te_{20}$.

Рухливість носіїв струму (μ) конденсатів адекватно змінюється із товщиною (d) (рис. 5): дещо зростає із збільшенням d. Останнє добре корелює також із характером зміни розмірів нанокристалітів: – характерна насиченість їх значень для конденсатів при $d > (1000-3000)$ нм (рис. 3).

Достатньо низькі значення питомої електропровідності (σ) та холлівської рухливості(μ) за умови значної концентрації носіїв p-типу ($n \approx 10^{19} \text{cm}^{-3}$) зумовлена фазовою неоднорідністю конденсатів: присутні крім PbTe ще і Sb_8Te_3 та Sb (табл.)

II. Обговорення результатів

Відносно товщинних d-залежностей структурних і електричних параметрів конденсатів (рис. 3 – рис. 5), то їх можна пояснити механізмами

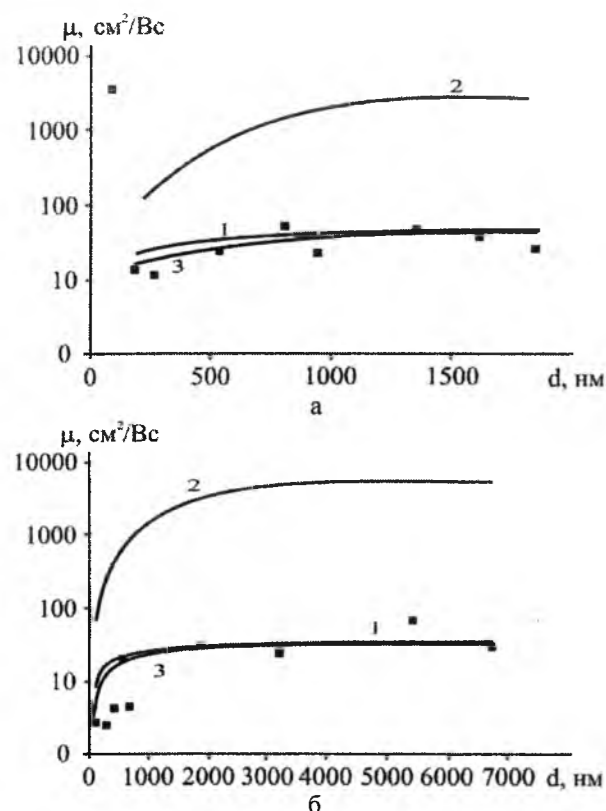


Рис. 6. Залежність рухливості носіїв струму (μ) від товщини (d) для свіжовирощених плівок (а – $Pb_{18}Ag_{0,5}Sb_{1,5}Te_{20}$; б – $Pb_{18}Ag_{1,5}Sb_{0,5}Te_{20}$). Рухливість носіїв при врахуванні: 1 – розсіювання на поверхні (μ_n); 2 – розсіювання на межах зерен (μ_s); 3 – сумарна рухливість (μ) згідно (1). Точки – експеримент.

розсіювання носіїв струму на міжзеренних межах та поверхні [14]. Так, зокрема, за умови переважання розсіювання носіїв струму на поверхні (μ_n) і межах зерен (μ_s) загальна рухливість носіїв струму (μ) у плівок визначається правилом Маттісена [14]. Якщо концентрація носіїв і ефективна маса є сталими, тоді

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{\mu_n} + \frac{1}{\mu_s}, \quad (1)$$

де μ – експериментально визначена рухливість.

Час між двома актами розсіювання на межах кристалітів τ_3 визначається як

$$\tau_3 = D\nu^{-1}, \quad (2)$$

де ν – теплова швидкість носіїв. При цьому згідно [13]:

$$\mu_3 = \frac{2q}{h} D \left(\frac{3n}{\pi} \right)^{-1/3}, \quad (3)$$

де D – середній розмір зерна, q – заряд носіїв, n – концентрація носіїв, h – стала Планка.

Рухливість носіїв струму у випадку дифузного розсіювання на поверхні визначається як [16]:

$$\mu_n = \mu_v (1 + \lambda/d)^{-1}. \quad (4)$$

Тут λ – середня довжина вільного пробігу носіїв, μ_v – рухливість об'ємного матеріалу.

Згідно моделі Тейлора [15] розсіювання носіїв заряду на межах зерен описується часом релаксації τ_0 таким чином, що $\lambda = \tau_0 \nu$, де λ – ефективний середній

вільний пробіг носіїв заряду у нескінченно товстій плівці. Тоді

$$\sigma = \sigma_0 \left[1 - \frac{3}{8} \lambda \frac{(1-P)}{d} \right]. \quad (5)$$

Тут σ_0 – питома електропровідність у нескінченно товстій плівці. Рівняння (5) виражає пряму лінію $y = A \pm Bx$ у координатах $\sigma \sim d^{-1}$, де $A = \sigma_0$;

$$B = -\frac{3}{8} \sigma_0 \lambda (1-P).$$

Із рівняння (5) випливає, що пряма лінія пересікає вісь ординат при $d^{-1} \rightarrow 0$ у точці, що визначає σ_0 . Тангенс кута нахилу прямої визначає величину в яку входить λ . Якщо розглядати дифузне розсіювання (тобто $P=0$), то можна визначити λ і σ_0 . Знаючи довжину вільного пробігу (λ) (рис. 5), та використавши формулу (4) маємо залежність поверхневої рухливості μ_n від товщини. Аналогічно за середніми розмірами кристалітів (D) та експериментальне значення концентрації (n) із виразу (3) отримаємо величину рухливості яка враховує вплив розсіювання носіїв на міжзеренних межах (μ_s) (рис. 5).

Для кімнатних температур згідно експериментальних залежностей питомої електропровідності (σ) від оберненої товщини ($1/d$) конденсатів (рис. 5) середня довжина вільного пробігу λ носіїв струму розрахована згідно моделі Тейлора, для тонких плівок на основі $Pb_{18}Ag_{0,5}Sb_{1,5}Te_{20}$ складає ~ 24 нм, а для $Pb_{18}Ag_{1,5}Sb_{0,5}Te_{20}$ ~ 31 нм, що пов'язано з різною структурною досконалістю конденсатів (рис. 3, рис. 4).

На основі аналізу результатів досліджень (рис. 6) можна стверджувати, що основний внесок у рухливість носіїв заряду дає дифузне розсіювання на поверхні (μ_n) (рис. 6, в – криві 1), вплив міжзеренних меж (μ_s) значно менший завдяки зростанню розмірів зерен.

Висновки

1. Досліджено залежності розмірів нанокристалітів питомої провідності та рухливості носіїв струму у тонких плівках на основі сполук LAST $Pb_{18}Ag_{2-x}Sb_xTe_{20}$ у залежності від їх товщини та хімічного складу.

2. Визначено середню довжину вільного пробігу носіїв струму та їх рухливості при розсіюванні на поверхні та міжзеренних межах нанокристалітів.

3. Показано, що домінуючими механізмами є розсіювання носіїв на поверхні, а не на міжзеренних межах, що пов'язано із значними розмірами нанокристалітів у тонко плівкових структурах.

Робота виконана згідно комплексного наукового проекту МОН України (державний реєстраційний номер 0113U000185, 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;
Дзундза Б.С. – кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник;
Мудрий С.І. – доктор фізико-математичних наук, професор;
Костюк О.Б. – аспірант;
Маковийшин В.І. – аспірант;
Яворський В.С. – магістрант;
Криськов У.А. – кандидат фізико-математичних наук, доцент
Семко Т.О. – аспірант.

- [1] K. F. Hsu et al., Science 303, 818 (2004).
- [2] H. Wang et al., Appl. Phys. Lett. 88, 092104 (2006).
- [3] Патент України на корисну модель № 43898. Спосіб отримання високо однорідних халькогенідних напівпровідникових матеріалів A^4B^6 . Власенко О.І., Криськов А.А., Криськов Ц.А., Левицький С.М. Опубл. 10.09.2009 р.
- [4] В.М Глазов., В.Б., Лазарев В.В., Жаров Фазовіе диаграммы простых веществ. (Наука, Москва, 1980)
- [5] SRM 640b: Silicon Powder 2 θ /d-Spacing Standard for X-ray Diffraction, National Institute of Standards and Technology, U.S. Department of Commerce: Gaithersburg, MD, 1987.
- [6] SRM 676: Alumina Internal Standard for Quantitative Analysis by X-ray Powder Diffraction, National Institute of Standards and Technology, U.S. Department of Commerce: Gaithersburg, MD, 2005.
- [7] STOE WinXPOW, version 3.03. Stoe & Cie GmbH, Darmstadt, Germany, 2010.
- [8] Kraus W., Nolze G. Powder Cell for Windows (version 2.4). (Federal Institute for Materials Research and Testing, Berlin, March 2000).
- [9] Young R.A. (Ed.) The Rietveld Method (IUCr Monographs of Crystallography. N. 5. International Union of Crystallography, Oxford University Press, 1993)
- [10] Rodriguez-Carvajal J., Commission on Powder Diffraction (IUCr). Newsletter, 26, 12, (2001)
- [11] Roisnel T., Rodriguez-Carvajal J., Mater. Sci. Forum, 378–381, 118, (2001)
- [12] Hill R. J., Howard C. J., J. Appl. Cryst., 20, 467, (1987).
- [13] Поверхностные свойства твердых тел. Под. ред. М. Грина. Мир, М. 432 с. (1972).
- [14] P.R. Vaya, J. Majht, B.S.V. Gopalam, C. Dattatrepan, Phys. Stat. Sol. (a), 87(341), 341 (1985).
- [15] Фреїк Д.М., Чав'як І.І., Дзундза Б.С., Костюк О.Б., Фізика і хімія твердого тіла. 13(1), 73 (2012).
- [16] Tellier C.R., Tosser A.J., Boutrit C., Thin Solid Films, 44, 201 (1977).

D.M. Freik¹, B.S. Dzundza¹, S.I. Mudryy², O.B. Kostyuk¹, V.I. Makovyshyn¹,
 R.S. Yavorsky¹, U.A. Kryskov³, T.O. Semko¹

Structure and Transport Phenomena in films $Pb_{18}Ag_{2-x}Sb_xTe_{20}$ (LAST) on Sital Substrate

¹Vasyl Stefanyk Precarpathian National University 57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine, E-mail: fess@pu.if.ua

²Ivan Franko National University of Lviv, Kyryla and Mefodiya Str., 8 Lviv, 79005, Ukraine;

³Ivan Ogienko Kam'yanets Podolsky National University 61, Ogienko St., Kam'yanets Podolsky, 32300, Ukraine

Influence of the thickness of thin films based compounds $Pb_{18}Ag_{2-x}Sb_xTe_{20}$ ($x = 0,5; 1,0; 1,5$), deposited on sital substrates from their structure and scattering mechanisms are research. Defined that the dominant role playing scattering on the surface due to the increasing size of nanocrystals with increasing of thickness vapor-phase structures.

Keywords: LAST, scattering mechanisms for charge carriers, mobility, surface, nanostructure.

Л.І. Никируй¹, І.І. Чав'як²

Вплив термічного відпалу та радіаційного опромінення на субструктуру плівок SnTe, вирощених методом «гарячої стінки»

¹Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76018, Україна, E-mail: freik@pri.if.ua.
²Івано-Франківський національний медичний університет,
вул. Галицька, 2, Івано-Франківськ, 76000, Україна

У роботі наведено результати дослідження із впливу відпалів епітаксійних плівок SnTe / (111) BaF₂ у вакуумі і на повітрі, а також опромінення альфа-частинками енергією ~ 5 МеВ на їх субструктурні параметри.

Ключові слова: станум телурид, структура, тонкі плівки.

Стаття поступила до редакції 23.07.2014; прийнята до друку 15.09.2014.

Вступ

У напівпровідниковому матеріалознавстві значна увага приділяється станум телуриду, який використовують у термоелектриці та ІЧ-техніці [1]. SnTe характеризується значною областю гомогенності із повним зміщенням на боці телуру (~ 1 ат.%), що обумовлює високу концентрацію носіїв заряду та р-тип провідності [1-3].

Для потреб мікро- і наноелектроніки не менш важливим фактором є реалізація широкого комплексу властивостей у тонкоплівковому варіанті. При цьому основним фактором, що визначає комплекс властивостей, крім вибору оптимальної технології є наступні впливи теплових і радіаційних полів [4].

Методи вирощування, а також структурні та фізичні властивості тонких плівок станум телуриду тривалий час досліджуються, а результати публікуються. Так, зокрема, у оглядах [5-7] наведено дані щодо епітаксійних плівок сполук AIVBVI, отриманих різними методами із парової фази випаровуванням у вакуумі (відкрите випарування – з однокімковими, двокімковими з незалежним підігрівом і двокімковими з ізотермічними випарниками), випаровуванням у квазізамкнутому об'ємі («гаряча стінка» та інші) [3, 5-7]. Зауважимо, що метод «гарячої стінки» забезпечує одержання епітаксійних плівок, які не поступаються, а в ряді випадків перевищують за електричними властивостями монокристали [3, 5]. Тому не дивно, що цей метод широко використовується на практиці

[3].

При цьому важливим питанням є визначення стабільності паро фазних конденсатів до впливу зовнішніх факторів.

У даній роботі саме проведено вивчення впливу відпалу на повітрі і вакуумі та радіаційного опромінення альфа-частинками на структурні характеристики епітаксійних плівок станум телуриду.

I. Методика експерименту

Тонкі плівки станум телуриду отримано методом «гарячої стінки» випаровуванням наважки із наперед синтезованої сполуки SnTe при температурі T_B = 820 К. Підкладками служили свіжі сколи (111) монокристалів BaF₂. З метою запобігання осадження пари на шляху підходу до підкладки температура стінок T_C витримувалася на (30-50) К вищою від температури випарника T_B, щоб унеможливити осадження на них пари сполуки. Маса наважки була однаковою для усіх умов вирощування структур. Швидкість росту плівок SnTe складала ~ 3 нм · с⁻¹, а товщина 5-8 мкм.

Сталу ґратки епітаксійних плівок визначали модифікованим методом Бонда на двокристалльному X-променевому дифрактометрі ДРОН-3 із використанням CuK_{α1}-випромінювання [8]. Параметри реальної структури (розміри областей когерентного розсіювання – ОКР) у напрямку дифракційного вектора L₁ і нормально до нього L₂;

неоднорідність міжплощинних відстаней – мікродформації $\epsilon = \Delta d/d$; кутові розорієнтації α визначали аналізом розширення дифракційних кривих відбивань (111) і (222) SnTe, отриманих за схемою (n, -m) при (θ-2θ) та ω-скануванні [9].

Радіаційна обробка плівок проводилася на установці АОИС-17Б із радіонуклідними джерелами альфа-випромінювання ²³⁸Pu [10]. Густина потоку альфа-частинок забезпечувалася на рівні 2·10⁷ см⁻²с⁻¹ із енергією вихідного альфа-опромінення 4,5-5,0 МеВ.

II. Термічний відпал

Отримані епітаксійні плівки SnTe являли собою мозаїчні кристали з орієнтацією площинами октаедра (111) або куба (100) паралельно (111) фтористому барію з блоками мозаїки b = 2·10⁻²...10⁻⁴ мкм, мозаїчністю $\alpha = 3...20'$, відповідно. При витримці таких зразків на повітрі спостерігається деяке зменшення параметра ґратки. Наступний відпал плівок у вакуумі при 710 К протягом 1 год. значно збільшує період кристалічної ґратки, змінює півширину дифракційних кривих, обумовлених зменшенням мікродформацій ϵ і ростом областей когерентного розсіювання в площині плівки L₂ (рис. 1).

Витримка на повітрі при кімнатній температурі відпалених у вакуумі плівок обумовлює деяке зменшення періоду ґратки а та покращення субструктурних параметрів L₂, ϵ (рис. 1). ОКР в напрямку, перпендикулярному площині зразка L₁ і мозаїчність α в межах похибки експерименту не змінюються. Наступні відпали у вакуумі плівок і

витримка їх на повітрі призводять до таких же самих змін структурних характеристик (рис. 1). Проте, відносна зміна визначуваних параметрів значно менша, ніж у першому випадку (рис. 1).

Підвищення температури ізохорного (1 год) відпалу на повітрі конденсатів SnTe / (111) BaF₂ в інтервалі температур T₀ = (270-870) К зумовлює зменшення параметра ґратки і величини мікродформації ϵ (рис. 2, в, крива 1, 3). Область когерентного розсіювання L₂ і мозаїчність при цьому зростають (рис. 1, б – криві 2, 4). Відзначені особливості зумовлені однозначним впливом двох факторів: процесами рекристалізації та взаємодії із атмосферним киснем.

III. Радіаційне опромінення

Вихідні зразки являли собою мозаїку із монокристалічних блоків розмірами 0,3...9 мм і кутовою розорієнтацією 4...8', орієнтованих площиною (111) паралельно поверхні підкладки – сколи (111) BaF₂. Дозові залежності структурних параметрів епітаксійних плівок істотно залежать від їх товщини. Для плівок товщиною 2...6 мкм (тонкі плівки) характерне зменшення або ж слабкий ріст значень ширин $\beta^{\theta-2\theta}$, β^{ω} дифракційних кривих

обох порядків відбивання (111) (222) при θ-2θ і ω-сканування із збільшенням дози опромінення (рис. 2, а, б). Ширини дифракційних кривих товстих (7...10 мкм) плівок з дозою тільки збільшуються (рис. 3, а, б). Це і обумовлює деяку якісну різницю у дозових залежностях інших структурних параметрів тонких (рис. 2, в, г, д, е) і товстих (рис. 3, в, г, д, е) плівках. Так, якщо у першому випадку

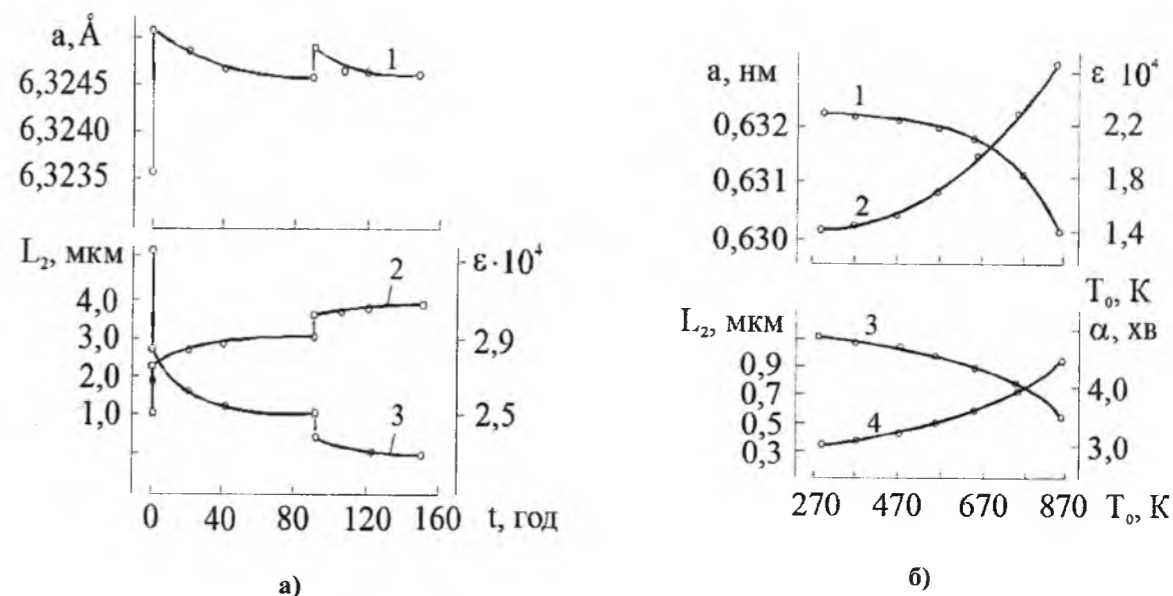


Рис. 1. Залежність структурних параметрів епітаксійних плівок SnTe / (111) BaF₂ від: а) – часу витримки на повітрі при 300 К після відпалу у вакуумі (показано стрілками), б) – температури відпалу на повітрі: 1 – параметр кристалічної ґратки (а); 2 – область когерентного розсіювання у площині плівок (L₂); 3 – мікродформація (ϵ); 4 – мозаїчність (α).

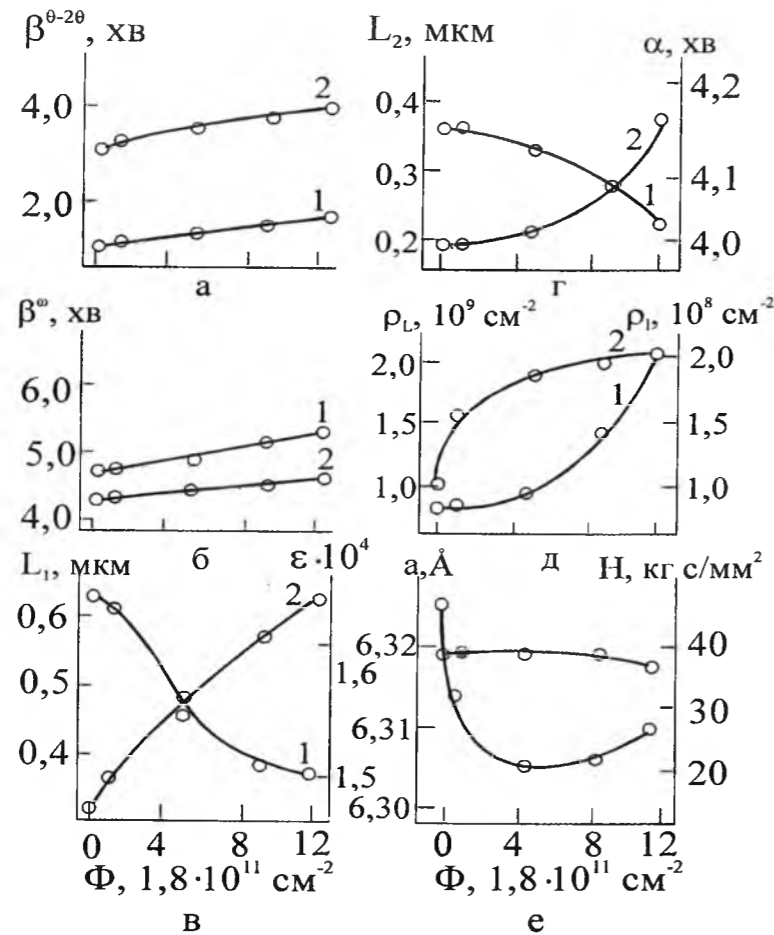


Рис. 2. Залежність розширення $\beta^{\theta-2\theta}$, β^{ω} X-дифракційних кривих $\theta-2\theta$ – (а), ω – (б) скануванні при реєстрації двох порядків відбивання ((111) – 1, (222) – 2), областей когерентного розсіювання L_1 (в – 2) і L_2 (г – 1), неоднорідності міжплощинних відстаней ϵ (в – 1), кутової розорієнтації α (г – 2), густини дислокацій на межах субблоків ρ_L (д – 2), і всередині блоків ρ_C (д – 1), параметра елементарної комірки a (е – 2) і мікротвердості H (е – 1) епітаксійних плівок станум телуриду товщиною 2 мкм від дози опромінення Φ альфа-частинками.

неоднорідність міжплощинних відстаней ϵ зменшується (рис. 2, в, крива 1), то в другому – збільшується (рис. 3, крива 2). З цим корелює і зміна густини дислокацій всередині блоків ρ_C , яка для тонких плівок має тенденцію до зменшення з дозовою (рис. 2, д, крива 1), а для товстих – збільшується (рис. 3, д, крива 2). Відзначимо також, що якщо для тонких плівок густина дислокацій на границях блоків ρ_L порівнянна з густиною ρ_C всередині блоків (рис. 2, д), то для товстих вона перевищує ρ_C на цілих два порядки (рис. 3, д). Дозові залежності інших субструктурних параметрів тонких і товстих плівок співпадають: кутова розорієнтація α монотонно зростає (рис. 2, г, рис. 3, г – криві 2); області когерентного розсіювання L зменшуються (рис. 2, в – крива 2; рис. 3, в – крива 1; рис. 2, г; рис. 3, г – криві 1); параметр елементарної комірки a не змінюється (рис. 2, е; рис. 3, е – криві 2); мікротвердість H зменшується по експоненціальному закону (рис. 2, е; рис. 3, е – криві 1) [11].

Отримані експериментальні результати пояснюються конкуруючим впливом при опроміненні процесів релаксації нерівноважності і накопичення радіаційних дефектів [12]. Вихідні

зразки, за рахунок великої густини дефектів (рис. 2, д; рис. 3, д) і відхилень від стехіометрії ($10^{20} \dots 10^{21} \text{ см}^{-3}$) є структурно недосконалими. Опромінення ж тонких плівок відповідає малим дозам радіаційної обробки, оскільки довжина пробігу альфа-частинок (7...9 мкм [13]) більша товщини плівок. Тому в тонких плівках переважають релаксаційні процеси і на дозових залежностях спостерігається структурне упорядкування: зменшення значень ширин дифракційних кривих (рис. 2, а – крива 2; рис. 3, б – крива 1), величин мікронапруг (рис. 2, в – крива 1). Для товстих плівок увесь потік альфа-частинок гальмується у матеріалі, що відповідає великим дозам опромінення [13]. Тому починають переважати процеси накопичення радіаційних дефектів, які приводять до розупорядкування і спостережуваному погіршенню структурних параметрів товстих епітаксійних плівок: збільшуються ширини дифракційних кривих відбивання (рис. 3, а, б), мікронапруги кристалічної ґратки (рис. 3, в – крива 2), кутової розорієнтації (рис. 3, г – крива 2), густини дислокації (рис. 3, д), а також зменшуються області когерентного розсіювання (рис. 3, в – крива 1; рис. 3, г – крива 1).

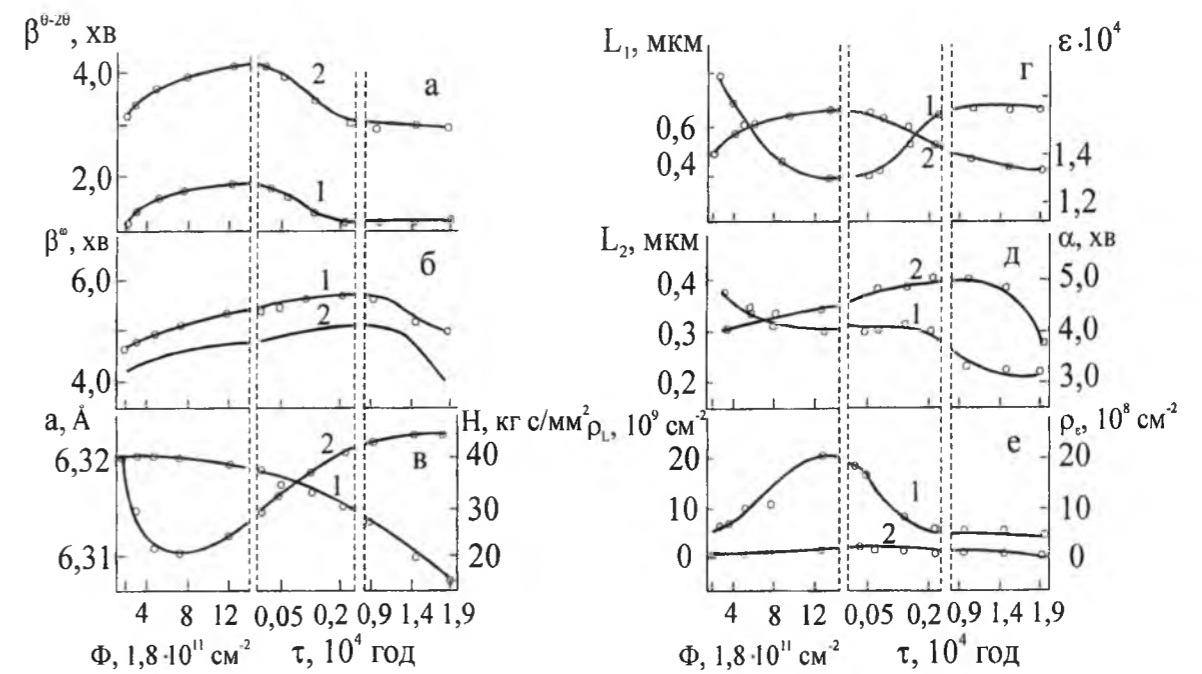


Рис. 3. Залежність розширення $\beta^{\theta-2\theta}$ (а), β^{ω} (б) X-дифракційних кривих для відбивання (111) – 1, (222) – 2, областей когерентного розсіювання L_1 (г – 2) і L_2 (д – 1); неоднорідності міжплощинних відстаней ϵ (в – 1); кутової розорієнтації α (г – 2); густини дислокацій на межах субблоків ρ_L (д – 2) і всередині блоків ρ_C (д – 1); параметра елементарної комірки a (е – 2) і мікротвердості H (е – 1) епітаксійних плівок станум телуриду товщиною 10 мкм від дози опромінення Φ альфа-частинками та часу τ наступного відпалу на повітрі при 300 К.

Слід відмітити, що спостережуване експериментальне погіршення параметрів L_1 , L_2 , α , ρ_L тонких плівок з дозою опромінення (рис. 2) зв'язане з ізотропністю радіаційного джерела опромінення і розмиттям похилої початкової ділянки гаусівської кривої радіаційних дефектів, характерної для плоскопаралельного пучка частинок [13].

Представлені експериментальні результати не дають конкретної відповіді на механізм заліковування і накопичення дефектів. Однак можна достатньо визначено припустити, що в спостережуваному радіаційно-стимульованому упорядкуванні тонких плівок (рис. 2) головну роль відіграє розпад і гомогенізація крупномасштабних накопичень зв'язаних дефектів на границях блоків. Накопичення великих густин радіаційних дефектів у товстих плівках обумовлене утворенням пар Френкеля типу "вакансія – міжвузловий атом" як у катіонній так і аніонній підґратках.

Перебування радіаційноопромінених зразків на повітрі при нормальних умовах обумовлює відновлення їх структурних характеристик (рис. 3 – праві частини). Так, ширини дифракційних кривих при $\theta-2\theta$ – скануванні і відповідно ОКР (L_1), мікронапруга ϵ відповідають своїм початковим значенням вже за перші $0,2 \cdot 10^4$ год. відпалу. Наступний їх відпал до $1,9 \cdot 10^4$ год. не приводить до істотних змін. Ширини дифракційних кривих при ω – скануванні для радіаційноопромінених плівок на початковому етапі перебування на повітрі продовжують зростати. Тільки достатньо великий їх

час відпалу ($1,4 \cdot 10^4$ год.) приводить до звуження дифракційних кривих. При цьому розміри ОКР в площині плівки L_2 з часом витримки на повітрі не відновлюють своїх початкових значень, а продовжують зменшуватись. Така поведінка може бути зв'язана з дією атмосферного кисню, який взаємодіє переважно з оловом, що приводить до погіршення деяких параметрів субструктури (L_2). Після утворення оксидного шару на поверхні плівки, подальша активна участь кисню затруднена. При цьому субструктурні параметри покращуються: ОКР (L_1) мають тенденцію до збільшення, а мозаїчність α істотно зменшується.

Висновки

1. Показано, що відпал плівок станум телуриду у вакуумі спричиняє зростання параметра ґратки, а витримка на повітрі – до його зменшення, що пояснено особливостями Т-х-діаграм бінарної сполуки SnTe, процесами ревіпарування телуру і окисленням.
2. Встановлено товщинний характер дозових залежностей параметрів субструктури структури епітаксійних плівок станум телуриду при α – опроміненні та наступному відпал на повітрі.
3. Показано, що якщо для плівок SnTe, товщиною (2-6) мкм неоднорідна мікрореформація ϵ і густина дислокацій всередині блоків ρ_C зменшуються із збільшенням дози опромінення

Ф. Для плівок ~ 10 мкм вони зростають. Дозові залежності інших параметрів реальної структури співпадають: мозаїчність α – зростає; області когерентного розсіювання у площині плівки L_2 і нормально до неї L_1 – зменшуються; параметр ґратки a – не змінюється; мікротвердість H – зменшується.

4. Наступна витримка радіаційно-опромінених плівок на повітрі при 300 К зумовлює відновлення їх структурних характеристик.

Автори висловлюють вдячність проф. Фрейку Д.М. за обговорення результатів досліджень і суттєві зауваження.

Робота виконана згідно наукових проектів відділу публічної дипломатії НАТО програми «Наука заради миру» (NUKR, SEPP 984536), та НАН України (Державний реєстраційний номер 0116U006281).

- [1] Н.Х. Абрикосов, Л.Е. Шелимова, Полупроводниковые материалы на основе соединений A^4B^6 (Наука, Москва, 1975).
- [2] В.М. Шперун, Д.М. Фрейк, В.В. Прокопів, Телурид олова. Фізико-хімічні властивості (Плай, Івано-Франківськ, 2002).
- [3] Д.М. Фрейк, М.А. Галушак, Л.И. Межиловская, Физика и технология полупроводниковых пленок (Вища школа, Львів, 1988).
- [4] Б.С. Дзундза, І.І. Чав'як, А.І. Ткачук, Г.Д. Матеїк, О.Л. Соколов, ФХТТ 11(3), 614-617 (2010).
- [5] J.N. Zemel, J.D. Jensen, R.B. Scholar. Phys. Rev. 140, A330 (1965).
- [6] Л.С. Палатник, В.К. Сорокинн, Изв. АН СССР. Неорган. материалы 5(5), 822 (1969).
- [7] Д.М. Фрейк, Изв. АН СССР. сер. Неорган. матер. 18(8), 1237 (1982).
- [8] W.L. Bond, ActaCryst. 13(10), 814 (1960).
- [9] Л.С. Палатник, М.Я. Фукс, В.М. Косевич, Механизм образования и субструктура конденсированных пленок. (Наука, Москва, 1972).
- [10] Б.М. Терентьев, А.А. Викулин, А.К. Школьный и др., Вопросы атомной науки и техники. Серия: Радиационная техника 2(37), 13-14 (1986).
- [11] K.L.I. Kobayashi, Y. Kato, Y. Katayama, K.P. Komatsubara. Solid State Commun. 17(7), 875 (1975).
- [12] K. Fukui, K. Yamazaki, T. Saito, S. Kondo, M. Watanabe. J. Phys. Soc. Jpn. 56(11), 4196-4197 (1987).
- [13] Д.М. Фрейк, Я.П. Салий, О.М. Возняк и др., УФЖ. 36(3) 419 (1991).

L.I. Nykyruy¹, I.I. Chaviyak²

The Influence of Thermal Annealing and Radiation Irradiation on substructure of “Hat Wall” SnTe Films

¹Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, Shevchenko Str. 57, Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine, e-mail: freik@pu.if.ua,
²Ivano-Frankivsk National Medical University, 2, Galyzka Str, Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine

The results of research of the influence of both the annealing epitaxial SnTe / (111) BaF₂ films in vacuum and radiation of ~ 5 MeV alpha particles on their substructure parameters presents in paper.

Keywords: Tin Telluride, structure, thin films.

УДК 544.22, 537.623

ISSN 1729-4428

Б.В. Кушнір¹, З.Р. Кудринський¹, В.М. Камінський¹, В.В. Хомяк²

Топологія поверхні тонкої оксидної плівки ZnO, сформованої на поверхні шаруватого кристалу GaSe

¹Чернівецьке відділення Інституту проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, вул. І. Вільде, 5, Чернівці, 58001, E-mail: chimspr@ukrpost.ua

²Чернівецький національний університет ім. Ю. Федьковича, вул. Коцюбинського, 2, Чернівці, 58000

Методом магнетронного напилення створено гетероструктуру n-ZnO – p-GaSe. Досліджено топологію поверхні тонкої оксидної плівки ZnO, що сформована на свіжосколотій поверхні шаруватого кристалу GaSe; встановлена область спектральної чутливості. Показано, що плівка ZnO має гексагональну структуру. Методом АСМ-зображень встановлено, що тонка оксидна плівка ZnO має зернисту структуру; виявлені багаточисленні канали, що свідчать про складний характер змочування підкладки оксидом цинку.

Ключові слова: селенід галію, ZnO, тонка плівка, гетероперехід, АСМ-зображення.

Стаття поступила до редакції 15.08.2014; прийнята до друку 15.09.2014.

Вступ

Оксид цинку є широкозонним напівпровідником ($E_g = 3,37$ eV) з енергією зв'язку екситона 60 меВ при кімнатній температурі. Підвищений інтерес до тонкопліткових шарів оксиду цинку (ZnO), а також CdO і їх твердих розчинів ZnO-CdO[1-3], викликаний унікальною комбінацією його оптичних і електрофізичних властивостей. Плівки ZnO, що володіють високою хімічною інертністю і стійкістю до атмосферного впливу, застосовуються у якості прозорого покриття у видимій та інфрачервоній (ІЧ) областях спектру для електричних контактів і буферних шарів тонкопліткових сонячних елементів і пристроїв відображення інформації [4].

Плівки оксиду цинку володіють хорошими п'єзоелектричними і електролюмінісцентними характеристиками і можуть застосовуватися в якості функціональних шарів в джерелах і детекторах ультрафіолетового та інфрачервоного випромінювання, оптичних затворах, елементах нелінійної оптики.

Моноселенід галію (GaSe) належить широкому класу шаруватих сполук A^3B^6 , гексагональна структура яких складається з шарів щільноупакованих моноатомних площин, що взаємодіють між собою за допомогою Ван-дер-Ваальсових сил. Характерною особливістю шаруватих кристалів є можливість отримання шляхом сколення підкладок з атомарно-дзеркальною поверхнею і малою кількістю обірваних зв'язків без використання механічної чи хімічної обробки

поверхні. Ця обставина робить моноселенід галію перспективним матеріалом для використання в якості підкладок при виготовленні різного роду фоточутливих діодних структур шляхом нанесення тонких плівок.

І. Зразки та методика експерименту

Монокристали GaSe вирощувались методом Бріджмена. Концентрація дірок складала $p \approx 10^{14}$ см⁻³, а рухливість $\mu_p \approx 50$ см²/В·С. Вони володіли яскраво вираженою шаруватою структурою. Тонкі оксидні плівки ZnO були напилені на ван-дер-ваальсові поверхні GaSe методом магнетронного розпилення за методикою, описаною в роботі [5].

Кристалічна структура гетероструктур n-ZnO – p-GaSe досліджувалась на установці ДРОН-3, що зібрана за схемою Брегг-Брентано, в монохроматичному CuK_α випромінюванні ($\lambda = 1,5418$ Е). Для обробки отриманих дифрактограм використовували програмне забезпечення LATIK-KARTA.

Поверхневу топологію тонких плівок ZnO досліджували методом атомно-силової мікроскопії (АСМ) на обладнанні Nanoscope IIIa Dimension 3000 SPM (Digital Instruments, USA).

Вимірювання спектрів фотовідгуку проводилось за допомогою монохроматора МДР-3 з роздільною здатністю 2,6 нм/мн. Спектральний розподіл відносної квантової ефективності фотоструму визначався відношенням фотоструму до числа

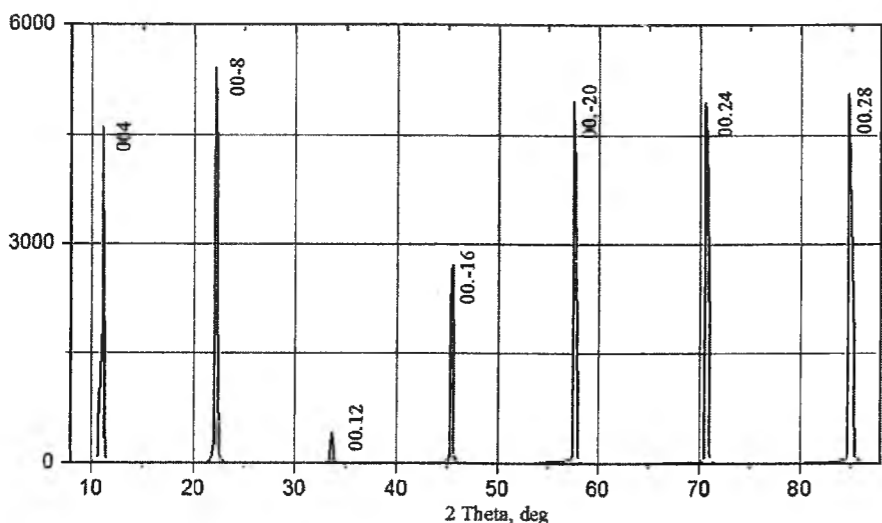


Рис. 1. Рентгенограма гетероструктури ZnO/GaSe.

падаючих фотонів і нормування до одиниці.

II. Результати та їх обговорення

Дифрактограма гетероструктури n-ZnO – p-GaSe показана на рис. 1.

Результати зйомки аналізували методом Рітвельда. Із приведеного аналізу встановлено, що структура підкладки відповідає структурі політипу ε-GaSe, а параметри ґратки наступні: $a = 3,755 \text{ \AA}$, $c = 15,9 \text{ \AA}$.

Зареєстровані також лінії слабкої інтенсивності структури ZnO. Індеси дифракційних ліній ZnO, перераховані на 100% інтенсивності ліній (I/I₀), їх структурні амплітуди |F(hkl)| множин повторюваності еквівалентних площин (Mn) та півширин дифракційного профілю (FWHM, рад.) приведені в таблиці.

Із приведених вимірів встановлено, що плівка ZnO має гексагональну структуру, просторова група P6 3mc (№186), періоди ґратки $a = 3,242 \text{ \AA}$, $c = 5,188 \text{ \AA}$ [4-5].

На рис. 2 показана двовимірна топологія поверхні ZnO на підкладці GaSe. Видно, що плівка має зернисту структуру. Їх орієнтація хаотична. Кожне зерно може представляти собою впорядковану кристалічну структуру ZnO. В спектрах фотовідгуку гетеропереходу n-ZnO – p-GaSe, які відображають поглинання світла як в підкладці, так і в плівці, повинен спостерігатися різкий край фоточутливості у високоенергетичній області, що відповідає значенню поглинання світла в ZnO.

На рис. 3 показано тривимірне зображення поверхні ZnO. На даному АСМ-зображенні є світлі та темні ділянки. Зародкові молекули оксиду об'єднуються в асоціації часток куполоподібної форми. Щільність подібних агломератів досить висока, а їх розміри лежать в межах 10 - 100 нм. Подібні нанотворення свідчать про слабе змочування ZnO підкладки GaSe. В плівці також появляються багаточисельні канали, викликані



Рис. 2. Двовимірна топологія поверхні ZnO на підкладці GaSe.

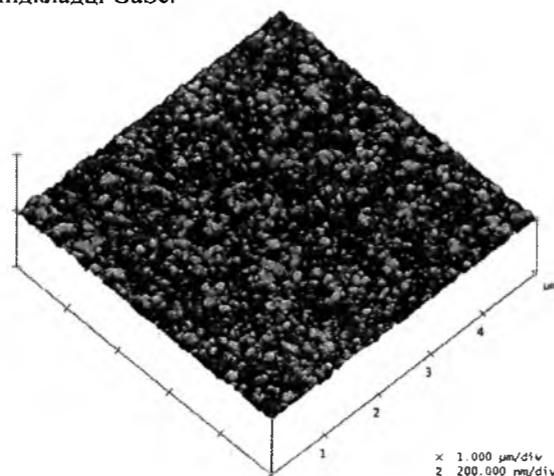


Рис. 3. Тривимірне АСМ-зображення поверхні ZnO на підкладці GaSe.

нерівномірністю нарощування оксиду ZnO.

На рис. 4 представлена спектральна фоточутливість гетеропереходу n-ZnO – p-GaSe.

Таблиця
Індеси дифракційних ліній ZnO, їх структурні амплітуди множин повторюваності еквівалентних площин та півширин дифракційного профілю

h	k	l	2Theta, deg	d/E	I/rel.	F(hkl)	Mu	FWHM
1	0	0	31,847	2,80765	54,5	31,56	6	0,175
0	0	2	34,55	2,594	40,74	51,54	2	0,1749
1	0	1	36,354	2,46925	100	34,82	12	0,1748
1	0	2	47,694	1,9053	24,16	22,99	12	0,1753
1	1	0	56,745	1,621	37,37	48,86	6	0,1768
1	0	3	63,087	1,47244	35,34	37,6	12	0,1787
2	0	0	66,558	1,40383	5,49	22,14	6	0,1801
1	1	2	68,161	1,37466	31,21	38,2	12	0,1808
2	0	1	69,284	1,35509	16,26	28,01	12	0,1813
0	0	4	72,87	1,297	2,79	29,76	2	0,1832
2	0	2	77,205	1,23462	5,33	17,66	12	0,1859
1	0	4	81,72	1,17744	3,07	13,97	12	0,1894
2	0	3	89,942	1,08992	12,4	29,59	12	0,1974
2	1	0	93,084	1,06119	4,22	17,47	12	0,2012
2	1	1	95,618	1,03967	14,59	23,09	24	0,2047

Добре видно, що вона обмежена з двох сторін і відповідає поглинанню світла в шаруватому кристалі GaSe ($E_g = 2,0 \text{ eV}$) і більш широкозонному ZnO, що є характерним для форми спектрів гетеропереходів.

Висновки

Створені гетеропереходи n-ZnO – p-GaSe, в яких провідний оксид відіграє роль широкозонного «вікна» гетеропереходу. Встановлена область спектральної чутливості.

Методом АСМ-зображень виявлено, що плівка ZnO має зернисту структуру. В плівці виявлені багаточисельні канали, що свідчать про складний характер змочування підкладки оксидом цинку.

Встановлено, що плівка ZnO має гексагональну структуру, просторова група P6 3mc (№186) та періоди ґратки $a = 3,242 \text{ \AA}$, $c = 5,188 \text{ \AA}$.

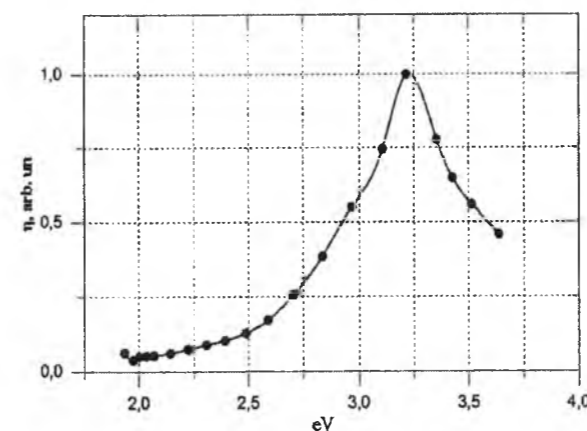


Рис. 4. Спектральна фоточутливість гетеропереходу n-ZnO – p-GaSe.

Кушнір Б.В. – аспірант;
Кудринський З.Р. – молодший науковий співробітник;
Камінський В.М. – кандидат фізико-математичних наук, науковий співробітник;
Хомяк В.В. – кандидат фізико-математичних наук, доцент.

[1] L.A. Kosyachenko, G.V. Lashkarev, V.M. Sklyarchuk, A.I. Levtushenko, O.F. Sklyarchuk, V.I. Lazarenko, A. Ulyashin, Phys. Datus Solidis. 207(8), 1972 (2010).
[2] В.В. Брус, М.И. Илашук, В.В. Хом'як, З.Д. Ковалюк, П.Д. Марьянчук, К.С. Уляницький, ФТП 46(9), 1175 (2012).
[3] К. Чопра, С. Дас, Тонкопленочные солнечные элементы (Мир, Москва, 1986).
[4] S. Karatas, F. Yakuphanoglu, Journal of alloys and compounds. 537, 6 (2012).
[5] Z.R. Kudrynski, Z.D. Kovalyuk, V.N. Katerynychuk, V.V. Khomyak, I.G. Orleysky, V.V. Netyaga. Acta Physica Polonica. 124(4), 720 (2013).

B.V. Kushnir¹, Z.R. Kudrinskiy¹, V.M. Kaminskiy¹, V.V. Homyak²**Topology of Surface of ZnO thin Oxide Film Formed on GaSe Layered Crystal Surface**¹*Chernivetske viddilennya Institutu problems materialoznavstva IM. I. M. Frantsevich NAS of Ukraine, Vul. I. Vilde, 5, Chernivtsi, 58001, E-mail: chimsp@ukrpost.ua*²*Chernivetsky natsionalny universitet IM. Fedkovych, Vul. Kotsyubinskogo, 2, Chernivtsi, 58000*

Heterostructure n-ZnO – p-GaSe was prepared by the magnetron sputtering method. Topology of surface of ZnO thin oxide film formed on freshly cleaved surface of GaSe layered crystal was investigated; sensitivity spectral areas was identified. It is shown that the ZnO film has a hexagonal structure. The method of AFM images has revealed that ZnO thin oxide film has a granular structure; numerous channels indicating the complex nature of the substrate wetting zinc oxide were identified.

Keywords: gallium selenide, ZnO, thin film, heterojunction, AFM images.

УДК 621.315.592

ISSN 1729-4428

Д.М. Фреїк^{1,2}, Я.С. Яворський^{1,2}, І.І. Чав'як⁴, В.І. Маковишин¹,
Магківський О.М.¹ Р.Я. Яремків³**Структура і термоелектричні властивості легованих вісмутом парофазних конденсатів станум телуриду SnTe:Bi**¹*Кафедра фізики і хімії твердого тіла,*²*Фізико-хімічний інститут,*³*Навчально-дослідний центр напівпровідникового матеріалознавства Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника, Вул. Шевченка 57, Івано-Франківськ, 76025 Україна, e-mail: freik@pu.if.ua*⁴*Івано-Франківський національний медичний університет, вул. Галицька, 2, Івано-Франківськ, 76018, Україна, e-mail: ivan.chaviak@gmail.com*

Представлено результати комплексного дослідження фазового складу, структури та термоелектричних властивостей легованих вісмутом (0,3- 2 ат.% Bi) тонких плівок SnTe:Bi, осаджених у відкритому вакуумі на свіжі сколи (0001) монокристалів слюди-мусковіт. Визначено механізми зародження і процеси росту, а також залежності розмірів нанокристалітів і електричних параметрів від товщини конденсатів і вмісту легуючої домішки Bi. Встановлено що оптимальні термоелектричні характеристики тонких плівок SnTe:Bi визначаються як товщиною, так і вмістом легуючої домішки. Отриманим результатам представлено фізико-хімічне трактування.

Ключові слова: тонкі плівки, наноструктури, легування, станум телуриду.*Стаття поступила до редакції 15.11.2014; прийнята до друку 15.09.2014.***Вступ**

Станум телурид відноситься до вузькощілинних напівпровідників, що широко використовуються в інфрачервоній техніці і термоелектричних перетворювачах енергії [1-3].

У бінарній системі Sn-Te існує тільки одна хімічна сполука SnTe, область гомогенності якої цілком зміщена відносно стехіометричного складу на бік надлишку телуру [4], а максимальна її протяжність від 50,0 до 50,85 ат.%. Те спостерігається при (800-900)К. [2]. При кімнатній температурі і нормальному тиску станум телурид кристалізується в гранецентрованої кубічній структурі типу NaCl (просторова група Oh5 – Fm3m) з параметром ґратки, який змінюється в межах області гомогенності: зменшується із ростом вмісту телуру [1].

Зазначені особливості фазового стану зумовлюють високу концентрацію власних точкових дефектів і, відповідно, носіїв заряду р-типу (10^{20} - 10^{21} см⁻³)[5]. Дослідження концентраційних залежностей властивостей в межах області гомогенності сполуки, а також легування, є важливою проблемою, яка потребує подальшого вивчення їх поведінки.

Зауважимо, що оптимізація параметрів SnTe, яка пов'язана з необхідністю зниження концентрацій носіїв струму, можлива шляхом легування різними домішками, важливими серед яких є елементи 5-ої групи Періодичної таблиці, зокрема, Bi і Sb. [6]. Вплив домішки вісмуту на властивості плівок SnTe було розглянуто нами раніше також у роботах [7,8].

У даній статті проведено комплексне вивчення парофазних конденсатів SnTe:Bi яке містить результати дослідження його фазового складу, структурних характеристик, а також залежності термоелектричних параметрів від складу і товщини плівок.

I. Методика експерименту.

Плівки для дослідження отримували осадженням пари у вакуумі на підкладки із свіжих сколів (0001) слюди мусковіт пари чистого SnTe та легованого Bi (0,3- 2 ат.% Bi) наперед синтезованого матеріалу у вакуумі на підкладки із свіжих сколів слюди (0001). Температура випарника складала T_B=870 К, а температура підкладок T_П=470 К. Товщину плівок задавали часом осадження τ≈(5-480)с у межах d=(20-2.8 10³) нм.

Масиви експериментальних інтенсивностей та кутів відбивань від досліджуваних зразків отримано на автоматичному дифрактометрі STOE STADI P (виробник фірма «STOE & Cie GmbH», Німеччина) з лінійними позиційно-прецизійним детектором PSD за схемою модифікованої геометрії Гінґе, методом проходження (CuK α_1 – випромінювання; увігнутий Ge – монохроматор (111) типу Іоганна; 2 θ/ω – сканування, інтервал кутів $10.000 \leq 2\theta \leq 125.185$) з кроком 0.0152 θ ; крок детектора 0.4802 θ , час сканування в кроці (100-230) с, температура при зйомці T=(297,6 \pm 0,3)K, U=40 кВ, I=35мА. Первинну обробку експериментальних дифракційних масивів, розрахунок теоретичних дифрактограм відомих сполук з метою ідентифікації фаз, уточнення параметрів елементарних комірок проводили за допомогою пакету програм STOE WinXPOW (версія 3.03) та PowderCell (версія 2.4). Уточнення кристалічної структури фаз проведено методом Рітвельда з використанням функції профілю pseudoVoigt за допомогою програми FullProf.2k (табл.1).

Таблиця 1

Результати x- дифрактометричного дослідження синтезованого SnTe:Bi

№ зр.	Опис зразка	Основна фаза	Параметр елементарної комірки a, Å
14-3	SnTe + 0.3 ат. % Bi	SnTe Sn _{1-x} Bi _x TeCT NaCl ПГ Fm-3m Z = 4	6.3208(2)
14-5	SnTe + 1.5 ат. % Bi	SnTe _{1-x} Bi _x	6.31349(15)
14-6	SnTe + 2.0 ат. % Bi	SnTe _{1-x} Bi _x	6.31644(15)

Отримані парофазні конденсати 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 (NT0MDT, Росія). За результатами АСМ-досліджень у програмі WSxM 4.0 Developer 10.4 визначені розміри окремих нанокристалів.

Вимірювання електричних параметрів конденсату проводили при кімнатних температурах у постійних магнітних і електричних полях на розробленій автоматизованій установці, яка забезпечує як процеси вимірювання електричних параметрів, так і реєстрацію і первинну обробку даних. Вимірюваний зразок мав чотири холлівські і два струмові контакти. В якості омичних контактів використовувалися півки срібла. Струм через зразки складав ≈ 1 мА. Магнітне поле було напрямлене перпендикулярно до поверхні півок при індукції 1,5 Тл.

II. Результати досліджень та їх обговорення

2.1 Фазовий склад і структура. Згідно даних X-дифракційного аналізу встановлено, що у синтезованих наважках для випаровування основними фазовими є структури на основі станум телуриду SnTe типу NaCl, просторова група (ПГ) Fm-3m: SnTe, Sn_{1-x}Bi_xTe, SnTe_{1-x}Bi_x (табл. 1). При цьому зміна параметра ґратки SnTe:Bi від вмісту легуючої домішки вісму має складний характер (табл. 1; рис. 1). Це свідчить про складну взаємодію між атомами бісму та власними точковими дефектами кристалічної ґратки основної матриці. Можна припустити, що до концентрацій 1,5 ат.% Bi домінують як механізм заміщення катіонних вузлів Bi³⁺ \rightarrow Bi_{Sn}¹⁺, так і розширення області гомогенності на боці халькогену із утворенням вакансій у підґратці металу V_{Sn} (V_{Sn}²⁻, V_{Sn}⁴⁻). Відзначені механізми добре пояснюють спостережувані зменшення параметра елементарної комірки a (рис. 1). Зауважимо, що якщо нелегованому SnTe із значенням параметра елементарної комірки a = 6,328Å, згідно співвідношення [1], відповідає 50,24 ат.% надстехіометричного телуру, то вже для зразків із вмістом 1,5 ат.% Bi (a = 6,315Å) область гомогенності зростає до 50,40 ат.% Te. Це однозначно вказує на вакансійний механізм дефектоутворення. Якщо б при легуванні утворення вакансій не відбувалось, то параметр елементарної комірки повинен зрости, оскільки йонний радіус Bi³⁺ (1,2Å) є більший за йонний радіус Sn²⁺ (1,02Å) [6]. З ростом концентрації домішки процеси самокомпенсації посилюються, вакансії утворюються активніше, що й змінює швидкість зменшення величини a (рис. 1 – крива 1)

При значних концентраціях вісму ($\geq 1,5$ ат.%) останній, через свої амфотерні властивості, вже буде

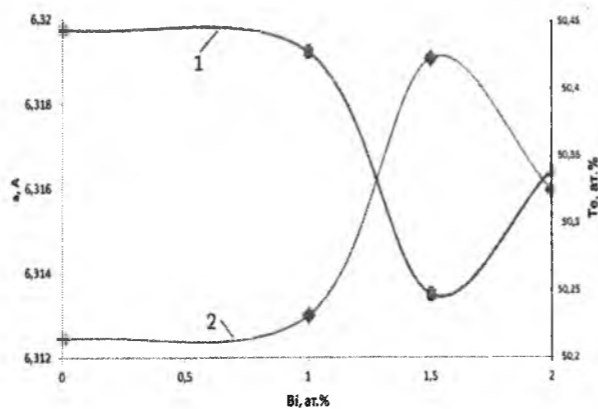


Рис. 1. Залежність параметра елементарної комірки (1) та вмісту надстехіометричного Te (2), досліджуваних зразків SnTe:Bi від концентрації домішки Bi.

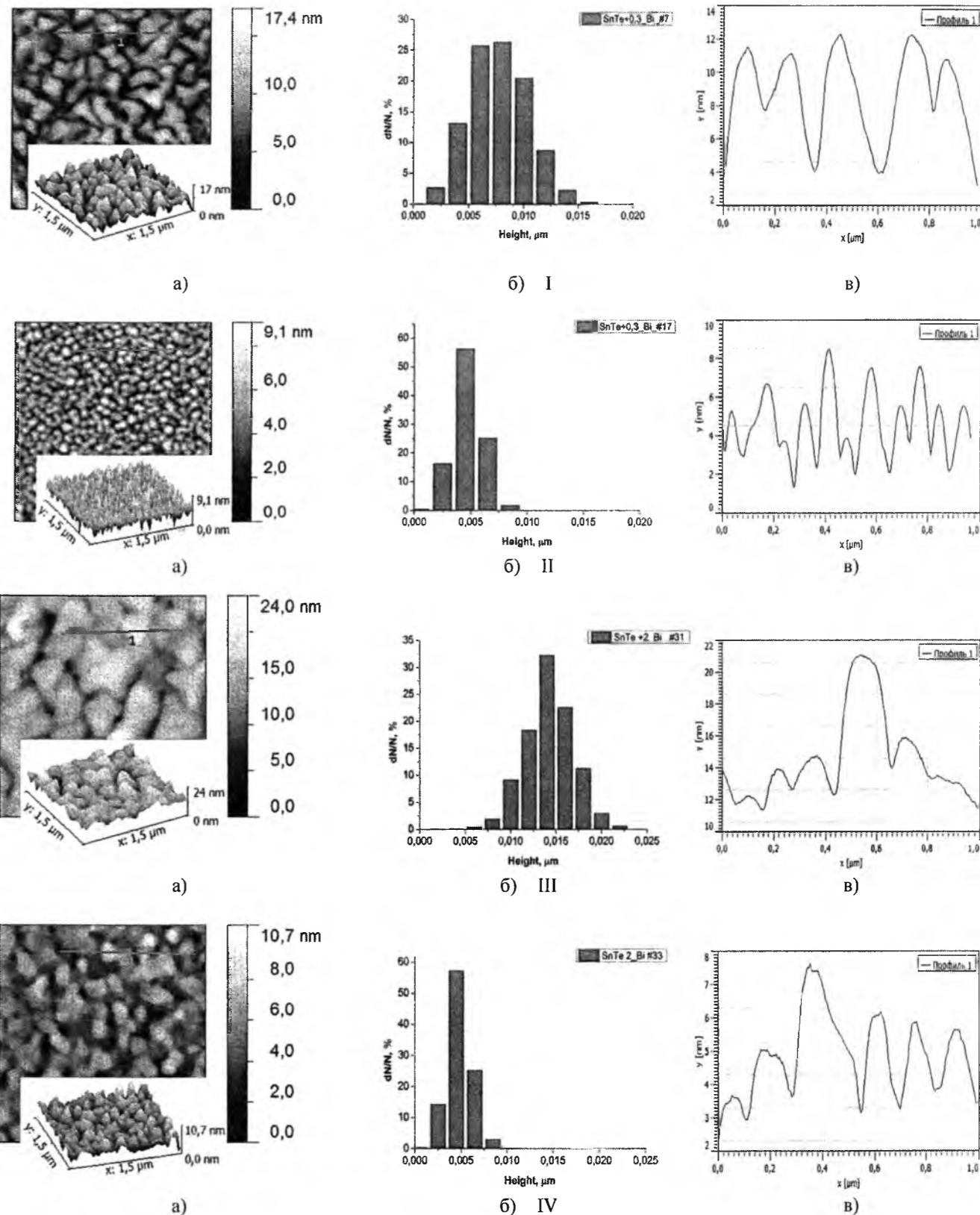


Рис. 2. 3D АСМ- зображення (а), гістограми висот (б) та профілограми поверхонь (в) тонких плівок SnTe+0,3ат% Bi (I,II) і SnTe+2ат% Bi (III-IV) на свіжих сколах (0001) слюда-мусковіт товщиною d, нм: I – 1134, II – 162, III – 1080, IV – 135.

заміщати телур в аніонній підґратці $Bi^{3+} \rightarrow Bi_{Te}^{1-}$. Спостережувальний ріст параметра елементарної комірки при цих концентраціях домішки (рис. 1), очевидно, зумовлений тим, що йонний радіус Bi^{3+} (2,13 Å) є більшим за йонний радіус Te^{2-} (2,1 Å).

2.2 Топологія поверхонь плівок і розміри нанокристалів. АСМ – зображення топології і профілограм поверхонь конденсатів, а також гістограми розподілу за висотами окремих нанокристалів зображені на рис. 2.

Видно що парофазний конденсат сформований з нанорозмірних кристалів різної форми: тригранні і чотиригранні та їх комбінації. Встановлено, що пірамідальні структури середні розміри нанокристалів із товщиною конденсату збільшується (рис. 2, 3). Введення домішки Ві призводить також до значного зростання розмірів нанокристалів як у нормальному так і латеральному до поверхні напрямках (рис. 3). При цьому латеральні (D_c, D_m) розміри нанокристалів на порядок перевищують їх висоти (h_c, h_m) (рис 2;3) за заданих технологічних факторів осадження (T_B, T_{II}) та часу осадження (τ) (товщини d) конденсату. Зародження парофазних конденсатів, судячи з характеру АСМ зображень (рис. 2), описуються механізмом Фолмера-Вебера, за якими на

початкових етапах осадження пари на субґратці формуються окремі індивідуальні зародки. Із збільшенням часу осадження острівці розростаються і має місце їх коалесценція (рис. 2). При цьому, за малих товщин конденсату (малі часи осадження пари) не виявлено об'єктів кристалічного габітусу (рис.2, а – II, IV). При збільшенні тривалості осадження починають з'являтися утворення із плоскими гранями (рис.2, а – I, III). Відзначимо, що так як кристали SnTe відносяться до речовин із переважаючим йон-йонним зв'язком із структурою типу NaCl, то електрично-нейтральними з найбільшими ретикулярними густинами є атомні площини систем $\{100\}$ і $\{110\}$. Саме шість площин системи $\{100\}$ і дванадцять системи $\{110\}$ за певних умов можуть утворювати нанокристали на поверхні субґратку у вигляді тригональних і тетрагональних пірамід із певною орієнтацією відносно кристалографічної симетрії сколу (0001) монокристалів слюди-мусковіт (рис. 2,а – I, III).

2.3 Процеси росту. Отримані результати щодо формування наноструктур SnTe: Ві можна пояснити з позицій реалізації остальдівського дозрівання [9]. Так, згідно теорії закладені у роботах Оствальда [9]. Ліфшица і Сльозова [10], Вагнера [11], Венгреневича [12] стосовно поверхневих дискретних систем і,

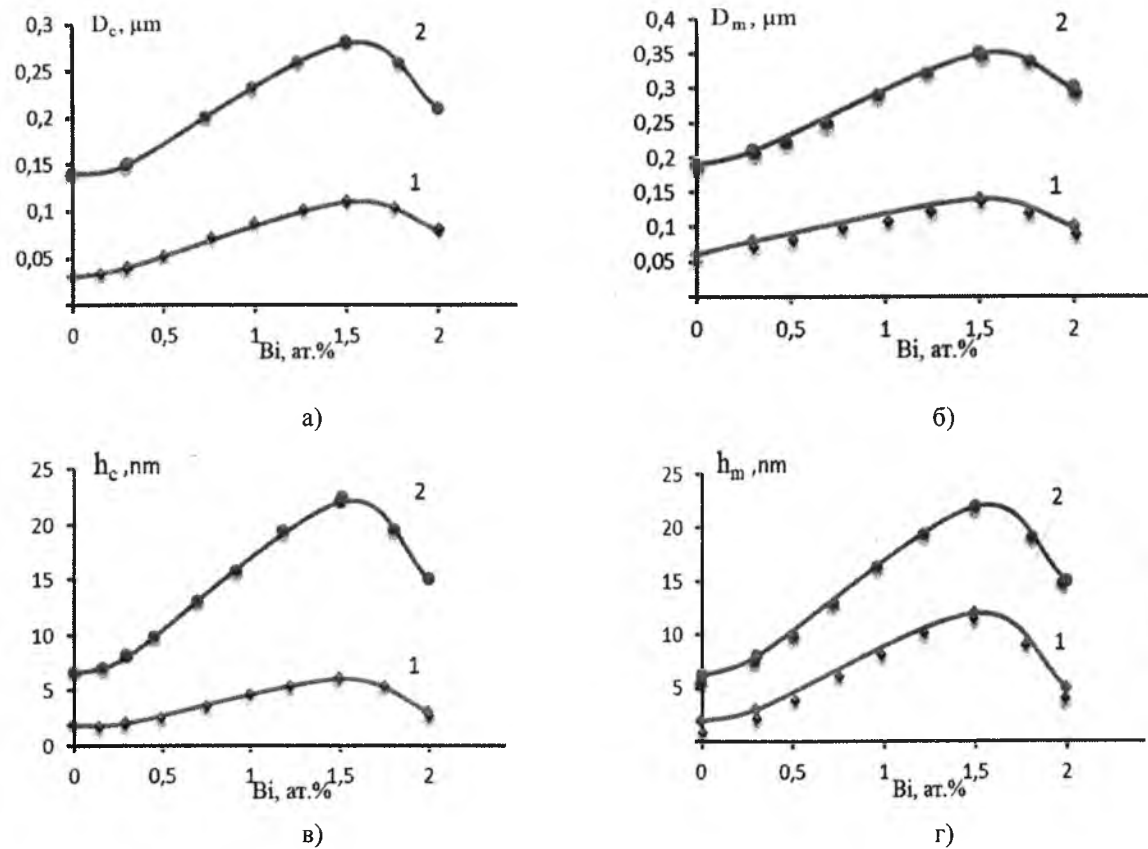


Рис. 3. Концентраційні залежності питомої електропровідності (σ - а), коефіцієнта термо-ЕРС (S - б), рухливості носіїв струму (μ - г) та питомої термоелектричної потужності ($S^2\sigma$ - в) легованого вісмутом станум телуриду SnTe:Bi від вмісту Ві за різних товщин d , мкм: 1 - 0,1; 2 - 2.

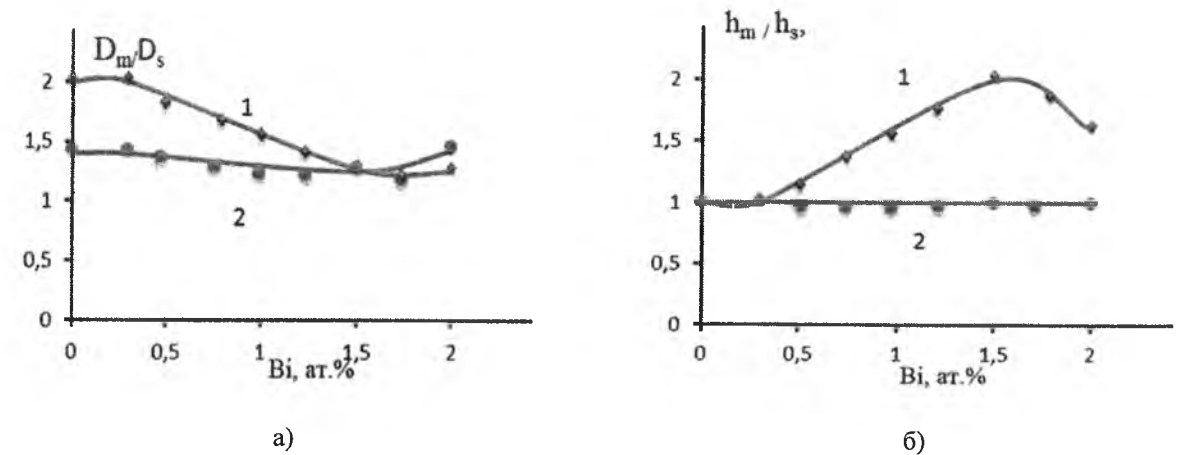


Рис. 4. Концентраційні залежності відношення максимальних до середніх латеральних (D_m/D_c - а) та нормальних (h_m/h_c - б) до поверхні конденсату розмірів нанокристалів у легованих вісмутом плівках станум телуриду SnTe:Bi/слюда від вмісту Ві за різних товщин d , мкм : 0,1 – (1), 1,0 – (2).

зокрема, острівцевих плівок і напівпровідникових гетероструктур з квантовими точками, розрізняють дифузійний механізм росту кластерів і механізм, контрольований швидкістю утворення хімічних зв'язків на їх поверхні. Ці два процеси можуть конкурувати, тобто реалізовуватися одночасно за умови, якщо електронні процеси утворення хімічних зв'язків є активаційними і енергії активації обох процесів – електронного і дифузійного порівняльні між собою. При цьому загальний потік j атомів буде дорівнювати сумі дифузійного j_o і вагнерівського (електронного) j_u потоків ($j = j_o + j_u$). За умови, що

$$x = \frac{j_u}{j}, 1 - x = \frac{j_o}{j}, \frac{j_u}{j_o} = \frac{x}{1-x} \quad (1)$$

x буде визначати частку j_u у загальному потоці j , а $(1-x) - j_o$ у загальному потоці j відповідно. Згідно [9] відношення критичного радіусу r_k який у рамках теорії ЛСВ співпадає з середнім радіусом кластера $r_k = \langle r \rangle$ до максимального розміру r_g пов'язане із часткою вагнерівського потоку x у загальному потоці співвідношенням

$$\frac{r_g}{r_k} = \frac{2+x}{1+x} \quad (2)$$

При $x=1$ ріст кластерів повністю контролюється коефіцієнтом об'ємної дифузії

$$\frac{r_g}{r_k} = \frac{3}{2} \quad (3)$$

а при $x=0$, процес повністю контролюється кінетикою переходу через межу розділу кластер-матриця, і це відношення буде рівне

$$\frac{r_g}{r_k} = 2. \quad (4)$$

Визначивши максимальні $D_m(h_m)$ латеральні (нормальні) розміри нанокристалів(рис.3) та їхнє відношення можна зробити висновок, що у нашому випадку $1,5 \leq D_m/D_c \leq 2,0$, а $1,0 \leq h_m/h_c \leq 2,0$. (рис. 4). Тобто має місце реалізація двох відзначених процесів росту: дифузійного і вагнерівського. При цьому якщо на початкових етапах осадження пари (малі товщини конденсату, рис. 5 – криві 1) домінують вагнерівські процеси пов'язані із електронними взаємодіями, що беруть участь в хімічних зв'язках ($1,5 \leq D_m/D_c, h_m/h_c \leq 2,0$), то вже в сформованих структурах переважають об'єктивні дифузійні

процеси ($1,0 \leq D_m/D_c, h_m/h_c \leq 1,5$) (рис.4 – криві 2). Цікавою є тенденція зміни величини відзначених відношень розмірів нанокристалів із хімічним складом конденсату (рис.4). А саме, якщо збільшення вмісту легуючої домішки у конденсаті зумовлює у тонких плівках перехід процесів латерального росту нанокристалів від «вагнерівського до дифузійного» (рис.4,а – крива 1), то для нормальних розмірів навпаки від «дифузійного до Вагнерівського» (рис.4,б – крива 1). Тобто можна стверджувати, що у формуванні пірамідальних окремих наноструктур більш активними є якраз вагнерівські процеси, що зумовлюють їх формування за висотою і обмеженням нанокристалів. Це може бути пов'язано із зростанням середньої електричної активності атомів бісмуту, що заміщають вузли катіонної підґратки $Bi^{3+} \rightarrow Bi_{Sn}^{1+}$ основної матриці SnTe. Природно, що при цьому вагнерівські процеси, пов'язані із латеральними розмірами дещо сповільнюються (рис. 4,а – крива 1)

2.4. Термоелектричні властивості. Залежності термоелектричних параметрів парофазних конденсатів SnTe:Bi/(0001) слюда мусковіт від вмісту легуючої домішки за різних товщин (d) представлено на рис.5. У цілому характер їх змін підтверджують дані структурних досліджень (рис.2). Так, зокрема, якщо до складу 1,5 ат.% Ві питома електропровідність має тенденцію до зростання, то збільшення вмісту легуючої домішки зумовлює наступне її зменшення (табл.2; рис. 5, а).

Дещо протилежний характер зміни із складом спостерігаються у концентраційній залежності коефіцієнта термо-ЕРС (рис. 5,в). Зауважимо, що хоча конденсати SnTe:Bi за всіх технологічних факторів отримання та хімічного складу мають явно виражений р-тип провідності, однак певної закономірності у зміні концентрації дірок ми не спостерігали. Холлівська рухливість носіїв заряду μ (рис. 5,б) адекватно змінюється до величини значень розмірів окремих нанокристалів структури SnTe:Bi/(0001) слюда-мусковіт: зростає як із збільшенням вмісту легуючої домішки до 1,5 ат. % Ві, так і товщини конденсату (рис.2; рис 3).

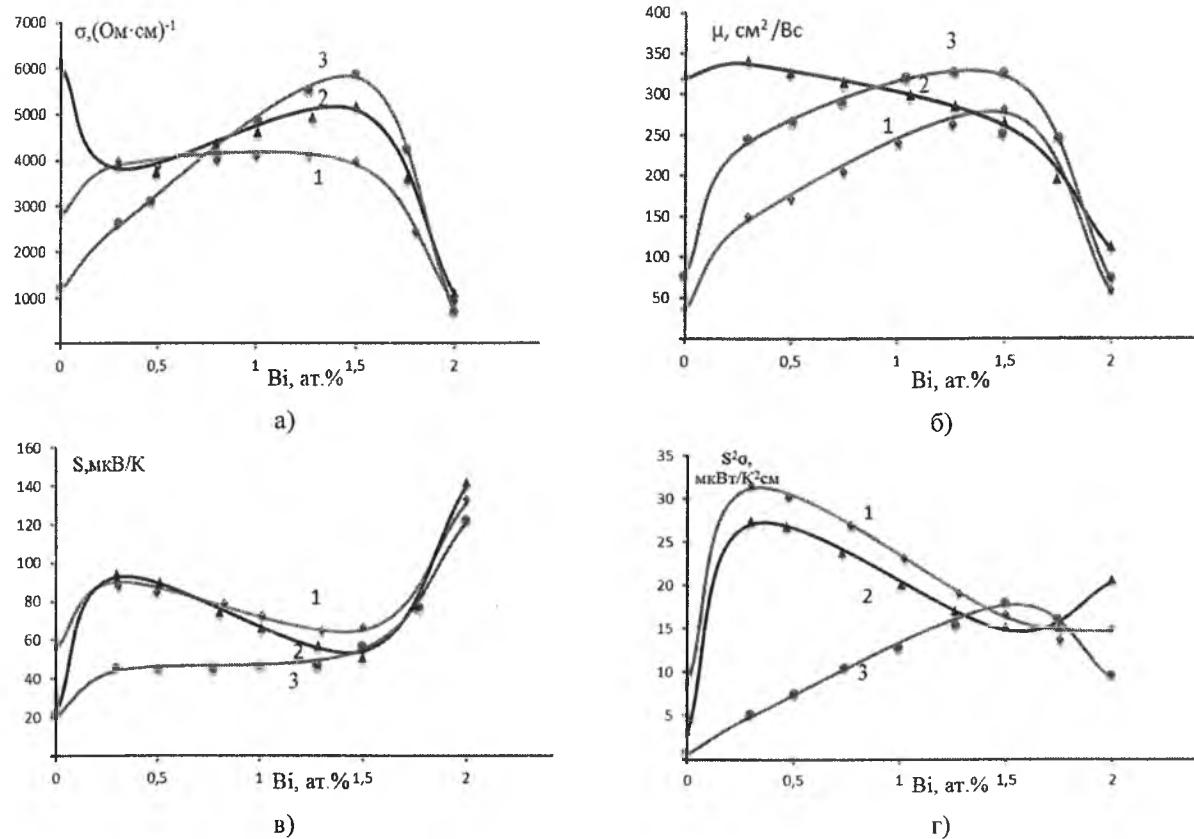


Рис. 5. Концентраційні залежності питомої електропровідності (σ - а), рухливості носіїв струму (μ - б), коефіцієнта термо-ЕРС (S - в) та питомої термоелектричної потужності ($S^2\sigma$ - г) легованих вісмутом тонких плівок станум телуриду SnTe:Bi/слюда від вмісту Bi за різних товщин d , мкм : 0,1 – (1), 1,0 – (2), 2,0 – (3).

Таблиця 2

Термоелектричні параметри тонких плівок SnTe:Bi на свіжих сколах (0001) слюди мусковіт.

ат. % Bi	σ , Ом ⁻¹ см ⁻¹	μ , см ² /Вс	S, мкВ/К	$S^2\sigma$, мкВт/К ² см
Плівки товщиною ~0,1 мкм				
0	2784	30	54	8,3
0,3	3875	143	87	30,2
1,5	3910	280	67	16,5
2	860	55	129	14,8
Плівки товщиною ~1 мкм				
0	6094	319	21	2,9
0,3	3815	337	92	27,05
1,5	5087	261	54	14,8
2	1035	109	140	20,3
Плівки товщиною ~2 мкм				
0	1412	72	19	0,5
0,3	2775	239	43	4,8
1,5	5814	321	56	17,5
2	650	70	123	9,1

Особливу увагу привертають до себе ідентичні зміни досліджуваних структурних (рис.2 - рис.4) та термоелектричних параметрів (рис.5) в області складів до 1,5 ат. % Bi і після 2 ат.% Bi. Виявляється що зміна характеру заміщення атомами бісмуту

катіонних вузлів $Bi^{3+} \rightarrow Bi_{Sn}^{1+}$ на аніонних $Bi^{3-} \rightarrow Bi_{Sn}^{1-}$ є суттєвим фактором впливу як на процеси росту і формування конденсатів, так і комплекс їх термоелектричних параметрів. Останнє зумовлене зміною знаку локального електростатичного впливу у структурах SnTe:Bi/(0001) слюда-мусковіт.

Питома термоелектрична потужність (ПТП) визначається як електропровідністю (σ), так і коефіцієнтом термо-ЕРС (S) конденсатів ($ПТП=S^2\sigma$) (рис.5,г). Видно що її оптимальне (максимальне) значення визначається товщиною (d) і хімічним складом. Найбільше значення $S^2\sigma=(26-30)$ мкВт/К²см мають конденсати товщиною (0,1-1)мкм із 0,3 ат. % Bi (рис.5-криві 1,2). Збільшення товщини плівок до $d \approx 2$ мкм зміщує оптимальне значення ПТП в область складів до $\sim 1,5$ ат. % Bi (рис.5 – крива 3). Але її максимальне значення дещо менше і складає ≈ 17 мкВт/К²см.

Висновки

1. Встановлено, що у парофазні структури SnTe:Bi/(0001) слюда-мусковіт формуються за механізмом Фолмера-Вебера і пов'язані із утворенням окремих тривимірних зародків на поверхні твердотільного субстрату.
2. Показано, що ріст окремих нанокристалітів,

здійснюється за умов реалізації одночасно як дифузійного об'ємного, так і вагнерівського електронного процесів, домінуюча доля яких визначається як товщиною конденсатів, так і їх хімічним складом.

3. Показано, що розміри нанокристалітів у конденсатах SnTe:Bi/(0001) слюда-мусковіт суттєвим чином впливають на значення величин основних термоелектричних параметрів.
4. Встановлено, що легуюча домішка вісмуту у SnTe проявляє амфотерні властивості: до 1,5 ат.% Bi бісмут заміщує катіонні вузли ($Bi^{3+} \rightarrow Bi_{Sn}^{1+}$), а

після – аніонні ($Bi^{3-} \rightarrow Bi_{Sn}^{1-}$), що зумовлює зміну характеру залежностей структурних і термоелектричних параметрів від хімічного складу.

5. Визначено товщини конденсатів SnTe:Bi/слюда-мусковіт і їх хімічні склади із оптимальними термоелектричними параметрами, зокрема питомою термоелектричною потужністю.

- [1] В.М. Шперун, Д.М. Фреїк, В.В. Прокопів. Телурид олова. Фізико-хімічні властивості. (Плай, Івано-Франківськ, 2002).
- [2] D.M. Freik, M.O. Galushak, I.M. Ivanyshyn, V.M. Shperun., R.I. Zapuklyak, M.V. Pyts, Semiconductor Physics. Quantum Electonics and Optoelectronics. 3 (3), 287 (2000).
- [3] M.O. Galushak, D.M. Freik, I.M. Ivanyshyn, A.V. Lysak, M.V. Pyts, Journal of Thermoelectricity, №1, 43 (2000)
- [4] Н.Х. Абрикосов, Л.Е. Шемильова. Полупроводниковые материалы на основе соединений $A^{IV}B^{VI}$. (Наука, Москва, 1975).
- [5] В.Л. Кузнецов. Неорганические материалы., 32(3), 261 (1996).
- [6] О.М. Матківський, І.В. Горічок, Д.М. Фреїк, Г.Я. Гургула, Фізика і хімія твердого тіла. 15(3), 469 (2014).
- [7] Д.М. Фреїк, Б.С. Дзунза, В.І. Маковишин, І.А. Арсенюк, О.Ю. Калька, Фізика і хімія твердого тіла. 15(3), 510 (2014).
- [8] Д.М. Фреїк, Б.С. Дзунза, І.І. Чав'як, В.І. Маковишин, І.А. Арсенюк, Фізична інженерія поверхні. 12(3), 405 (2014).
- [9] Ostwald W. Js. Physics Chemistry. 34, 495, (1900).
- [10] М. Лифшиц, В.В. Слєзов. ЖЭТФ. 35(2) 479 (1958).
- [11] Wagner C. Zs.Electrochem. 65(7/8) 581 (1961).
- [12] Р.Д. Венгреневич, Б.В. Іванський, А.В. Москалюк. Фізика і хімія твердого тіла. 10(1). 19, (2009).

D.M. Freik¹, Ya.S. Yavorsky¹, I.I. Chav'yak², V.I. Makovyshyn¹, O.M. Matkivskyi¹
R.Ya Yaremkiw²

Structure and Thermoelectric Properties of Doped Bismuth Telluride Vapor-Phase Condensation Tin SnTe: Bi

¹Vasyl Stefanyk Precarpathian National University
57, Shevchenko Str., 76018, Ivano-Frankivsk, Ukraine, E-mail: freik@pu.if.ua
²Ivano-Frankivsk National Medical University,
2, Galyzka Str, Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine, E-mail: freik@pu.if.ua

The results of a comprehensive study of the phase composition, structure and thermoelectric properties of doped bismuth (0.3-2 at.% Bi) thin films SnTe: Bi, deposited on the high vacuum for fresh chips (0001) single crystals of muscovite mica. The mechanisms of nucleation and growth processes, and depending on the size of nanocrystals and electrical parameters on the thickness of the condensate and content of Bi dopant. Found that the optimal thermoelectric properties of thin films SnTe: Bi defined as the thickness and dopant content. The results are presented physico-chemical treatment.

Keywords: thin films, nanostructures, doping, Tin Telluride.

УДК 535.3, 535.51

ISSN 1729-4428

Д.М. Фреїк¹, Л.В. Туровська², І.В. Горічок¹, О.М. Матківський¹
**Кристалохімічне представлення амфотерного впливу
домішки вісмуту у станум телуриді**

¹Кафедра фізики і хімії твердого тіла
Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, Україна, 76018, e-mail: freik@pu.if.ua
²Кафедра медичної інформатики, медичної і біологічної фізики
Івано-Франківського національного медичного університету,
вул. Галицька, 2, м. Івано-Франківськ, Україна, 76018, e-mail: lurovska@gmail.com

Запропоновано моделі точкових дефектів у легованих вісмутом кристалах станум телуриду з урахуванням амфотерної дії домішки (Bi^{3+} , Bi^{3-}). З'ясовано вплив величини диспропорціонування зарядового стану домішки на зміну концентрації носіїв заряду. На основі запропонованих кристалоквазіхімічних формул розраховано залежності концентрації точкових дефектів, холлівської концентрації носіїв заряду від вмісту легуючої домішки.

Ключові слова: станум телурид, легування, точкові дефекти, вісмут, кристалоквазіхімічні формули.

Стаття постуила до редакції 15.05.2014; прийнята до друку 15.09.2014.

Вступ

Станум телурид особливий матеріал серед сполук IV-VI через достатньо широку область гомогенності, що повністю лежить на боці халькогену (від $50,1 \pm 0,1$ до $50,9 \pm 0,1$ атомного вмісту телуру при 673 К для SnTe [1-5]). Він характеризується тільки p -типом провідності та високою концентрацією дірок, яка зростає із збільшенням вмісту телуру (від $p = 2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ при насиченні оловом до $1,5 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ при насиченні телуром за умови відпалу при температурі 973 К для SnTe [6]). Рядом теоретичних і експериментальних робіт [7-9] встановлено, що домінуючим типом дефектів у SnTe є вакансії у катіонній підґратці V_{Sn} . Це пов'язано з тим, що при релаксації напруг навколо катіонного вузла є великий енергетичний ефект. Про це свідчать, зокрема, і спостережуване зменшення параметра ґратки із збільшенням вмісту телуру в області гомогенності та порівняння пікнометричної і рентгенівської густин [6, 9]. Числові розрахунки енергетичного спектра вакансій металу і халькогену [7] показали, що для сполук IV-VI катіонні вакансії є двократно зарядженими акцепторами V_{Sn}^{2-} , а аніонні - двократно зарядженими донорами V_{Te}^{2+} . Однак за даними месбауєрівської спектроскопії [10] частина атомів стануму для SnTe може бути у чотиривалентному стані, тому їх вивільнення буде

зумовлювати утворення йонізованих вакансій V_{Sn}^{4-} .

Дослідження концентраційних залежностей властивостей в межах області гомогенності сполуки, а також легування є важливою проблемою, яка потребує вивчення як поведінки точкових дефектів, так і механізмів їх утворення і взаємодії. Крім того, зауважимо, що оптимізація параметрів SnTe пов'язана з необхідністю зниження концентрацій носіїв струму шляхом впливу на дефектну підсистему. Цього можна досягти через легування різними домішками, важливими серед яких є елементи V групи Періодичної таблиці, зокрема, вісмут. При цьому досягається зростання коефіцієнта термо-ЕРС, питомої електропровідності і суттєве зменшення коефіцієнта теплопровідності за рахунок зростання розсіювання на фонах [6].

Не дивлячись на значну кількість публікацій з досліджуваної тематики [10-12], на сьогодні не існує єдиної думки щодо природи і зарядового стану точкових дефектів та механізмів легування кристалів $\text{SnTe}:\text{Bi}$. Це у значно гальмує перспективу отримання матеріалу із наперед заданими властивостями. У зв'язку з цим у даній роботі проведено вивчення механізмів дефектоутворення у кристалах станум телуриду, легованих вісмутом.

1. Фізико-хімічні властивості

Вплив домішки вісмуту на властивості SnTe було

розглянуто у роботі [11]. Так, зокрема, авторами показано, що при легуванні до 0,4 ат.% Bi має місце зростання параметра ґратки (a) при зменшенні концентрації носіїв заряду (p_H), питомої електропровідності (σ), коефіцієнта термо-ЕРС (α) і мікротвердості (H) (рис. 1). Зміна характеру відзначених параметрів в області (0,4-0,6) ат.% Bi , на думку дослідників, свідчить або про межу області гомогенності, або про початок процесів комплексоутворення [11].

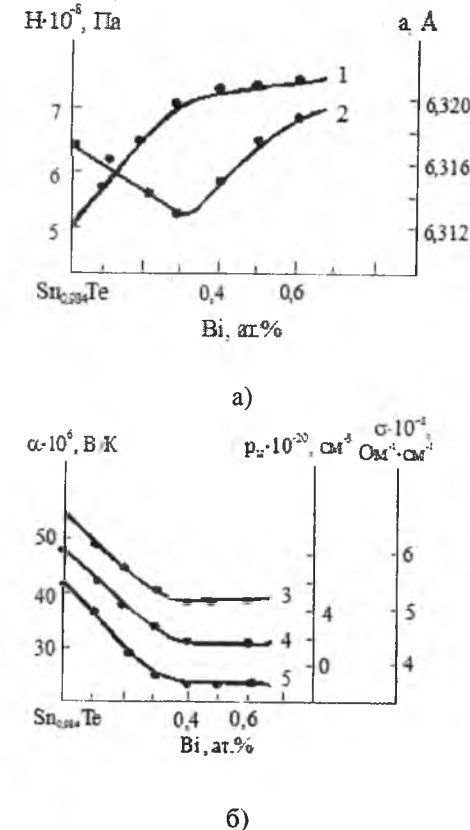


Рис. 1. Залежності: (а) – параметра елементарної комірки ($a - 1$), мікротвердості ($H - 2$); (б) – питомої електропровідності ($\sigma - 3$), концентрації носіїв струму ($p_H - 4$), коефіцієнта термо-ЕРС ($\alpha - 5$) стануму телуриду від вмісту вісмуту [11].

Результати досліджень, представлені в [12], щодо характеру концентраційних змін досліджуваних параметрів легованого вісмутом станум телуриду $\text{SnTe}:\text{Bi}$ (рис. 2) свідчать про складну взаємодію між атомами бісмуту та власними точковими дефектами кристалічної ґратки матриці.

Так, зокрема, при введенні 1,5 ат.% Bi відбувається різке зменшення питомої електропровідності матеріалу до значення $\approx 200 \text{ (Ом}\cdot\text{см)}^{-1}$ (рис. 2, б). Коефіцієнт термо-ЕРС для даного зразка при низьких температурах ($\approx 400 \text{ К}$) практично не змінюється у порівнянні зі зразком складу 1,0 ат.% Bi , а в області високих температур суттєво зростає (рис. 2, а). Подальше збільшення кількості введеного вісмуту призводить до порівняно незначного збільшення величини питомої електропровідності та зменшення коефіцієнта термо-ЕРС (рис. 2).

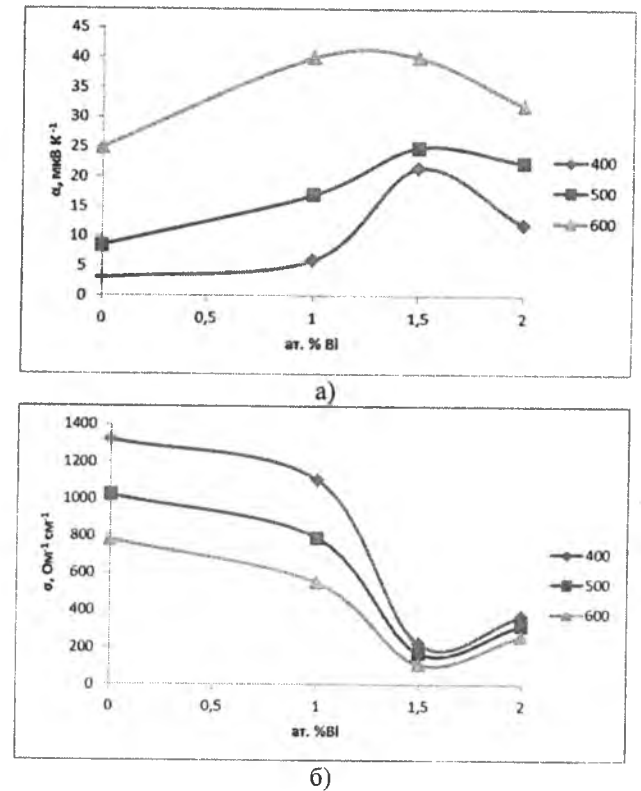


Рис. 2. Концентраційні залежності коефіцієнта термо-ЕРС ($\alpha - а$) та питомої електропровідності ($\sigma - б$) легованого вісмутом станум телуриду $\text{SnTe}:\text{Bi}$ від вмісту Bi за різних температур T , К: 400; 500; 600 [12].

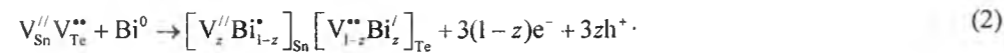
II. Кристалоквазіхімічний аналіз

Відомо, що домішки V групи Періодичної таблиці (Sb , Bi) по-різному впливають на енергетичний спектр електронів у сполуках IV-VI [13], що пов'язують з їх амфотерними властивостями. Бісмут, заміщуючи станум у його підґратці, є донором. При цьому реалізується його йонізація із стану $\text{Bi}^0(6s^26p^3)$ в стан $\text{Bi}^{3+}(6s^26p^0) + 3e^-$. Відносно підґратки Sn^{2+} домішка знаходиться у стані $\text{Bi}^{3-} \rightarrow \text{Bi}_{\text{Sn}}^{1+}$. У підґратці телуру бісмут йонізується $\text{Bi}^0(6s^26p^3) \rightarrow \text{Bi}^{3-}(6s^26p^6) + 3h^-$ і є акцептором, і при цьому відносно підґратки Te^{2-} домішка знаходиться у стані $\text{Bi}^{3-} \rightarrow \text{Bi}_{\text{Te}}^{1-}$. Однаковий по абсолютній величині зарядовий стан Bi (Bi^{3+} і Bi^{3-}) зумовлює самокомпенсацію легуючої дії вісмуту. Той факт, що домішка може займати як позиції стануму, так і позиції телуру в кристалічній структурі SnTe можна описати диспропорціонуванням її зарядового стану:

$$\text{Bi}^0 \rightarrow \text{Bi}_{1-z}^{3+} + \text{Bi}_z^{3-} + 3(1-z)e^- + 3zh^+ \quad (1)$$

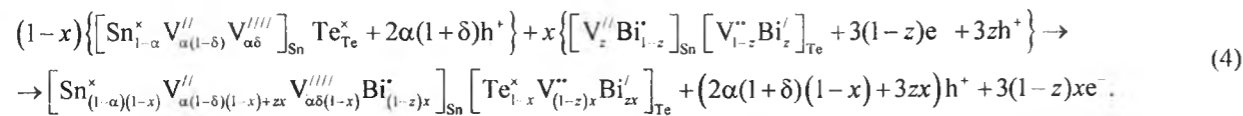
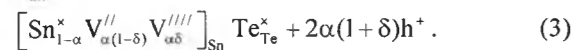
Тут z – величина диспропорціонування зарядового стану Bi . Співвідношення між Bi^{3+} та Bi^{3-} і визначатиме донорну чи акцепторну дію домішки.

З погляду кристалоквазіхімічного підходу, який ґрунтується на понятті антиструктури [14], легуючий кластер для домішки вісмуту за умови розміщення йонів Bi як у катіонній, так і аніонній підґратках буде представлено наступним чином:



Тут $V_{Sn}^{II} V_{Te}^{**}$ – антиструктура SnTe, V_{Sn}^{II} , V_{Te}^{**} – вакансії Sn і Te відповідно, e^- – електрони, h^+ – дірки, „ $''$ “, „ $''''$ “ – негативний і позитивний заряди відповідно.

Кристалоквазіхімічна формула p -SnTe зі складним спектром точкових дефектів у катіонній підґратці (дво- і чотиризарядні вакансії стану V_{Sn}^{II} , $V_{Sn}^{II''}$), згідно [15], має вигляд:



Тут x – атомна частка Bi.

III. Розрахунок концентрації точкових дефектів і носіїв струму

Запропонований механізм легування, а також кристалоквазіхімічна формула (4) дають можливість знайти аналітичні залежності як концентрації

$$n + |q_{V_{Sn}^{II}}| [V_{Sn}^{II}] + |q_{V_{Sn}^{II''}}| [V_{Sn}^{II''}] + |q_{Bi_{Te}^+}| [Bi_{Te}^+] = p + |q_{V_{Te}^{**}}| [V_{Te}^{**}] + |q_{Bi_{Sn}^-}| [Bi_{Sn}^-] \quad (4')$$

де $n = 3A(1-z)x$, $p = A(2\alpha(1+\delta)(1-x) + 3zx)$, $[Bi_{Te}^+] = Azx$, $[V_{Sn}^{II}] = A(\alpha(1-\delta)(1-x) + zx)$, $[V_{Sn}^{II''}] = A\alpha\delta(1-x)$, $[Bi_{Sn}^-] = A(1-z)x$, $[V_{Te}^{**}] = A(1-z)x$, $|q_{Bi_{Sn}^-}| = |q_{Bi_{Te}^+}| = 1$, $|q_{V_{Sn}^{II}}| = |q_{V_{Te}^{**}}| = 2$, $|q_{V_{Sn}^{II''}}| = 4$. Тут $A = \frac{2Z}{a^3}$, Z – число структурних одиниць в елементарній комірці, a – параметр ґратки.

Холлівська концентрація носіїв струму n_H буде визначатися як:

$$n_H = A[2\alpha(1+\delta)(1-x) + 6zx - 3x] \quad (4'')$$

З розрахунку холлівської концентрації (рис. 3) видно, що при значенні $z < 0,5$ домішка чинить донорну дію ($[Bi_{Sn}^-] > [Bi_{Te}^+]$) для p -SnTe:Bi (рис. 3 – крива 1); зменшення концентрації основних носіїв, термодинамічний p - n -перехід та подальше зростання концентрації електронів. При переважанні йонів бісмуту в позиціях телуру $z > 0,5$

Тут α – величина початкового відхилення від стехіометрії на боці Te, δ – коефіцієнт диспропорціонування зарядового стану вакансій стану, „ x “ – нейтральний заряд.

Суперпозиція (3) з легуючим кластером (2) представить кристалоквазіхімічну формулу p -SnTe:Bi:

окремих точкових дефектів, так і носіїв струму від величини відхилення від стехіометричного складу у базовій сполуці (α), вмісту домішки (x) та величини коефіцієнта диспропорціонування зарядового стану домішки (z). Так, для p -SnTe:Bi, згідно кристалоквазіхімічної формули (4), повне рівняння електронейтральності запишеться наступним чином:

($[Bi_{Te}^+] > [Bi_{Sn}^-]$) має місце протилежна залежність: значне зростання концентрації дірок (рис. 3 – крива 2). У випадку $z = 0,5$ (рис. 3 – крива 3) відбувається повна самокомпенсація домішки (концентрації йонів Bi_{Sn}^+ та Bi_{Te}^- рівні) і холлівська концентрація в обох випадках зменшується незначно. Порівнюючи результати розрахунку (рис. 3) та експериментальні дані (рис. 1-2), можна зробити висновок про те, що до рівня концентрації бісмуту 1,5 ат. % має місце реалізація випадку $z < 0,5$, тобто домінує механізм заміщення катіонних вузлів (концентрація йонів бісмуту в стані Bi_{Sn}^+ переважає над концентрацією Bi_{Te}^-). Розширення області гомогенності на боці халькогену із утворенням вакансій у підґратці металу V_{Sn}^{2-} (рис. 5 – крива 4) добре пояснює спостережувані зменшення параметра елементарної комірки a (рис. 1, а) і величини питомої електропровідності σ (рис. 2, б). Якщо б при легуванні утворення вакансій не відбувалось, то значення параметра елементарної комірки зросло

б, оскільки йонний радіус Bi^{3+} (1,2Å) є більший за йонний радіус Sn^{2+} (1,02Å).

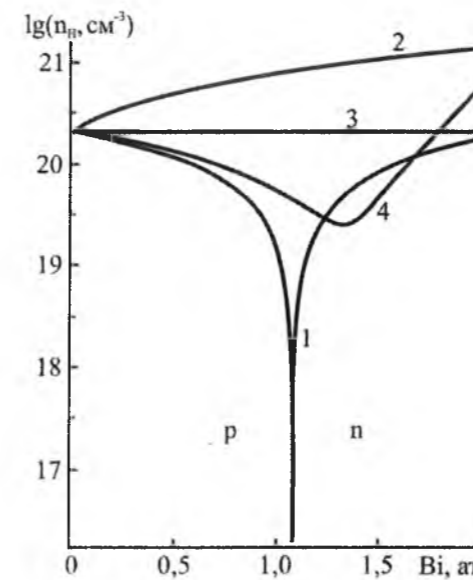


Рис. 3. Залежність холлівської концентрації носіїв струму (n_H) в кристалах p -SnTe:Bi ($\alpha = 0,2$ ат. %) від вмісту бісмуту при величині коефіцієнта диспропорціонування зарядового стану домішки z : 0,4 (1); 0,8 (2); 0,5 (3); $f(x)$ (4).

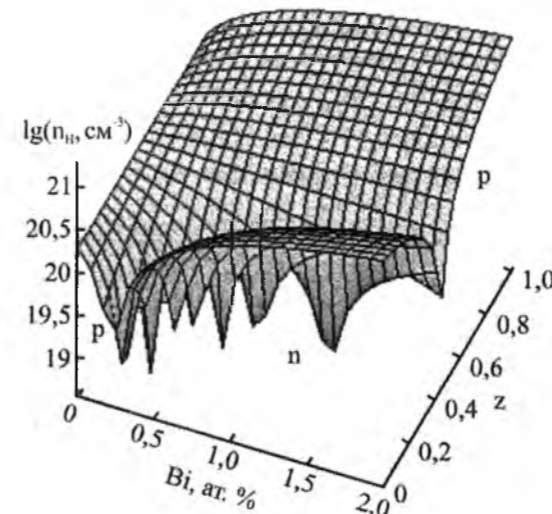


Рис. 4. Просторова діаграма залежності холлівської концентрації носіїв струму (n_H) в кристалах p -SnTe:Bi ($\alpha = 0,2$ ат. %) від вмісту бісмуту і значення величини диспропорціонування зарядового стану домішки (z).

З ростом концентрації домішки ($> 1,5$ ат.%) процеси самокомпенсації посилюються, що вказує на реалізацію випадку $z > 0,5$ (зростає частка йонів бісмуту, вкоріненних в аніонній підґратці Bi_{Te}^-), і зумовлює збільшення концентрації дірок, а, отже, і питомої електропровідності, що й має місце на експерименті (рис. 2, б). Ріст параметра елементарної комірки при таких концентраціях домішки [12], очевидно, зумовлений тим, що йонний радіус Bi^{3+} (2,13Å) є більшим за йонний радіус Te^{2-} .

Підсумовуючи вище сказане, можна стверджувати, що співвідношення йонів бісмуту (а отже, коефіцієнт диспропорціонування z) залежить від його вмісту в SnTe:Bi: $z = f(x)$. Така складна залежність, представлена на рис. 3 (крива 4), найкраще описує процес впливу домішки на електрофізичні властивості матеріалу, враховуючи її перерозподіл між катіонною і аніонною підґратками, та добре узгоджується з експериментальними даними [11-12].

Відзначені вище особливості поведінки холлівської концентрації носіїв струму в залежності від вмісту домішки та її зарядового стану добре ілюструє просторова діаграма (рис. 4).

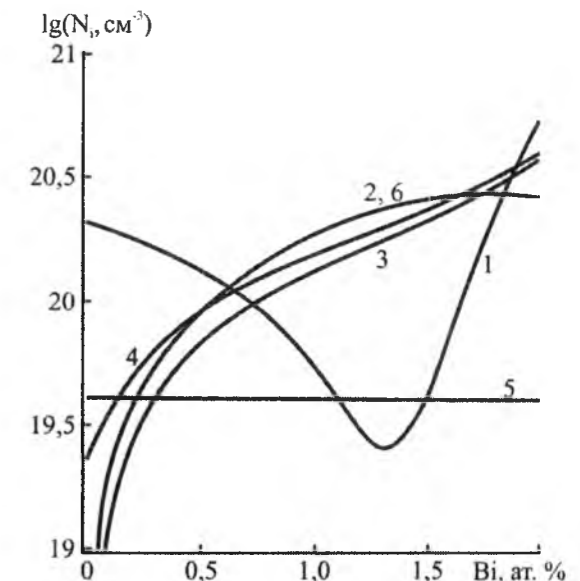


Рис. 5. Залежність холлівської концентрації носіїв струму ($1 - n_H$) та концентрації точкових дефектів в кристалах p -SnTe:Bi ($\alpha = 0,2$ ат. %) від вмісту легуючої домішки. N_i : 2 – $[Bi_{Sn}^+]$; 3 – $[Bi_{Te}^-]$; 4 – $[V_{Sn}^{2-}]$; 5 – $[V_{Sn}^{4-}]$; 6 – $[V_{Te}^{2-}]$.

З розрахунку концентрації точкових дефектів для випадку легування бісмутом (рис. 5) видно, що домінуючими дефектами є йони бісмуту, вкорінені як у підґратці стану Bi_{Sn}^+ , так і в підґратці телуру Bi_{Te}^- кристалічної ґратки стану телуриду, концентрація яких зростає зі збільшенням вмісту легуючої домішки Bi (рис. 5 – криві 2, 3). При цьому в околі концентрації домішки 1,5 ат. % відбувається зміна співвідношення концентрацій домішки в катіонній та аніонній позиціях (рис. 5 – криві 2, 3; рис. 6 – криві 1, 2). Значний вклад у провідність вносять також двократно йонізовані вакансії стану V_{Sn}^{2-} , концентрація яких зростає зі збільшенням вмісту домішки (рис. 5 – крива 4), та двозарядні вакансії телуру V_{Te}^{2-} , залежність концентрації яких має дещо складніший характер (рис. 5 – крива 6). Варто відмітити, що концентрація чотиризарядних катіонних вакансій

V_{Sn}^{4-} для p -SnTe:Bi (рис. 5 – крива 5) зі зростанням вмісту домішки зменшуються незначно. Концентраційна залежність парціальних коефіцієнтів компенсації точкових дефектів добре ілюструє їх перерозподіл і вклад у провідність (рис. 6).

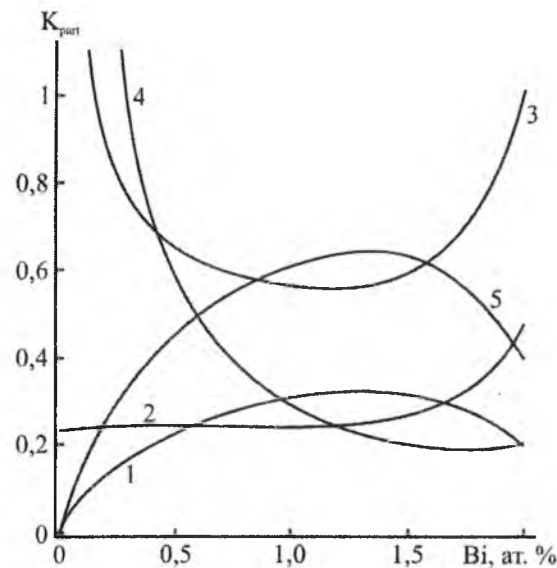


Рис. 6. Залежність парціальних коефіцієнтів компенсації точкових дефектів K_{part}

$$1 - K_{Bi_{Sn}^{1+}} = \frac{[Bi_{Sn}^{1+}]}{2[V_{Sn}^{2-}] + 4[V_{Sn}^{4-}] + [Bi_{Te}^{1-}]};$$

$$2 - K_{Bi_{Te}^{1-}} = \frac{[Bi_{Te}^{1-}]}{2[V_{Te}^{2+}] + [Bi_{Pb}^{1+}]};$$

$$3 - K_{V_{Sn}^{2-}} = \frac{2[V_{Sn}^{2-}]}{2[V_{Te}^{2+}] + [Bi_{Pb}^{1+}]};$$

$$4 - K_{V_{Sn}^{4-}} = \frac{4[V_{Sn}^{4-}]}{2[V_{Te}^{2+}] + [Bi_{Pb}^{1+}]};$$

$$5 - K_{V_{Te}^{2+}} = \frac{2[V_{Te}^{2+}]}{2[V_{Sn}^{2-}] + 4[V_{Sn}^{4-}] + [Bi_{Te}^{1-}]} \text{ в кристалах } p\text{-SnTe:Bi} \text{ від вмісту вісмуту.}$$

Висновки

1. Запропоновано кристалокхімічні формули нестехіометричних кристалів p -SnTe:Bi, які враховують складний спектр точкових дефектів у станум телуриді (V_{Sn}^{2-} , V_{Sn}^{4-} , V_{Te}^{2+}) та різний зарядовий стан йонів домішки Bi^{3+} і Bi^{3-} .
2. Встановлено, що легування SnTe вісмутом пов'язане із механізмом заміщення йонами бісмуту як катіонних ($Bi^{3+} \rightarrow Bi_{Sn}^{1+}$), так і аніонних ($Bi^{3-} \rightarrow Bi_{Te}^{1-}$) вакансій.
3. Визначено характер зміни значення величини диспропорціонування зарядового стану домішки вісмуту (Bi^{3+} , Bi^{3-}) та його вплив на електрофізичні властивості матеріалу. Зокрема, встановлено, що на початкових етапах легування (до 1,5 ат. % Bi) має місце переважання йонів домішки в катіонній підґратці Bi_{Sn}^{1+} , а при подальшому легуванні відбуваються процеси самокомпенсації і зростає частка йонів бісмуту в позиціях телуру Bi_{Te}^{1-} .
4. Розраховано залежності холлівської концентрації носіїв заряду та концентрації точкових дефектів кристалів p -SnTe:Bi від складу. Показано, що домінуючими дефектами в даному випадку є йони бісмуту в катіонних і аніонних вузлах кристалічної ґратки станум телуриду Bi_{Sn}^{1+} , Bi_{Te}^{1-} , двозарядні вакансії телуру V_{Te}^{2+} та стануму V_{Sn}^{2-} , співвідношення між якими визначається вмістом домішки Bi.

Фреїк Д.М. – заслужений діяч науки і техніки України, доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри фізики і хімії твердого тіла;
Туровська Л.В. – кандидат хімічних наук, асистент кафедри медичної інформатики, медичної і біологічної фізики;
Горічок І.В. – докторант;
Матківський О.М. – аспірант.

- [9] D.M. Freik, V.V. Prokopiv, M.O. Halushchak, M.V. Pyts, H.D. Mateik. Krystalohimiia i termodinamika atomnyh defektiv u spolukah AIVBVI. Plai, Ivano-Frankivsk. 162 p. (1999).
- [10] D. Baltrunas, S. Motiejunas, E. Rogacheva. Effect of the Deviation from Stoichiometry on the Mossbauer Parameters of SnTe // *Phys. Stat. Sol. (a)*. 97, pp 131-133 (1986).
- [11] N.I. Dzyubenko, E.I. Rogacheva, V.M. Kosevich, S.A. Laptev, A.V. Arankin. Vliianie indii, gallii, surmy i vismuta na svoistva tellurida olova // *Izv. AN SSSR. Neorganicheskiie. materialy*. 19 (9), pp. 1457–1461 (1983).
- [12] I.V. Horichok, O.M. Matkivskii, D.M. Freik, H.Ya. Hurchula. Fyzyko khimichni vlastyvoisti i makhaniizmy lehuвання vismutom stanum telurydu // *Fizyka i khimiya tverdogo tila*. 15 (3), pp. 469-474 (2014).
- [13] V.I. Kaidanov, S.A. Niemov, Yu.I. Ravich. Samokompensatsiya elektricheskii aktivnyh primiesiei sobstbiennymi diefektami v poluprovodnikah tipa AIVBVI // *Fizika i tiehnika poluprovodnikov*, 28 (3), pp. 369-392 (1994).
- [14] S.S. Lisniak. Kristallokvazihimicheskaia model issliedovaniia v khimii tverdogo tiela // *Neorganicheskiie. materialy*, 32 (2), pp. 1913–1917 (1992).
- [15] D.M. Freik, L.V. Turovska, L.D. Yurchyshyn, L.Yo. Mezhylovska. Tochkovi defekty u krystalakh SnTe, GeTe i zariadovyi stan kationnykh vakansii // *Fizika i himiia tveiodogo tela*. 11 (2), pp. 355-360 (2010).

D.M. Freik¹, L.V. Turovska², I.V. Horichok¹, O.M. Matkivskiy¹

Crystal-Chemical Interpretation of Amphoteric Influence of Bismuth Impurity in Tin Telluride

¹Department of Physics and Chemistry of Solid State at the Vasyl Stefanyk PreCarpathian National University, 57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine, e-mail: freik@pu.if.ua;
²Department of Medical Informatics, Medical and Biological Physics at Ivano-Frankivsk National Medical University, 2, Halytska Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine, e-mail: lturovska@gmail.com

Models of point defects of doped by bismuth tin telluride crystals considering amphoteric influence of dopant (Bi^{3+} , Bi^{3-}) have been specified. The influence of disproportionation of charge state of impurity on the conductivity type has been determined. Based on the proposed crystal-quasichemical formulae dependences of concentrations of point defects, the Hall concentration of current carriers on dopant content have been calculated.

- [1] R.F. Brebrick Deviations from stoichiometry and electrical properties in SnTe // *J. Phys. Chem. Solids*, 24 (1), pp. 27-36 (1963).
- [2] N.Kh. Abrikosov, L.M. Salimova. *Poluprovodnikovyye materialy na osnovie soedinenii A^{IV}B^{VI}*. Nauka, M. 196 p (1975).
- [3] V.P. Zlomanov. *P-T-x – diagrammy dvuhkomponentnyh sistem*. MGU, m. (1980).
- [4] E.I. Rogachova, H.V. Horne, N.K. Zhygareva, A.B. Ivanova Oblast homohennosti monotellurida olova // *Izv. AN SSSR. Neorganicheskiie materialy*, 27 (2), pp. 267-269 (1991).
- [5] V.L. Kuznietsov. Kriticheskaiia otsenka, optimizatsyia fazovoi diagrammy i tiermodinamicheskikh svoistv v sistemie Sn–Te // *Izv. AN SSSR. Neorganicheskiie materialy*, 32 (3), pp. 261–272 (1996).
- [6] V.M. Shperun, D.M. Freik, V.V. Prokopiv. *Teluryd olova. Fyzyko-khimichni vlastyvoisti*. Plai, Ivano-Frankivsk. 250 p (2002).
- [7] B.A. Volkov, O.A. Pankratov. Kristallicheskiie struktury i simmetriia elektronnoho spiekttra poluprovodnikov gruppy A^{IV}B^{VI} // *Zh. Ekspieriment. i teor. fiziki*, 75 (4), pp. 1362-1379 (1978).
- [8] V.P. Zlomanov, A.M. Gaskov. Sobstviennyye i primiesnyie defekty v soedineniiiah gruppy A^{IV}B^{VI} // *Rost poluprovodnikovyyh kristallov i plionok: Novyye metodiki, liegirovaniia, kriterii funktsyonalnoi prihodnosti materialov*, Novosibirsk, pp. 116-133 (1984).

УДК 544

ISSN 1729-4428

О.А. Сівак, М.І. Чередник, І.М. Тоцький, О.Ю. Попов, В.А. Макара

Особенности утворення тугоплавких фаз в системі Al-Cr₂O₃-V₂O₃

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Україна, 03022 м.Київ, Проспект академіка Глушкова 2, e-mail: decanat_phys@univ.kiev.ua

У даній роботі досліджені температурні і часові залежності освіти тугоплавких фаз Al₂O₃ в ході реакційного синтезу при температурах ізотермічної витримки від 1000°C до 1600°C і тривалості від 2 до 16 хвилин. Показано, що реакційний синтез систем Al-Cr₂O₃ і Al-V₂O₃ протікає в кілька стадій і призводить до утворення додаткових, щодо легкоплавких фаз, таких як V₂O₃, металевому хрому і інтерметалідів алюмінію і хрому, які при більш високотемпературних режимах спікання розпадаються і утворюють тугоплавкі сполуки. Використання реакційної суміші Al-Cr₂O₃-V₂O₃ (енергетичний вихід реакції становить 730 кДж, що дозволяє вже при температурах від 1300°C отримувати склади містять лише тугоплавкі керамічні фази.

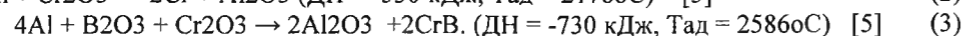
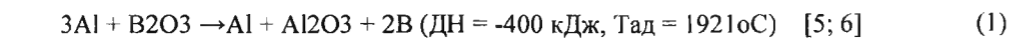
Ключові слова: реакційний синтез, отримання тугоплавких фаз.

Стаття постуила до редакції 23.07.2014; прийнята до друку 15.09.2014.

Вступ

Використання методики реакційного спікання дозволяє отримати компактні матеріали з мікророзмірними зернами без тривалого розмелювання вихідних порошків, знизити час і температуру синтезу тугоплавких матеріалів [1, 2, 3]. Згідно з результатами дослідження різних реакційних складів [4], основну роль в зниженні температури синтезу грає енергетичний вихід використаної реакції, який можна оцінити за величиною ентальпії утворення одержуваних фаз [5, 6].

З іншого боку, як показано в роботах [7, 8],



Дослідження особливостей кінетики фізико-хімічного перетворення при нагріванні зазначених реакційних сумішей може істотно розширити технологічні можливості формування різних керамічних виробів на основі оксиду алюмінію.

I. Матеріали та методика дослідження

Для виготовлення експериментальних зразків

Наявність рідкої фази в пресованій шихті значно полегшує транспортування реагуючих компонентів і усадку порошків, що також сприяє зниженню температури і часу синтезу. Однак, для цілеспрямованого формування структури композиційного матеріалу шляхом реакційного синтезу, необхідна інформація про кінетику фазоутворення у відповідній порошкової суміші.

Виходячи з міркувань високого теплового ефекту при отриманні тугоплавких фаз у сумішах, що містять легкоплавкі компоненти, нами було проведено дослідження фізико-хімічних параметрів реакційного процесу в наступних системах:

використовувалися порошки Cr₂O₃, V₂O₃ і алюмінієва пудра (розмір зерна 0,05 мм). Розмелювання порошків здійснювався на планетарному млині на протязі 5 хвилин. Режими спікання порошків вказані в таблиці 1.

Спікання порошків проводилося в графітовому тиглі без захисної атмосфери. Параметри робочої зони 10x10x30 мм. Температура робочої зони оцінювалася пірометричним методом. Рентгенівський структурно-фазовий аналіз

Таблиця 1
Режими спікання порошків і результати рентгенівського фазового аналізу

Система Al (30%) + Cr ₂ O ₃ (70%)		Отримані фази	Система Al (35,8%) + Cr ₂ O ₃ (33,5%) + V ₂ O ₃ (30,7%)		Отримані фази
1300°C	4 мин.	Al; Cr ₂ O ₃	1000°C	4 мин.	Al; Al ₂ O ₃ ; Cr; CrBO ₃
1400°C	4 мин.	Al; Cr ₂ O ₃	1100°C	4 мин.	Al; Al ₂ O ₃ ; CrB; CrBO ₃
1500°C	2; 4; 8; 16 мин	Al ₆ Cr; Al ₂ Cr; Al ₂ O ₃	1300°C	4 мин.	CrB; Al ₂ O ₃
1600°C	4 мин.	Al ₈ Cr; Cr ₂ C; Al ₂ O ₃ ; Cr	1400°C	4 мин.	CrB; Al ₂ O ₃
			1500°C	4 мин.	CrB; Al ₂ O ₃
			1600°C	4 мин.	CrB; Al ₂ O ₃

проводився на дифрактометрі ДРОН-4 з мідним випромінюванням (крок сканування 0,05°, час експозиції 3с). Для розшифровки рентгенограм була використана програма Math з базою даних ICDD PDF-2.

II. Експериментальні результати та їх обговорення

З графіку на рис. 1 можна бачити, що при збільшенні часу ізотермічної витримки при температурі 1500°C в системі Cr₂O₃-Al зменшується кількість вихідних фаз, що супроводжується утворенням Al₂O₃ і виділенням металевого Cr, що свідчить про протікання алюмо-термічного

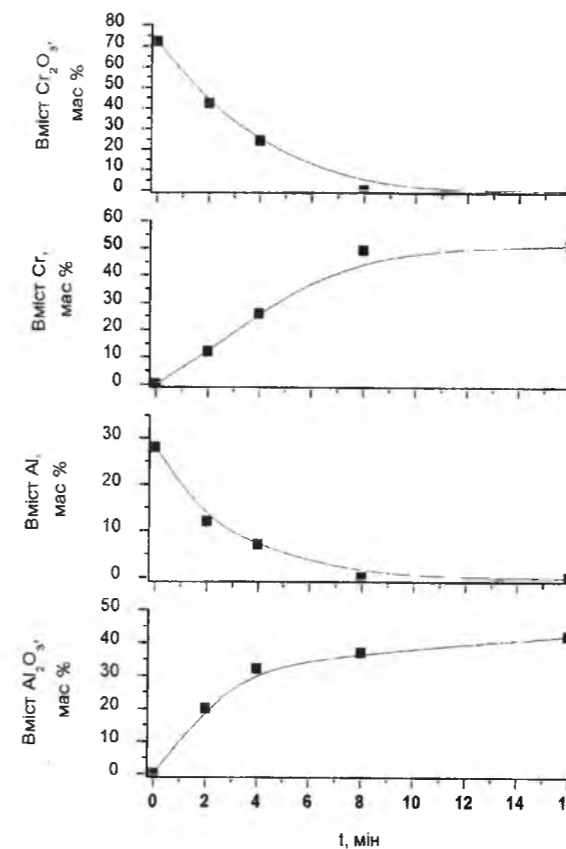


Рис. 1. Залежність вмісту основних фаз в системі Cr₂O₃-Al від часу витримки при температурі 1500°C.

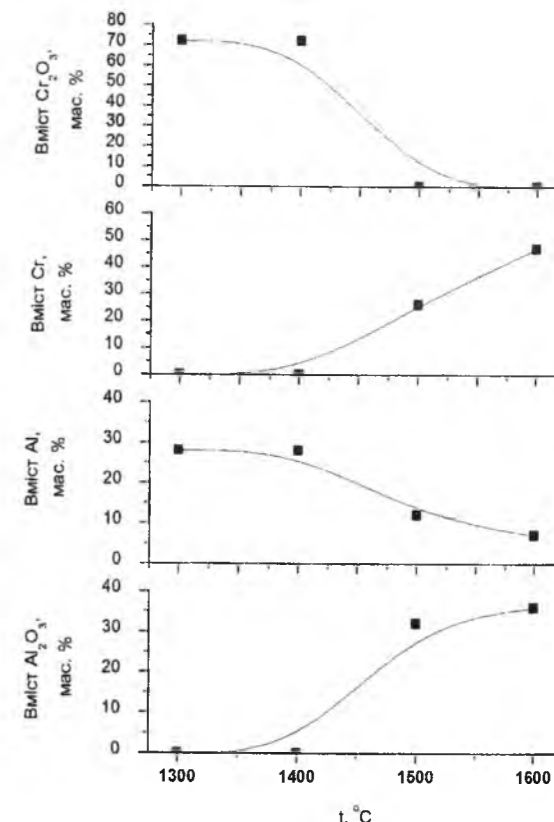


Рис. 2. Залежність вмісту основних фаз в системі Cr₂O₃-Al від температури в інтервалі 1300°C-1600°C і часу витримки 4 хв.

відновлення Cr₂O₃. З малюнка також видно, що дане перетворення завершується на 75% після 4 хвилин ізотермічної витримки при цій температурі, хоча для повного завершення потрібна витримка більше 8 хвилин. Результати рентгенівського фазового аналізу (табл.1) показують, що в процесі реакції утворюється кілька перехідних інтерметалідів: Al₆Cr, Al₂Cr, які з часом зникають внаслідок окислення атомів алюмінію до Al₂O₃.

Для більш детального вивчення процесу утворення інтерметалідних фаз та уточнення температурного порогу утворення оксиду алюмінію було проведено дослідження температурної залежності ступеня перетворення в даній системі при часі ізотермічної витримки 4 хвилини.

Дослідження залежності процесів алюмо-термічного відновлення Cr₂O₃ від температури (рис. 2, табл. 1) показує, що реакція починається при

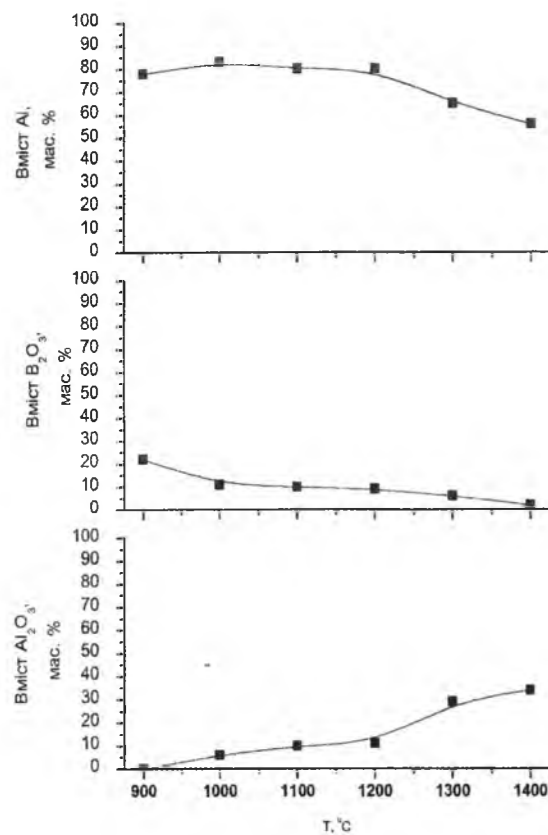


Рис. 3. Залежність вмісту основних фаз в системі B_2O_3-Al від температури в інтервалі $900^{\circ}C-1400^{\circ}C$ і часу витримки 4 хв.

температурі понад $1400^{\circ}C$, і при $1600^{\circ}C$ завершується практично повністю.

Ентальпія та адиабатична температура, розраховані за реакцією (2) вище, ніж відповідні характеристики для реакції (1). Однак, взаємодія (1) починається при температурі $1200^{\circ}C$, в той час, як (2)-лише при $1400^{\circ}C$. Це пояснюється тим, що як алюміній ($T_{пл} = 660^{\circ}C$), так і оксид бору ($T_{пл} = 440^{\circ}C$) знаходяться в рідкому стані і, отже, мають істотно більш високу площу межфазного контакту. Це означає, що наявність оксиду бору в суміші оксиду хрому з алюмінієм може поліпшити кінетичні характеристики процесу відновлення.

Таким чином, на заключній стадії було проведено дослідження кінетичної залежності утворення тугоплавких фаз в потрійній системі $Al-Cr_2O_3-B_2O_3$.

Результати рентгенівського фазового аналізу отриманих зразків (рис. 4) показали, що утворення оксиду алюмінію в системі $Cr_2O_3-B_2O_3-Al$ починається при температурі $1100^{\circ}C$. Як можна бачити на рис. 4, вже при температурі $1300^{\circ}C$, вміст продуктів реакції досягає максимального значення, що свідчить про повне протіканні хімічної взаємодії. Причому, при температурі $1000^{\circ}C$ відновлений металевий хром утворює інтерметаллідне з'єднання з алюмінієм, які, при досягненні $1100^{\circ}C$ розпадаються з утворенням оксиду алюмінію і монобориду хрому.

Як можна помітити, реакція в потрійній системі

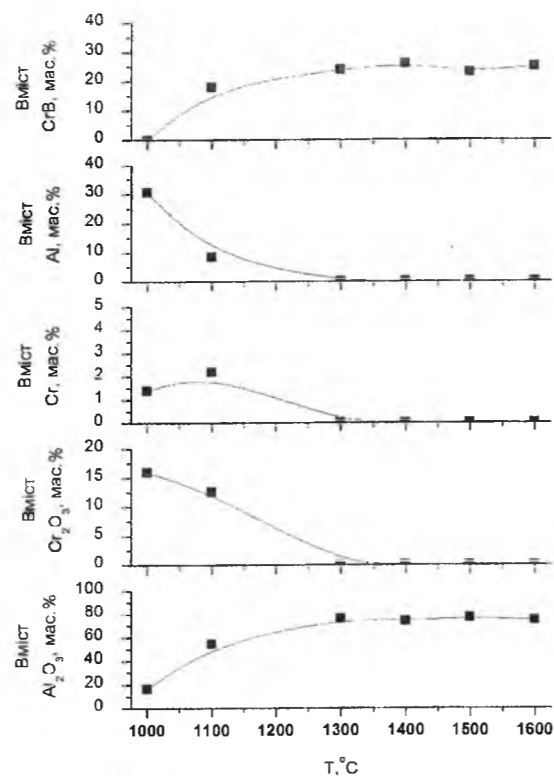


Рис. 4. Залежність вмісту основних фаз в системі $Cr_2O_3-B_2O_3-Al$ від температури в інтервалі $1000^{\circ}C-1600^{\circ}C$ при часі витримки 4 хв.

протікає набагато швидше, швидкість взаємодії між компонентами підвищується і виділяється тугоплавка фаза CrB . У порівнянні з подвійними системами спостерігається зниження температури повного проходження реакції на $200^{\circ}C$. Дані результати підтверджують припущення про позитивний внесок оксиду бору на кінетику алюмотермического відновлення оксиду хрому.

Таким чином, використання потрійної системи $Cr_2O_3-B_2O_3-Al$ дозволяє очікувати отримання тугоплавкого композиційного матеріалу (температура плавлення близько $2100^{\circ}C$ [9]) при температурах синтезу від $1300^{\circ}C$, що значно перевищує різницю між температурою спікання і температурою плавлення для аналогічних матеріалів синтезованих безреакційним способом.

Висновки

1. Показано, що введення оксиду бору в шихту $Al-Cr_2O_3$ знижує температуру початку формування в системі оксиду алюмінію з $1400^{\circ}C$ до $1100^{\circ}C$ і дозволяє отримати суміш монобориду хрому та оксиду алюмінію при температурі $1300^{\circ}C$ протягом 4-х хвилин.
2. Таке зниження температури синтезу тугоплавких фаз пояснюється порівняно низькими температурами плавлення алюмінію та оксиду бору, розплави яких формують надзвичайно розвинену поверхню межфазного контакту, що, в свою чергу, веде до збільшення швидкості взаємодії, локального підвищення температури і активації реакцій за участю

Cr_2O_3 .

3. Використання потрійної системи $Cr_2O_3-B_2O_3-Al$ дозволяє очікувати отримання тугоплавкого композиційного матеріалу системи Al_2O_3-CrB при температурах синтезу від $1300^{\circ}C$.

Сівак О.А. – аспірант;
Чередник М.І. – аспірант;
Попов А.Ю. – кандидат фіз.-мат. наук, доцент;
Тоцький І.М. – співробітник кафедри;
Макара В.А. – доктор фізико-математичних наук, професор.

- [1] Zhiwei Zhao, Hongjuan Zheng, Shujun Zhang, Weiqiang Song, Shufang Mao, Yan Chen, International Journal of Refractory Metals and Hard Materials 41, 558 (2013).
- [2] Tingyong Xinga, Xinwei Cuib, Weixing Chenb, Ruisong Yangc, Materials Chemistry and Physics 128(1-2), 181 (2011).
- [3] C.L., J.Z. Lin, H.J. Wang, Ceramics International 38(7), 5691 (2012).
- [4] С.В. Чернобук, А.Ю. Попов, І.Ф. Казо, В.А. Макара, Вісник київського університету 3 (2009).
- [5] И. Пригожин, Р. Дефэй, Химическая термодинамика (Наука, Новосибирск, 1966).
- [6] А.Д. Зимон, Н.Ф. Лещенко, Физическая химия: Учебник для вузов (Химия, Москва, 2000).
- [7] А.Ю. Попов, А.Ю. Клепко, С.В. Чернобук, В.А. Макара, Материаловедение 6, 20(2012).
- [8] А.Ю. Попов, С.В. Чернобук, А.Ю. Мисник, В.Я. Маркив, Материаловедение 11, 16(2009).
- [9] L. Topor, O.J. Kleppa, The Journal of Chemical Thermodynamics 17(2), 109(1985).

О.А. Sivak, М.І. Cherednyk, І.М. Totskiy, А.Ю. Popov, V.А. Makara

The Peculiarities of Refractory Phases in the System $Al-Cr_2O_3-B_2O_3$

Taras Shevchenko National University of Kyiv, Ukraine,
e-mail: decanat_phys@univ.kiev.ua

In this paper we investigated the temperature and time dependence of Education refractory Al_2O_3 phases during the synthesis reaction at temperatures of isothermal holding from $1000^{\circ}C$ to $1600^{\circ}C$ and a duration of 2 to 16 minutes. It is shown that the synthesis reaction of $Al-Cr_2O_3$ and $Al-B_2O_3$ occurs in several stages and leads to the formation of additional, on fusible phases such as B_2O_3 , chromium metal and aluminum and chromium intermetallics that at a high temperature sintering decay modes to form refractory compounds. Using the reaction mixture $Al-Cr_2O_3-B_2O_3$ (energy yield of the reaction is 730 kJ, allowing at temperatures from $1300^{\circ}C$ to obtain formulations contain only refractory ceramic phase.

Keywords: boron oxide, aluminum oxide, chromium oxide, reaction synthesis, refractory phase.

УДК 539.216:621.383

ISSN 1729-4428

Д.М. Фреїк, М.П. Левкун, В.М. Бойчук, Л.Д. Юрчишин

Кристалохімічний аналіз дефектної підсистеми у легованих і відпалених у шарі селену кристалах ZnSe:Mn

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

На основі запропонованих кристалоквазіхімічних формул для легованих манганом кристалів n-ZnSe:Mn та p-ZnSe:Mn розраховано залежності концентрації переважаючих точкових дефектів, вільних носіїв та холлівської концентрації від вмісту легуючої домішки Mn. Підтверджено донорну дію мангану. Показано, що відпал кристалів n-ZnSe:Mn у парі Se призводить до зменшення концентрації електронів, а у кристалах p-ZnSe:Mn(Se) має місце зростання основних носіїв струму.

Стаття поступила до редакції 25.07.2014; прийнята до друку 15.09.2014.

Вступ

Цинк селенід є одним з перспективних матеріалів твердотільної електроніки. Він використовується для створення лазерних екранів, інжекційних світлодіодів, сцинтиляційних датчиків, фоторезисторів, джерел спонтанного і когерентного випромінювання у синій області спектра [1, 2]. Крім того, ZnSe:Mn є досить добрим люмінофором [3].

Характерною особливістю ZnSe:Mn є наявність у спектрах оптичного поглинання та люмінесценції N_{ω} M-смуги з максимумом в околі 2,3 eV (рис. 1), яка зумовлена внутрішньоцентровими переходами в йонах Mn^{2+} [7]. При цьому марганець у ZnSe утворює акцепторні центри, основний стан яких розташований на відстані 0,3 eV від краю валентної зони. Натомість, провідність шарів у ZnSe:Mn не тільки залишається електронною, але й збільшується у декілька разів (табл. 1), що можна пояснити наступним чином [6].

Марганець входить за схемою заміщення у катіонну підгратку, заміщаючи, переважно, вакансії цинку V_{Zn} . Зауважимо, що у розплавних кристалах ZnSe вони знаходяться переважно у від'ємному двократно зарядженому стані V_{Zn}^{2-} (глибокі акцептори), утворюючи асоціати з позитивними однократно зарядженими вакансіями селену V_{Se}^+ (мілкі донори) [8]. Заміщаючи вакансії цинку, Mn спричиняє розпад асоціатів $(V_{Zn}^{2-} V_{Se}^+)^-$, приводячи до вивільнення з їх складу донорних центрів V_{Se} , що

й зумовлює деяке зростання електронної провідності [6].

Зауважимо, що марганець практично не впливає на інтенсивність, форму і енергетичне положення блакитної B-смуги (рис. 1). Це вказує на однакову природу крайового випромінювання зразків ZnSe і ZnSe:Mn.

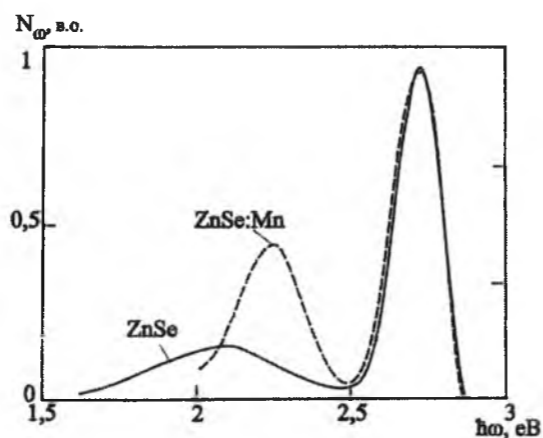


Рис. 1. Спектри люмінесценції бездомішкового ZnSe і ZnSe:Mn [4, 5].

Таблиця 1
Дані про тип і величину провідності кристалів ZnSe і ZnSe:Mn [6]

Зразок	ZnSe	ZnSe:Mn
Тип провідності	n	n
Провідність, Ом ⁻¹ см ⁻¹	10 ⁻⁹	2 · 10 ⁻⁸
N _{Mn} , см ⁻¹	0	3 · 10 ¹⁸

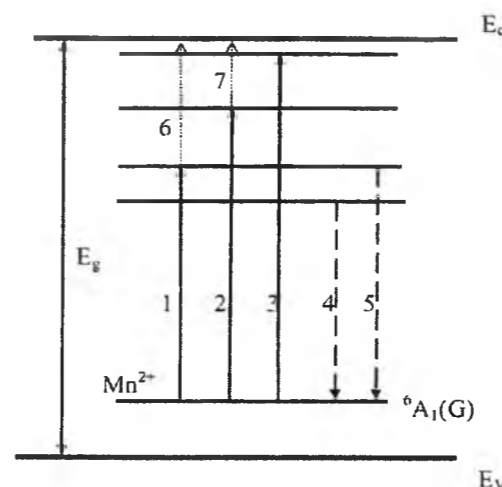


Рис. 2. Схема електронних переходів у кристалах ZnSe:Mn [10].

Енергетичні рівні у кристалах ZnSe:Mn 2,31; 2,47 і 2,67 eV є результатом переходів електронів з основного $6A_1(G)$ Mn у збуджені стани (рис. 2, переходи 1-3). Згідно [9], йони основного стану Mn знаходяться на 0,1 eV вище валентної зони. Фотолюмінесцентні лінії 2,12 і 2,31 eV є результатом переходів йонів Mn зі збуджених в основний стан (рис. 2, переходи 4, 5) [10]. При цьому фотопровідність зумовлена як оптичними 1 і 2, так і наступними (6, 7) тепловими переходами електронів до зони провідності (рис. 2). Відсутність низьких енергій фотопровідності до 300 K, можна пояснити неможливістю теплових переходів електронів з $4E_1$

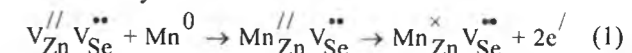
(G) в зону провідності [10].

I. Кристалоквазіхімічні формули та концентрація точкових дефектів

В основу методу кристалоквазіхімічного аналізу дефектної підсистеми покладено суперпозицію кристалохімічних кластерів базової і легуючої сполуки, утворених на основі антиструктури основної матриці [11].

1.1. Леговані кристали ZnSe:Mn.

Атоми мангану можуть знаходитися у багатьох зарядових станах: від Mn^{2+} до Mn^{7+} . При цьому в ZnSe двозарядний стан домішки Mn^{2+} є найбільш стабільним. Зовнішня оболонка мангану має конфігурацію $3d^5 4s^2$, що і вказує на валентність II. Легування цинк селеніду манганом найбільш імовірно може здійснюватися шляхом заміщення вакансій цинку йонами мангану – механізм A. Для цього випадку кристалохімічний кластер легуючої домішки буде:



де $V_{Zn}^{//} V_{Se}^{**}$ - антиструктура ZnSe; Zn і Se відповідно; e' - електрони; h^{\cdot} - дірки; $^{\times}$, $^{\bullet}$, $^{\circ}$, „x” – негативний, позитивний та нейтральний заряди відповідно.

Накладання кластера на кристалоквазіхімічну формулу n-ZnSe [12] дає наступний результат:

$$\left(Zn_{((1-\alpha)+\alpha\gamma)(1-x)}^{n \times} V_{\alpha(1-\gamma)(1-x)}^{//} Mn_{n \times}^{\times} \right)_{Zn} \left(Se_{(1-\alpha)(1-x)}^{\times} V_{(\alpha\gamma+\alpha(1-\gamma))(1-x)}^{*} V_{x}^{**} \right)_{Se} \left(Zn_{\alpha(1-\gamma)(1-\delta)(1-x)}^{\bullet} Zn_{\alpha(1-\gamma)\delta(1-x)}^{**} \right)_i + (2x + \alpha(1-x)(1+\gamma+\delta-\gamma\delta))e' + \alpha(1-x)h^{\cdot} \quad (2)$$

де x – атомна частка домішки Mn; α – відхилення від стехіометрії на боці Zn; δ – коефіцієнт диспропорціонування міжвузлових атомів цинку; γ – частка атомів цинку у вузлах кристалічної ґратки.

Концентрація дефектів визначатиметься залежностями:

$$\begin{aligned} [V_{Se}^{2+}] &= Ax; \\ [V_{Se}^+] &= A(\alpha\gamma + \alpha(1-\gamma))(1-x); \\ [Zn_i^+] &= A\alpha(1-\gamma)(1-\delta)(1-x); \\ [Zn_i^{2+}] &= A\alpha\delta(1-\gamma)(1-x); \\ [V_{Zn}^{2-}] &= A(\alpha(1-\gamma)(1-x)); \\ [Mn_{Zn}^{\times}] &= Ax. \end{aligned} \quad (3)$$

Тут $A = \frac{2Z}{a^3}$ (Z – число структурних одиниць в елементарній комірці; a – параметр ґратки, $a = 5,6687$ nm).

Концентрація основних носіїв – електронів n і дірок p при цьому рівна:

$$\begin{aligned} n &= A(\alpha(1-x)(1+\gamma+\delta-\gamma\delta) + 2x), \\ p &= A\alpha(1-x). \end{aligned} \quad (4)$$

Холлівська концентрація визначається як:

$$n_H = |n - p|. \quad (5)$$

Рівняння повної електронейтральності у нашому випадку згідно (2) матиме вигляд:

$$2[V_{Zn}^{2-}] + n = [V_{Se}^+] + 2[V_{Se}^{2+}] + 2[Zn_i^{2+}] + [Zn_i^+] + p, \quad (6)$$

Кристалоквазіхімічна формула p-ZnSe:Mn з

урахуванням кристалоквазіхімічної формули p-ZnSe [12] буде наступною:

$$\left(\text{Zn}_{(1-\beta)(1-\varepsilon)(1-y)}^{\times} V_{((1-\beta)\varepsilon+\beta)(1-\mu)(1-y)}^{//} V_{((1-\beta)\varepsilon+\beta)\mu(1-y)}^{\cdot} \text{Mn}_y^{\times} \right)_{\text{Zn}} \left(\text{Se}_{1-y}^{\times} V_y^{**} \right)_{\text{Se}} \left(\text{Zn}_{(1-\beta)\varepsilon(1-y)}^{\cdot} \right)_i + 2(1-y)(\beta + \varepsilon - \beta\varepsilon)h^* + ((1-y)(\varepsilon(2-2\beta + \mu - \mu\beta) + \mu\beta) + 2y)e' \quad (7)$$

У цьому випадку концентрації точкових дефектів будуть:

$$\begin{aligned} [V_{\text{Zn}}^{2-}] &= A((1-\beta)\varepsilon + \beta)(1-\mu)(1-y); \\ [V_{\text{Zn}}^-] &= A((1-\beta)\varepsilon + \beta)\mu(1-y); \\ [Zn_i^{2+}] &= A(1-\beta)\varepsilon(1-y); \quad [V_{\text{Se}}^{2+}] = Ay; \\ [Mn_{\text{Zn}}^{\times}] &= Ay, \end{aligned} \quad (8)$$

а концентрації електронів і дірок та холлівська концентрація носіїв струму відповідно:

$$\begin{aligned} n &= A((1-y)(\varepsilon(2-2\beta + \mu - \mu\beta) + \mu\beta) + 2y); \\ p &= A2(1-y)(\beta + \varepsilon - \beta\varepsilon); \quad n_H = |n-p|, \end{aligned} \quad (9)$$

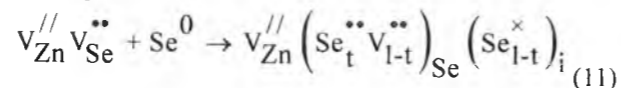
Рівняння повної електронейтральності згідно (7):

$$2[V_{\text{Zn}}^{2-}] + [V_{\text{Zn}}^-] + n = 2[Zn_i^{2+}] + 2[V_{\text{Se}}^{2+}] + p, \quad (10)$$

$$\begin{aligned} &\left(\text{Zn}_{((1-\alpha)+\alpha\gamma)(1-x)(1-z)}^{\times} V_{\alpha(1-\gamma)(1-x)(1-z)+z}^{//} \text{Mn}_x^{\times}(1-z) \right)_{\text{Zn}} \\ &\left(\text{Se}_{(1-\alpha)(1-x)(1-z)+2tz}^{\times} V_{\alpha(1-x)(1-z)}^{\cdot} V_{x(1-z)+z(1-t)}^{**} \right)_{\text{Se}} \\ &\left(\text{Zn}_{\alpha(1-\gamma)(1-\delta)(1-x)(1-z)}^{\cdot} \text{Zn}_{\alpha(1-\gamma)\delta(1-x)(1-z)}^{\cdot\cdot} \text{Se}_{(1-t)z}^{//} \right)_i + \\ &+ (2x + \alpha(1-x)(1 + \gamma + \delta - \gamma\delta))(1-z)e' + (\alpha(1-x)(1-z) + 2z)h^*, \end{aligned} \quad (12)$$

1.2. Відпалені кристали ZnSe:Mn у парі селену.

При відпалі кристалів n-ZnSe манганом у парі селену, за умови, що останній заміщає вакансії селену V_{Se}^{2+} і частково йде у міжвузля Se, легуючий кластер матиме вигляд:



Маючи на увазі, що у цьому випадку переважаючими точковими дефектами є двозарядний Zn_i^{2+} та однозарядний Zn^+ міжвузловий цинк, а також однозарядні вакансії селену V_{Se}^+ та двозарядні вакансії цинку V_{Zn}^{2-} , накладання кластера на кристалоквазіхімічну формулу n-ZnSe:Mn дає наступний результат:

$$[Mn_{\text{Zn}}^{\times}] = Ax(1-z); \quad [Se_i^{2-}] = Az(1-t). \quad (13)$$

Концентрації основних носіїв будуть рівні:

$$\begin{aligned} n &= A(\alpha(1-x)(1 + \gamma + \delta - \gamma\delta) + 2x)(1-z); \\ p &= A(\alpha(1-x)(1-z) + 2z), \end{aligned} \quad (14)$$

Рівняння електронейтральності матиме вигляд:

$$2[V_{\text{Zn}}^{2-}] + 2[Se_i^{2-}] + n = [V_{\text{Se}}^+] + 2[V_{\text{Se}}^{2+}] + 2[Zn_i^{2+}] + [Zn^+] + p, \quad (15)$$

а холлівська концентрація носіїв заряду

де z, x – атомні частки надлишкового селену і мангану. Концентрація дефектів визначатиметься залежностями:

$$\begin{aligned} [V_{\text{Se}}^{2+}] &= A(x(1-z) + z(1-t)); \\ [V_{\text{Se}}^+] &= A\alpha(1-x)(1-z); \\ [Zn_i^+] &= A\alpha(1-\gamma)(1-\delta)(1-x)(1-z); \\ [Zn_i^{2+}] &= A\alpha\delta(1-\gamma)(1-x)(1-z); \\ [V_{\text{Zn}}^{2-}] &= A(\alpha(1-\gamma)(1-x)(1-z) + z); \end{aligned}$$

відповідно: $n_H = |n-p|$.

У випадку легування p-ZnSe:Mn у парі Se при накладанні відповідного кластера (11), за умови, що спектр точкових дефектів містить двозарядні V_{Zn}^{2-} та

однозарядні V_{Zn}^- вакансії цинку, двозарядні міжвузлові атоми цинку Zn_i^{2+} та двозарядні вакансії селену V_{Se}^{2+} , кристалоквазіхімічна формула p-ZnSe:Mn у парі Se буде наступною:

$$\begin{aligned} &\left(\text{Zn}_{(1-\beta)(1-\varepsilon)(1-y)(1-r)}^{\times} V_{((1-\beta)\varepsilon+\beta)(1-\mu)(1-y)(1-r)+r}^{//} V_{((1-\beta)\varepsilon+\beta)\mu(1-y)(1-r)}^{\cdot} \text{Mn}_y^{\times}(1-r) \right)_{\text{Zn}} \\ &\left(\text{Se}_{(1-y)(1-r)+2tr}^{\times} V_{y(1-r)+(1-t)r}^{**} \right)_{\text{Se}} \left(\text{Zn}_{(1-\beta)\varepsilon(1-y)(1-r)}^{\cdot\cdot} \text{Se}_{(1-t)r}^{//} \right)_i + \\ &+ (2(1-y)(\beta + \varepsilon - \beta\varepsilon)(1-r) + 2r)h^* + ((1-y)(\varepsilon(2-2\beta + \mu - \mu\beta) + \mu\beta) + 2y)(1-r)e', \end{aligned} \quad (16)$$

тут r, y – атомні частки надлишкового селену і мангану.

Концентрації дефектів основних носіїв при цьому будуть:

$$\begin{aligned} [V_{\text{Zn}}^{2-}] &= A(((1-\beta)\varepsilon + \beta)(1-\mu)(1-y)(1-r) + r); \\ [V_{\text{Zn}}^-] &= A((1-\beta)\varepsilon + \beta)\mu(1-y)(1-r); \\ [Zn_i^{2+}] &= A(1-\beta)\varepsilon(1-y)(1-r); \\ [V_{\text{Se}}^{2+}] &= A(y(1-r) + (1-t)r); \\ [Mn_{\text{Zn}}^{\times}] &= Ay(1-r); \quad [Se_i^{2-}] = Ar(1-t); \\ n &= A((1-y)(\varepsilon(2-2\beta + \mu - \mu\beta) + \mu\beta) + 2y)(1-r); \\ p &= A(2(1-y)(\beta + \varepsilon - \beta\varepsilon)(1-r) + 2r). \end{aligned} \quad (17)$$

Рівняння повної електронейтральності і холлівська концентрація носіїв матимуть вигляд відповідно:

$$2[V_{\text{Zn}}^{2-}] + [V_{\text{Zn}}^-] + 2[Se_i^{2-}] + n = 2[Zn_i^{2+}] + 2[V_{\text{Se}}^{2+}] + p; \quad n_H = |n-p|. \quad (18)$$

II. Результати розрахунку та їх аналіз

Результати проведених розрахунків згідно представлених вище кристалоквазіхімічних формул (1-18) приведені на рис. 1-8.

2.1. Леговані кристали.

У кристалах n-ZnSe:Mn із збільшенням вмісту мангану зменшується концентрація двозарядних вакансій цинку V_{Zn}^{2-} (рис. 3, а, крива 5), парціальний коефіцієнт компенсації який спадає (рис. 5, а, крива 5), за рахунок заліковування вакансій цинку іонами мангану. При цьому утворюються двозарядні вакансії селену V_{Se}^{2+} і домішкові дефекти Mn_{Zn}^{\times} , концентрація яких зростає зі збільшенням кількості

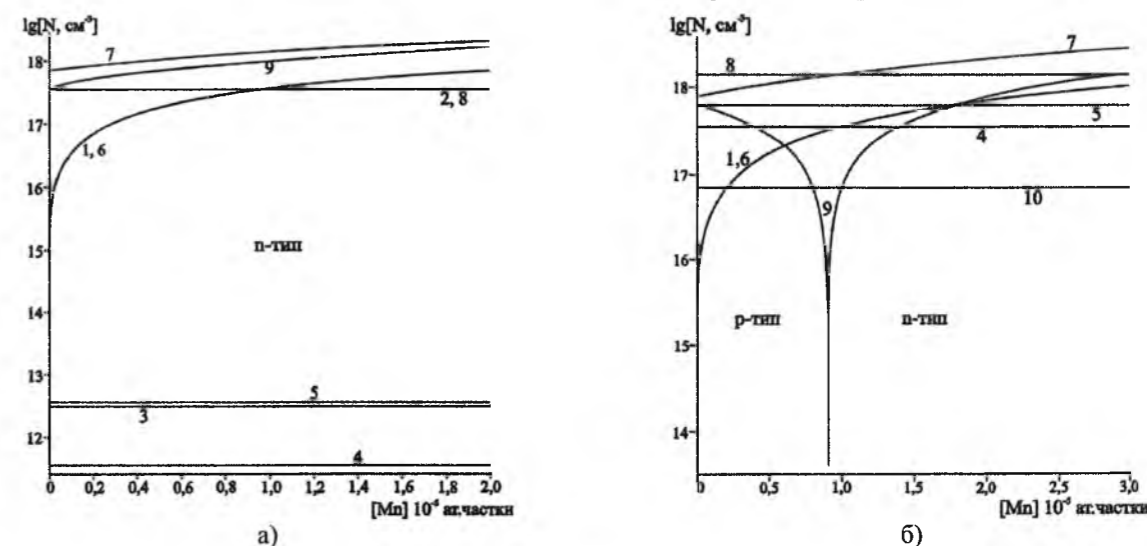


Рис. 3. Залежність концентрації переважаючих точкових дефектів N: 1 - $[V_{\text{Se}}^{2+}]$, 2 - $[V_{\text{Se}}^+]$, 3 - $[Zn_i^+]$, 4 - $[Zn_i^{2+}]$, 5 - $[V_{\text{Zn}}^{2-}]$, 6 - $[Mn_{\text{Zn}}^{\times}]$, 10 - $[V_{\text{Zn}}^-]$, основних носіїв 7 - n, 8 - p та холлівської концентрації 9 - n_H від вмісту легуючої домішки Mn для n-ZnSe:Mn (а) та p-ZnSe:Mn (б) ($\alpha = 0,1 \cdot 10^{-4}$ ат. частки, $\gamma = 0,99999$, $\delta = 0,1$; $\beta = 0,1 \cdot 10^{-4}$ ат. частки, $\mu = 0,1$, $\varepsilon = 0,1 \cdot 10^{-4}$).

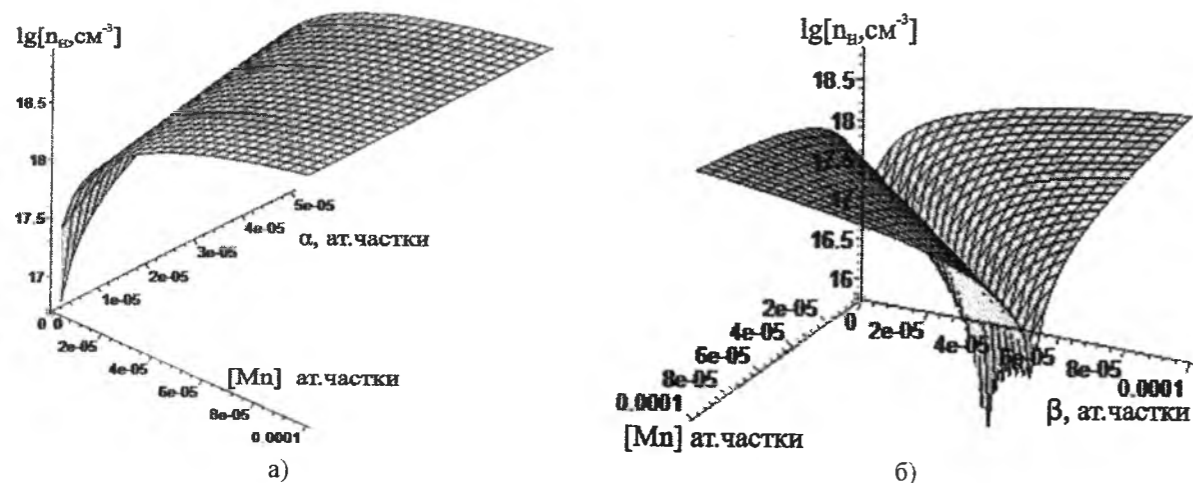


Рис. 4. Просторові діаграми залежностей холлівської концентрації n_H від відхилення від стехіометрії α (Zn) – а, β (Se) – б та вмісту легуючої домішки [Mn] для кристалів n-ZnSe:Mn (а) та p-ZnSe:Mn (б).

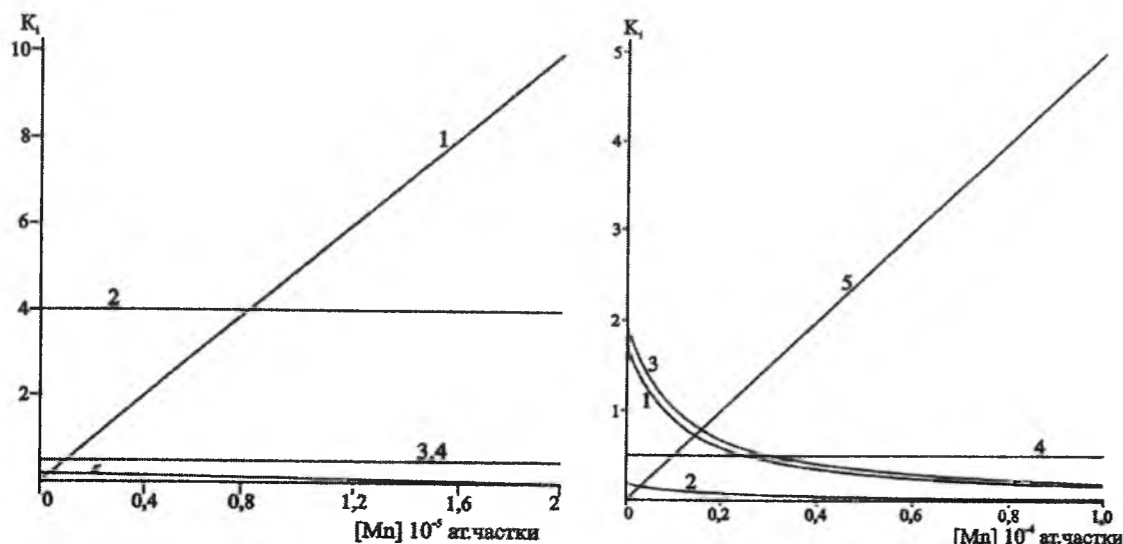


Рис. 5. Залежність парціальних коефіцієнтів компенсації донорних $K_1 = \frac{[V_{Se}^{2+}]}{[V_{Zn}^{2-}]}$, $K_2 = \frac{[V_{Se}^+]}{[V_{Zn}^{2-}]}$,

$$K_3 = \frac{[Zn_i^+]}{[V_{Zn}^{2-}]}, K_4 = \frac{[Zn_i^{2+}]}{[V_{Zn}^{2-}]}$$

(криві 1-4) та акцепторних $K_5 = \frac{[V_{Zn}^{2-}]}{\sum D_i^+}$ (крива 5) точкових дефектів у кристалах

n-ZnSe:Mn (а) від концентрації легуючого компонента [Mn]. $\sum D_i^+ = [V_{Se}^+] + [V_{Se}^{2+}] + [Zn_i^+] + [Zn_i^{2+}]$

($\alpha = 0,1 \cdot 10^{-4}$ мол. частки, $\gamma = 0,8$, $\delta = 0,5$) і залежність парціальних коефіцієнтів компенсації акцепторних

$$K_1 = \frac{[V_{Zn}^{2-}]}{[Zn_i^{2+}] + [V_{Se}^{2+}]}, K_2 = \frac{[V_{Zn}^-]}{[Zn_i^{2+}] + [V_{Se}^{2+}]}, K_3 = \frac{[V_{Zn}^{2-}] + [V_{Zn}^-]}{[Zn_i^+] + [V_{Se}^{2+}]}$$

(криві 1, 2, 3) та донорних

$$K_4 = \frac{[Zn_i^{2+}]}{[V_{Zn}^{2-}] + [V_{Zn}^-]}, K_5 = \frac{[V_{Se}^{2+}]}{[V_{Zn}^{2-}] + [V_{Zn}^-]}$$

дефектів (криві 4, 5) у кристалах p-ZnSe:Mn (б) від концентрації легуючого компонента [Mn] ($\beta = 0,1 \cdot 10^{-4}$ ат. частки, $\mu = 0,1$, $\epsilon = 10^{-5}$).

домішки (рис. 3, а – крива 1, б), на що вказує також зростання парціального коефіцієнта компенсації V_{Se}^{2+} (рис. 5, а, крива 1). Легування манганом n-ZnSe призводить до збільшення електронної провідності матеріалу, за рахунок переважання концентрації

електронів (рис. 3, а, крива 7, 9).

У кристалах p-ZnSe:Mn, при невеликих концентраціях домішки Mn ($0 - 0,9 \cdot 10^{-5}$ ат. частки) переважають одно- та двозарядні вакансії цинку $[V_{Zn}^{2-}]$, $[V_{Zn}^-]$, які відповідають за р-тип провідності

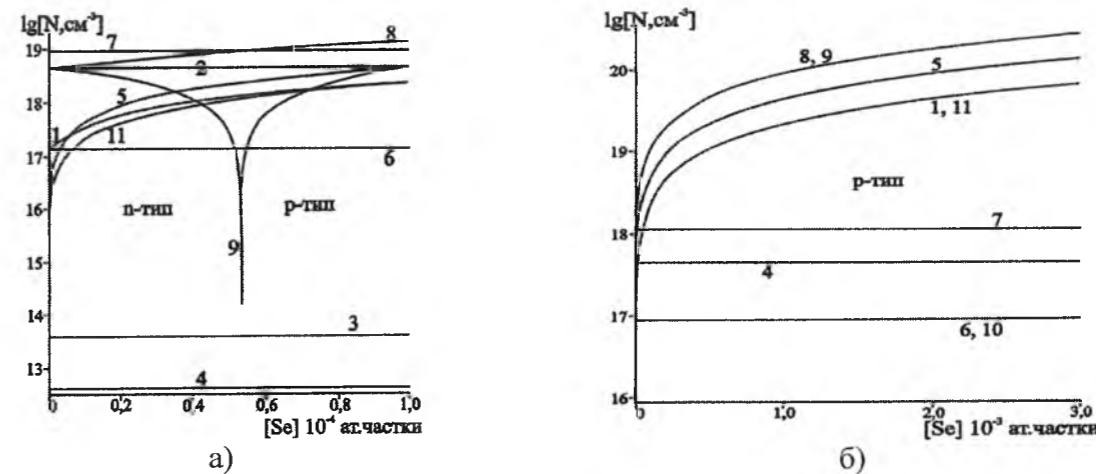


Рис. 6. Залежність концентрації переважаючих точкових дефектів N: 1 - $[V_{Se}^{2+}]$, 2 - $[V_{Se}^+]$, 3 - $[Zn_i^+]$, 4 - $[Zn_i^{2+}]$, 5 - $[V_{Zn}^{2-}]$, 6 - $[Mn_{Zn}^x]$, 10 - $[V_{Zn}^-]$, 11 - $[Se_i^{2-}]$, основних носіїв 7 - n, 8 - p та холлівської концентрації n_H від вмісту селену Se, для кристалів n-ZnSe:Mn<Se> (а) та p-ZnSe:Mn<Se> (б), відпалених у парі селену ($\alpha = 0,1 \cdot 10^{-5}$ ат. частки, $\gamma = 0,99999$, $\delta = 0,1$; $\beta = 0,1 \cdot 10^{-5}$ ат. частки, $\mu = 0,1$, $\epsilon = 0,1 \cdot 10^{-4}$).

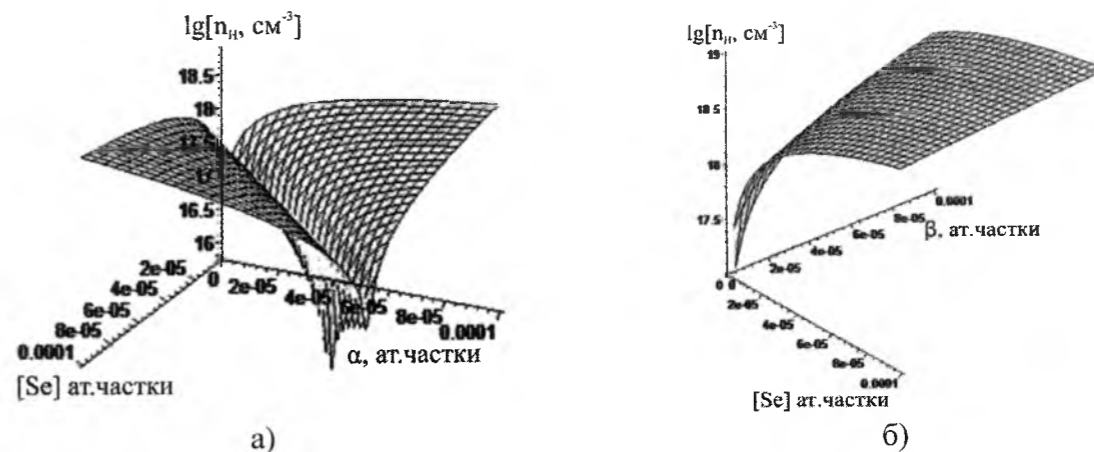


Рис. 7. Просторова залежність холлівської концентрації n_H від відхилення від стехіометрії α (Zn) – а, β (Se) – б та вмісту [Se] для кристалів n-ZnSe:Mn<Se> (а) та p-ZnSe:Mn<Se> (б), відпалених у парі Se.

матеріалу. Із збільшенням вмісту Mn концентрація вакансій цинку $[V_{Zn}^{2-}]$ (рис. 3. б, крива 5) зменшуються за рахунок їх заліковування, і їх парціальний коефіцієнт компенсації спадає (рис. 5, б – крива 1). Натомість зростає концентрація вакансій селену $[V_{Se}^{2+}]$ (рис. 3. б, крива 2) парціальний коефіцієнт компенсації яких збільшується (рис. 5. б – крива 5), а також відбувається конверсія провідності з р- на n- тип ($[Mn] = 0,9 \cdot 10^{-5}$ ат. частки) і подальше зростання концентрації електронів (рис.3, б - крива 9).

2.2. Відпалені кристали ZnSe:Mn у парі селену.

Як видно із кристалохімічної формули (12) та рис. 6, а для кристалів n-ZnSe:Mn<Se> із збільшенням концентрації селену відбувається зменшення концентрації вакансій селену V_{Se}^* за рахунок їх “заліковування” (крива 2). При цьому зростає концентрація вакансій цинку (рис.6, а - крива 5) і їх внесок у провідність матеріалу є домінуючим.

При незначній концентрації селену кристали n-ZnSe:Mn володіє електронним типом провідності, відповідальним за який є однозарядні вакансії селену (рис. 6, а - крива 2). Із збільшенням вмісту селену концентрація електронів зменшується, відбувається зростання концентрації дірок (рис. 6, а - крива 9). Процеси переходу кристалів від n- до р- типу зумовлені зменшенням кількості вакансій селену, парціальний коефіцієнт компенсації яких спадає із збільшенням вмісту селену (рис. 8, а - криві 1, 2).

Для кристалів p-ZnSe:Mn<Se> із збільшенням вмісту селену має місце зменшення концентрації однозарядних вакансій цинку $[V_{Zn}^-]$ та міжвузлового цинку $[Zn_i^{2+}]$ (формула (16) та рис. 6, б). При цьому зростає концентрація вакансій селену $[V_{Se}^{2+}]$ (рис. 6, б – крива 1), двозарядних вакансій цинку

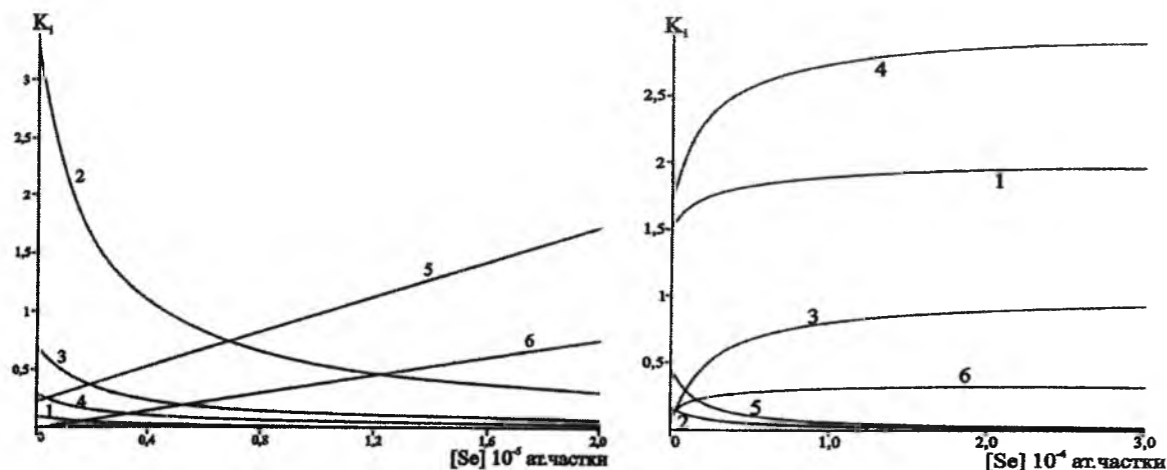


Рис. 8. Залежність α -парціальних коефіцієнтів компенсації донорних $K_1 = \frac{[V_{Se}^{2+}]}{[V_{Zn}^{2-}] + [Se_i^{2-}]}$,

$$K_2 = \frac{[V_{Se}^+]}{[V_{Zn}^{2-}] + [Se_i^{2-}]}, K_3 = \frac{[Zn_i^+]}{[V_{Zn}^{2-}] + [Se_i^{2-}]}, K_4 = \frac{[Zn_i^{2+}]}{[V_{Zn}^{2-}] + [Se_i^{2-}]} \text{ (криві 1-4) та акцепторних } K_5 = \frac{[V_{Zn}^{2-}]}{\sum D_i^*}$$

$$K_6 = \frac{[Se_i^{2-}]}{\sum D_i^*} \text{ (криві 5, 6) точкових дефектів у кристалах n-ZnSe:Mn<Se> від концентрації пари Se.}$$

$$\sum D_i^* = [V_{Se}^+] + [V_{Se}^{2+}] + [Zn_i^+] + [Zn_i^{2+}] \quad (\alpha = 0,1 \cdot 10^{-5} \text{ мол. частки, } \gamma = 0,99999, \delta = 0,1);$$

$$\beta \text{ - парціальних коефіцієнтів компенсації акцепторних } K_1 = \frac{[V_{Zn}^{2-}]}{[Zn_i^{2+}] + [V_{Se}^{2+}]},$$

$$K_2 = \frac{[V_{Zn}^-]}{[Zn_i^{2+}] + [V_{Se}^{2+}]}, K_3 = \frac{[Se_i^{2-}]}{[Zn_i^{2+}] + [V_{Se}^{2+}]}, K_4 = \frac{[V_{Zn}^{2-}] + [V_{Zn}^-] + [Se_i^{2-}]}{[Zn_i^{2+}] + [V_{Se}^{2+}]}, \text{ (криві 1-4) та донорних}$$

$$K_5 = \frac{[Zn_i^{2+}]}{[V_{Zn}^{2-}] + [V_{Zn}^-] + [Se_i^{2-}]}, K_6 = \frac{[V_{Se}^{2+}]}{[V_{Zn}^{2-}] + [V_{Zn}^-] + [Se_i^{2-}]} \text{ дефектів (криві 5, 6) у кристалах p-ZnSe:Mn<Se>}$$

від концентрації пари Se ($\beta=0,1 \cdot 10^{-5}$ ат.частки, $\mu=0,1$, $\epsilon=10^{-5}$).

$[V_{Zn}^{2-}]$ (рис. 6, б – крива 5) та міжвузлового селену $[Se_i^{2-}]$ (рис. 6, б – крива 11), чий внесок у провідність є домінуючим, парціальний коефіцієнт компенсації яких зростає із збільшенням концентрації селену (рис. 8, б – криві 1, 3, 6).

Висновки

Запропоновано кристалоквазіхімічні формули для легованих манганом кристалів n-ZnSe:Mn та p-ZnSe:Mn і на їх основі розраховано залежності концентрації переважаючих точкових дефектів, вільних носіїв та холлівської концентрації від вмісту легуючої домішки Mn.

Показано, що двозарядний стан мангану у кристалі ZnSe $Mn^{2+} \rightarrow Mn_{Zn}^+$ є найбільш стабільним.

Встановлено, що легування Mn кристалів n-ZnSe призводить до збільшення концентрації електронів, а

при легуванні Mn кристалів p-ZnSe відбувається конверсія провідності з p- на n- тип ($[Mn] = 0,9 \cdot 10^{-5}$ ат.частки) і подальше зростання концентрації електронів, що підтверджує донорну дію Mn.

Показано, що відпал кристалів n-ZnSe:Mn у парі Se призводить до зменшення концентрації електронів, конверсії провідності з n- на p-тип ($[Se]=0,54 \cdot 10^{-4}$ ат.частки) і подальше зростання концентрації дірок. При цьому також відбувається зростання останніх носіїв струму у кристалах p-ZnSe:Mn<Se>

Фреїк Д.М. – заслужений діяч науки і техніки України, доктор Хімічних наук, професор, директор Фізико-хімічного інституту, завідувач кафедри Фізики і хімії твердого тіла;
М.П. Левкун – аспірант;
В.М. Бойчук – к.х.н., доцент;
Л.Д. Юрчишин – редактор журналу «Фізика і хімія твердого тіла».

- [1] N.K. Morozova, V.A. Kuznecov, V.D. Ryzhikov i dr. Sedenid cinka. Poluchenie i opticheskie svojstva (Nauka, Moskva, 1992).
- [2] A.N. Georgobiani, M.B. Kotljarevskij. Izv. AN SSSR. Ser. fiz., 49(10), 1916 (1985).
- [3] Ju.F. Vaksman, V.V. Pavlov, Ju.A. Nicuk, Ju.N. Purtov, A.S. Nasibov, P.V. Shapkin. FTP 40(7), 815 (2006).
- [4] V.P. Mahnij, N.D. Raranskij, O.M. Slotov, I.V. Tkachenko. Fizika i himija tverdogo tila 4(3), 426 (2003).
- [5] V.V. Gorlej, O.V. Kinzerska, V.P. Mahnij. Visnik Nacionalnogo universitetu "Lvivska politehnika". Elektronika, 681, 104 (2010).
- [6] O.B. Kinzerska, V.P. Mahnij, B.D. Pogrebennik, A.B. Pashuk. Visnik Nacionalnogo universitetu "Lvivska politehnika". Elektronika, 764, 95, (2013).
- [7] V.P. Makhniy. Optical properties of diffuse ZnSe:Mn layers. Ukr. J. Phys. Opt. – 2008. Vol. 9, № 2. – P.91–96.
- [8] Ткаченко І.В. Механізми дефектоутворення та люмінесценції у бездомішкових і легованих телуrom кристалах селеніду цинку: дис. канд.фіз.-мат. наук: 01.0.10. Чернівці, 2005. – 132 с.
- [9] В.Ф. Агеян. Внутрицентровые переходы ионов группы железа в полупроводниковых матрицах типа A_2B_6 // ФТТ. – 2002. – Т.44, №. 11. – С. 1921-1939.
- [10] Yu. F. Vaksman, Yu. A. Nitsuk, V. V. Yatsun, Yu. N. Purtov, A. S. Nasibov, P. V. Shapkin, 2009.
- [11] С.С. Лисняк, Неорг. Матер. 32(2) (1992) 1913-1917.
- [12] D.M. Freik, G.Ya. Gurgula, and L.I. Mezhylovska. Inorganic Materials, 47(9), 934 (2011).

D.M. Freik, M.P. Levkun, V.M. Boychuk, L.D. Yurchyshyn

Crystal Defect Analysis Subsystem Alloyed and Annealed in a Layer of Selenium Crystals ZnSe:Mn

Carpathian National University named after V. Stefaniuk st. Shevchenko, 57, Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine, e-mail: fcss@pu.if.ua

Based on the proposed formulas for Crystal Doped Magnesium of n-ZnSe: Mn and p-ZnSe: Mn is calculated depending on the prevailing concentration of point defects, free-carrier concentration and Hall on the content of dopant Mn. Confirmed donor effect of manganese. It is shown that annealing of n-ZnSe: Mn in a couple of Se leads to a decrease in the concentration of electrons in crystals and p-ZnSe: Mn <Se> has been an increase in the major carriers.

T.R. Tatarchuk, E.V. Boyko, I.P. Yaremiy, B.I. Rachiy, S.V. Fedorchenko

Synthesis, Crystal Chemistry and Antistructure Modelling of CoFe₂O₄ Nanoparticles Prepared by Citrate Sol-Gel Method

Vasyl Stefanyk Precarpathian National University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine
Tel. (0342) 59-61-62; (050) 086.73.45, e-mail: tatar_ch@inbox.ru

Cobalt ferrite nanoparticles were synthesized by the citrate sol-gel method and characterized by XRD, FT-IR, TG-DSC techniques. X-ray analysis confirms the formation of single phase cubic partially inverse spinel structure with the average particle size of 37 nm. Distribution of cations among the two interstitial sites (tetrahedral and octahedral sites) has been estimated by analyzing the powder X-ray diffraction pattern by employing Rietveld refinement technique. The FT-IR study between 4000 and 370 cm⁻¹ shows two absorption bands corresponding to tetrahedral and octahedral sites of CoFe₂O₄ spinel structure. Crystalloquasichemical model of formation CoO and Fe₂O₃ defects phases and their interactions was described.

Keywords: cobalt ferrite, spinel, sol-gel method, auto combustion, defect.

Стаття поступила до редакції 09.07.2014; прийнята до друку 15.09.2014.

Introduction

Among spinel ferrites, cobalt ferrite (CoFe₂O₄) has received special attention because of its large magneto-crystalline anisotropy, high coercivity, moderate saturation magnetization, large magneto-strictive coefficient, chemical stability and mechanical hardness [1]. CoFe₂O₄ is one of the most promising candidates for biologic applications, including magnetic resonance imaging (MRI), magnetic fluid hyperthermia (MFH), magnetic separations, biosensors, targeted and controlled drug delivery [2].

CoFe₂O₄ has an inverse spinel structure. The majority of spinel compounds belongs to space group Fd3m. The Bravais lattice of the conventional unit cell is face-centered cubic (FCC). There are 96 interstices between the anions in the cubic unit cell, however, in AB₂X₄ compounds, only 24 are occupied by cations. Of the 64 tetrahedral interstices that exist between anions, 8 are occupied by cations. The remaining 16 occupy half of the 32 octahedral interstices [3].

Properties of magnetic compounds depend on preparing method. There are a lot of preparing method including coprecipitation method [1, 4, 5], normal and reverse micelles methods [5], hydrothermal synthesis [6-7], sonochemical reactions [8] and sol-gel method [9-11]. Last one is the method of preparing metal oxide nanoparticles based on the transformation homogenous

sol to viscous gel with following burning. In this paper CoFe₂O₄ nanoparticles were prepared by citrate sol-gel method. It contains forming metal citrate complexes with next polymerization process which leads to forming viscous gel. This gel combusts and metal oxide powder is obtained. For describing possible types of defects crystalloquasichemical method was used. It includes studying nature and concentration of defects depending on their location in the crystal.

I. Experimental

The chemicals used for the preparation of the samples were ferric nitrate (Fe(NO₃)₃·9H₂O, Mw=403,8597 g/mole), cobalt (II) nitrate (Co(NO₃)₂·6H₂O, Mw=290,943 g/mole), citric acid (C₆H₈O₇, Mw=192,06 g/mole) and ammonia solution (25%).

CoFe₂O₄ nanoparticles have been prepared by using citrate sol-gel method (Fig.1). Co(NO₃)₂·6H₂O, Fe(NO₃)₃·9H₂O were dissolved in 200 ml distilled water under constant stirring to get homogeneous solution. Citric acid was dissolved in 100 ml distilled water and added to metal citrates solution in molar ratio of 1:1. Then the resulting solution was stirred at 20°C with addition ammonia solution to get pH = 7,0. After having been stirred, the sol was being heated at 100°C until the brown gel was formed. This gel combusted and fluffy product was obtained.

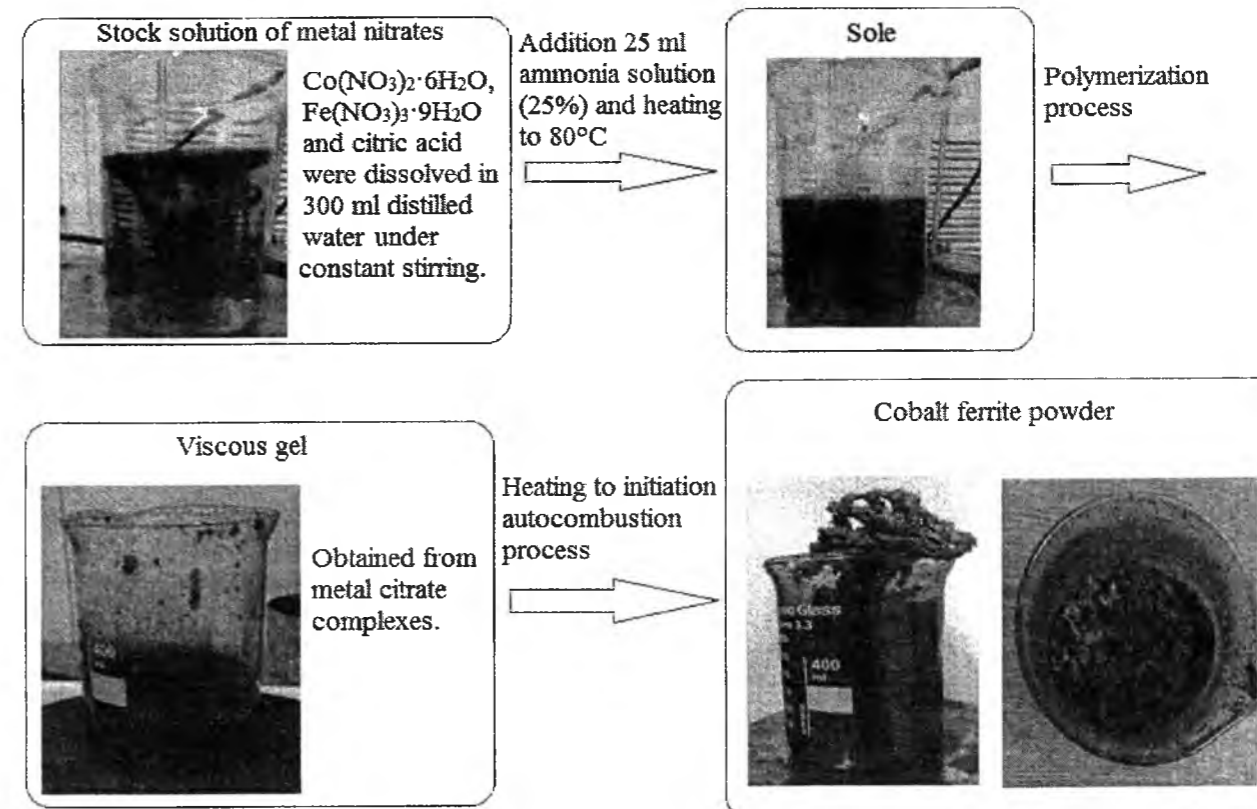


Fig. 1. The general flowchart of nanosized cobalt ferrite sample preparation.

X-ray diffraction (XRD) pattern of the as-synthesized sample was taken using X-ray diffractometer DRON-3 with CuK_α radiation of wavelength λ = 0,15406 nm at 30 kV and 15 mA. The X-ray diffraction patterns were recorded in the angular range 15° ≤ 2θ ≤ 65° with a step size of 0,05°. XRD pattern was analyzed by Rietveld method by the software FullProf.

Fourier transmission infrared (FT-IR) spectrum of the powders was recorded in the range 4000-370 cm⁻¹ by means of an Alpha-P Fourier-transform infrared spectrometer (Bruker) in ATR mode on diamond window with 256 scans at 6 cm⁻¹ resolution. Each spectrum was the average of six ones.

The average crystallite size of CoFe₂O₄ nanoparticles was estimated using Scherrer's formula:

$$D_C = \frac{0,94\lambda}{\beta_{1/2} \cos \theta} \quad (1)$$

where D_C is the crystallite size, nm; β_{1/2} is the peak width at half-maximum intensity, degrees; θ is the Bragg angle, and λ is the wavelength of the X-ray radiation. To determine the crystallite sizes, the most three intense diffraction line (311), (511) and (440) were used.

The thermal behavior of powder precursor was characterized by Differential Scanning Calorimetry (DSC) and Thermo-Gravimetric Analysis (TGA) by using simultaneous DSC/TGA analyzer NETZSCH STA 449F3 in order to analyze the mass loss and possible energy transitions. For the thermal analysis 35,366 mg of material was placed in Al₂O₃ crucible and heated up to 800°C at a rate of 10°C·min⁻¹ in argon.

II. Result and discussion

2.1. Termogravimetric analysis.

The thermal decomposition of the metal-citrate precursor has been analyzed. The TG-DSC curves of the citrate precursor are shown in Fig. 2. From TG curve a weight loss of 10 % was observed over the temperature region 18-168°C corresponding to desorption crystallization water. Weight loss of 74 % up to 203°C is observed from 168°C and small weight loss – above 203°C ≈ 5,81% corresponding to decomposition metal-citrate precursor. The exothermic peak at the 214°C corresponds to the crystallization of the spinel phase of CoFe₂O₄ nanoparticles.

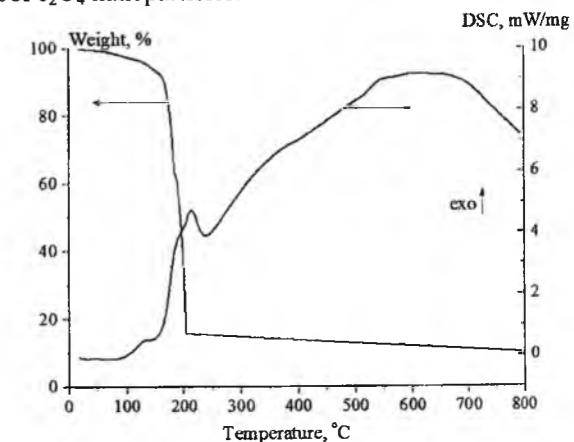


Fig. 2. Thermal curves (TG and DSC) for the metal-citrate precursor of CoFe₂O₄.

2.2. X-ray diffraction analysis.

The phase identification and crystalline structure analysis were determined by the X-ray diffraction (Fig. 3). All the strong peaks appeared at $2\theta = 18,4^\circ, 30,2^\circ, 35,6^\circ, 43,3^\circ, 53,6^\circ, 57,2^\circ, 62,8^\circ$ are indexed to the crystal plane of spinel ferrite structure (111), (220), (311), (222), (400), (422), (551), (440) respectively. Characteristic diffraction peak of spinel cubic structure belonging to the Fd3m space group. All reflection peaks were identified and indexed in good agreement with the referred database of the International Centre of Diffraction Data (ICDD).

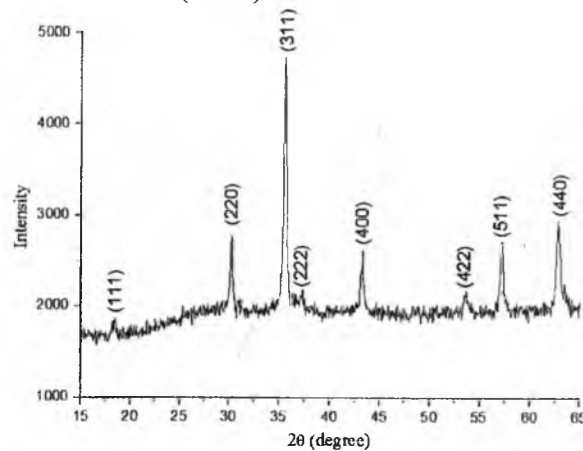


Fig. 3. Powder X-ray diffraction pattern of cobalt ferrite.

From XRD, crystallographic data were obtained. Thus, X-ray density (ρ_{XRD}), specific surface area (S), radius of the ions at octahedral site (r_{oct}), radius of the ions at tetrahedral site (r_{tet}) values were calculated for the next relationships [13]:

$$\rho_{XRD} = \frac{Z \cdot M}{N_A \cdot a^3} \quad (2)$$

$$r_{oct} = a \left(\frac{5}{8} - u \right) - R_O \quad (3)$$

$$r_{tet} = a\sqrt{3}(u - 0,25) - R_O \quad (4)$$

where M is molecular weight of the sample (g/mole), N_A is Avogadro's number ($6,023 \cdot 10^{23}$ atom/mole), Z – number of molecules per unit cell (for oxidic compounds with cubic spinel structure $Z=8$), a is lattice parameter obtained from XRD (nm), u – anion parameter (0,3749) and R_O – radius of oxygen ion (0,138 nm).

The specific surface area of the sample, S , was calculated using relationship [13]:

$$S = \frac{6000}{D_C \cdot \rho_{XRD}} \quad (5)$$

where D_C – crystallite size (nm), ρ_{XRD} – density calculated from XRD data (g/cm^3).

Crystallographic data for oxidic compound of CoFe₂O₄ are shown in Table 1.

Table 1

Crystallographic data for CoFe ₂ O ₄					
a_{exp} , nm	D_C , nm	ρ_{XRD} , g/cm ³	S , m ² /g	r_{oct} , nm	r_{tet} , nm
0,8377	37	5,304	30,57	0,0715	0,0432

Interionic distances were calculated from XRD data [3] and shown in Table 2.

Table 2
Spinel bond lengths as a function of anion parameter (u) and lattice parameter (a)

Species pair	Distance between lattice species	Value, nm
Co _A ²⁺ – O	$\sqrt{3}a(u - 0,25)$	0,1812
Co _A ²⁺ – Co _A ²⁺	$(\sqrt{3}/4)a$	0,3627
Fe _B ³⁺ – O	$a(2(u - 3/8)^2 + (5/8 - u)^2)^{1/2}$	0,2053
Fe _B ³⁺ – Fe _B ³⁺	$(\sqrt{2}/4)a$	0,2961
Co _A ²⁺ – Fe _B ³⁺	$(\sqrt{11}/8)a$	0,3473

In spinel-type oxides the process of cation inversion is a very common phenomenon, being possible any distribution between a normal and an inverse spinel: $(A_{1-y}^{2+}B_y^{3+})_A [A_y^{2+}B_{2-y}^{3+}]_B (O_4^{2-})_O$ (A – divalent cations, B – trivalent cations, y – inversion parameter representing the fraction of A cations in octahedral sites). For obtained sample $y=0,8$ and cation distribution is described $(Co_{0,2}^{2+}Fe_{0,8}^{3+})_A [Co_{0,8}^{2+}Fe_{1,2}^{3+}]_B (O_4^{2-})_O$ (ICSD #39131).

During combustion and formation of CoFe₂O₄ particles, atom diffusion occurs in close proximity, followed by the rearrangement of metal cations. This could be explained by the quick combustion process, the energy released and the process duration being insufficient to ensure diffusion and migrations of atoms at large distances. The large volume of gas released at high speed during the combustion process restricts in the interactions between the constituents of the spinel lattice.

2.3. Fourier Transform Infrared Spectroscopy.

IR analysis is used to collect to obtain information about the structure of a compound. Fig. 4 show the FT-IR absorption bands of CoFe₂O₄ produced by citrate method at room temperature in the wave number range of 4000-370 cm⁻¹.

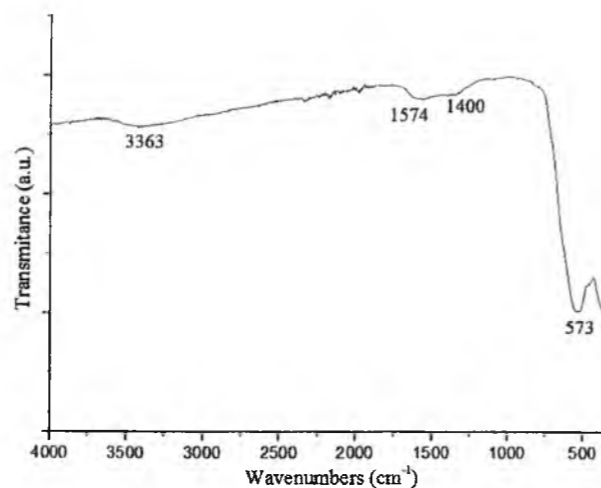


Fig. 4. FT-IR spectrum of the CoFe₂O₄.

Fig. 4 shows the presence of broad absorption bands at 537 cm⁻¹ assigned to the lattice vibrations corresponding to the Me³⁺–O²⁻ links from the tetrahedral positions (A). In the 400-350 cm⁻¹ wavenumber range, the adsorption bands noticed at low amplitude are attributed to the lattice vibrations of the corresponding Me²⁺ in octahedral positions (B). No characteristic band of nitrate ions at 1464 cm⁻¹ is observed from the FT-IR spectrum indicating the complete decomposition of nitrate precursors. Two peaks at 1574 and 1400 cm⁻¹ on the FT-IR spectrum are related to OH bond as reported in literature [12]. The band at 3363 cm⁻¹ is due to moisture (OH-groups).

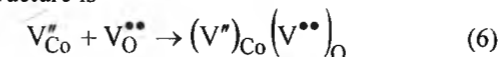
III. Crystalloquasichemical model of the formation spinel cobalt ferrite structure

Each chemical interaction is the result of atomic, ionic or molecular collisions which occur in gas and liquid systems. In solid state systems reaction zone is localized on the boundary of phase separation which is energetically heterogeneous and contains active centers initiating the reaction.

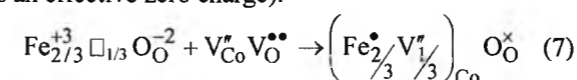
In this paper crystalloquasichemical model [14] the nature of defects and the mechanism of interaction between CoO and Fe₂O₃ oxide phases during the formation of cobalt ferrite spinel structure was described. Crystalloquasichemical mechanism provides superposition crystal structure with spinel antistructure $V_A^m [V_2^m]_B (V_4^m)_O$, where \bullet is an excess positive charge, $''$ and $'''$ is a double and triple excess negative charge respectively. The formation of different defect phases is possible depending on which oxide matrix or impurity is. Interaction of metal oxides on the matrix surface leads to form CoO | Fe₂O₃ sequence of layers. Processes on the surface CoO and Fe₂O₃ are treated separately with the formation of CoO and Fe₂O₃ defective phases, respectively.

3.1. Processes on the CoO surface.

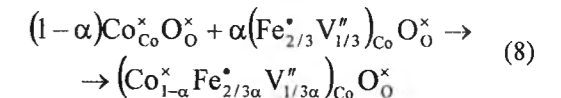
3.1.1. Stoichiometry for the anion. Matrix antistructure is the free vacancies that will remain if the cations and anions leave their positions. Quantity of vacancies is equivalent to quantity of cations and anions in matrix structure. If cation has positive charge then vacancy has negative charge. It means that vacancy is antiparticle of a certain ion. Similarly, for the anions. CoO antistructure is



where V_{Co}^n – cation vacancy, V_O^{m-} – anion vacancy, $(V^n)_{Co} (V^{m-})_O$ – matrix antistructure. The quantity of Oxygen in CoO and Fe₂O₃ must be equal in stoichiometry for the anion case. Therefore, we should take 1/3 mole of Fe₂O₃ or Fe_{2/3}³⁺ □_{1/3} O₃²⁻, where □ – is cation vacancy. Superposition matrix antistructure and impurity structure (\times is an effective zero charge):

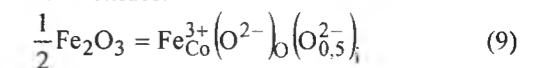


It has been obtained crystalloquasichemical cluster with defects type which is cation vacancies in result of interaction. For obtaining oxide with the same defects type we need to take α mole of the cluster and $(1-\alpha)$ mole of the matrix:

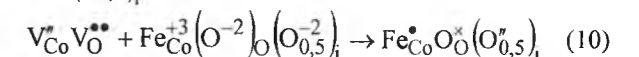


With the introduction of Fe₂O₃, Fe³⁺ ions occupy Co²⁺ units forming the Fe_{Co} defects. In the result we obtained Co oxide with cation vacancies and electronic defects.

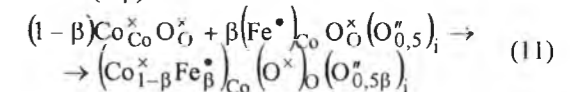
3.1.2. Stoichiometry for the cation. For the stoichiometry for the cation must be equal quantities of cations in certain oxides.



where $(O_{0,5}^{2-})_i$ is rooted atom of Oxygen.



For obtaining 1 mole of oxide we need to take β mole of cluster and $(1-\beta)$ mole of matrix:

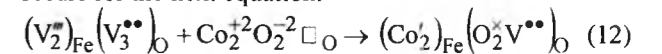


Obtained oxide is oxide with defect type of rooted atoms of Oxygen and electronic defects in Co sublattice.

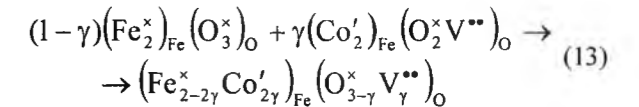
3.2. Processes on the Fe₂O₃ surface.

3.2.1. Stoichiometry for the cation. In this case we have a matrix – Fe₂O₃ and CoO is impurity. Matrix antistructure is $(V_2^m)_{Fe} (V_3^m)_O$.

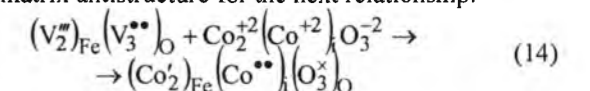
Stoichiometry for the cation CoO has the form of Co₂O₂. Superposition of matrix antistructure with Co₂O₂ occurs for the next equation:



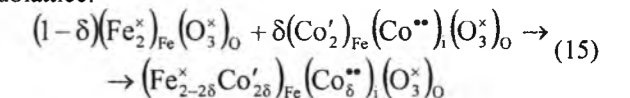
The interaction of γ mole of cluster and $(1-\gamma)$ mole of matrix leads to form oxide with anion vacancies and Co atoms in Fe sublattice:



3.2.2. Stoichiometry for the anion. For obtaining a certain cluster stoichiometry for the anion Co₃O₃ interact with matrix antistructure for the next relationship:

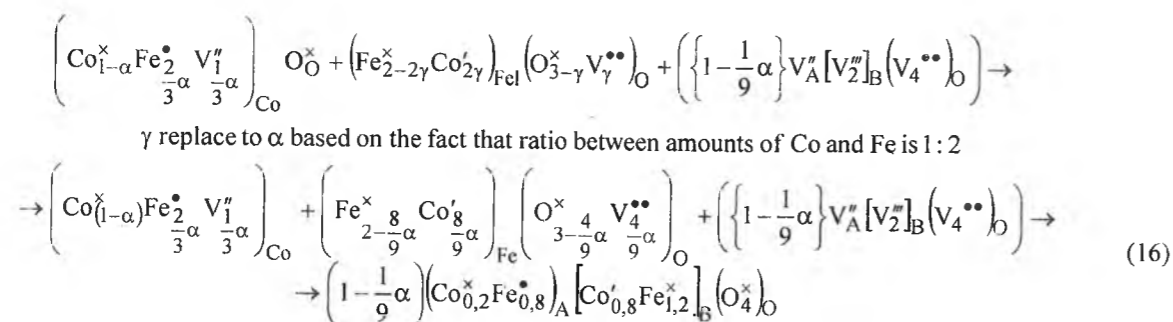


Result of interaction δ mole of cluster and $(1-\delta)$ mole of matrix is forming of oxide with defects type – rooted atoms of Cobalt and electronic defects in the iron sublattice:

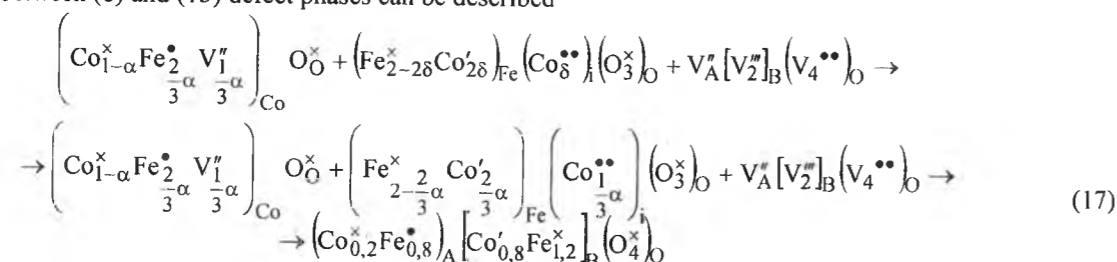


3.3. Formation of cobalt ferrite spinel structure.

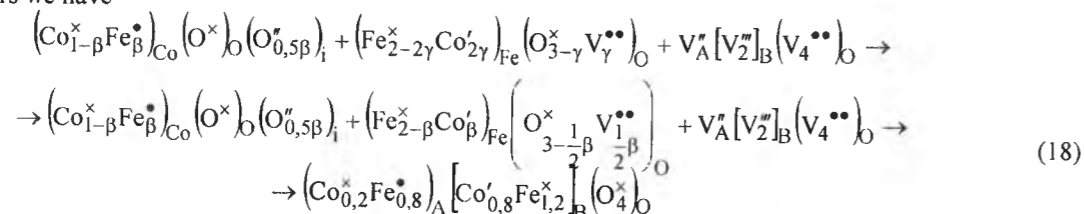
Obtained defect phases (8, 11, 13, 15) can interact between each other with forming spinel structure of cobalt ferrite. Clusters with cation vacancies interact with anion vacancies clusters.



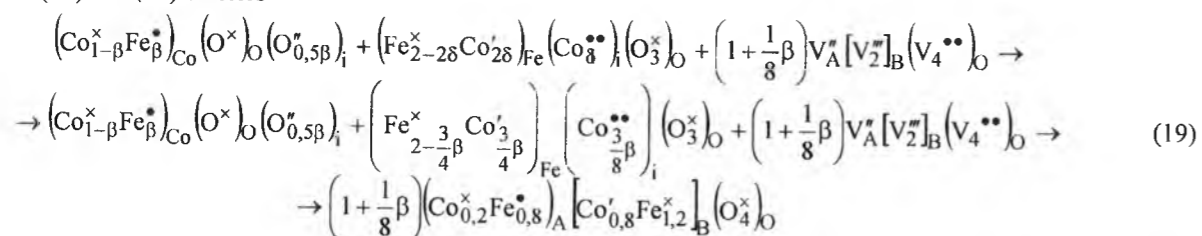
Interaction between (8) and (15) defect phases can be described



For next clusters we have



and for (11) and (15) clusters



Conclusions

In this paper, CoFe₂O₄ nanoparticles were synthesized by citrate sol-gel method. Addition of ammonia solution leads to formation NH₄NO₃ – auto combusting agent. The data obtained from XRD, FT-IR, DSC-TGA revealed that: the type of spinel is partially inverse – 0,2 mole of Co²⁺ occupy the tetrahedral (A) position, theoretical calculated crystallite size D being in the nanometer range. Also data corresponding to forming single phase cobalt ferrite without calcining product obtained from gel. This investigation indicates that this method of preparing spinel nanoparticles are useful and obtained products show good properties.

Acknowledgment

The authors are grateful to the professor Alexander Shyichuk (University of Technology and Life Sciences in Bydgoszcz, Poland) for the FT-IR spectrum and consultation in this study.

Татарчук Т.Р. – член-кореспондент Академії технологічних наук України, кандидат хімічних наук, доцент кафедри неорганічної і фізичної хімії ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»;
Бойко Є.В. – студент Інституту проробничих наук ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»;
Яремій І.П. – доктор фізико-математичних наук, професор кафедри матеріалознавства і новітніх технологій ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»;
Рачій Б.І. – кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник кафедри матеріалознавства і новітніх технологій ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»;
Федорченко С.В. – кандидат технічних наук, доцент кафедри органічної та аналітичної хімії ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника».

- [1] Y. Kim, D. Kim, C. S. Lee, Physica B, 337, 42 (2003).
- [2] E. Alveroglu, H. Sozeri, U. Kurtan, M. Senel, A. Baykal, Journal of Molecular Structure, 1036, 386 (2013).
- [3] K. E. Sickafus, J. M. Wills, J. Am. Ceram. Soc., 82 (12), 3279 (1999).
- [4] V. V. Paik, P. S. Niphadkar, V. V. Bokade, P. N. Joshi, J. Am. Ceram. Soc., 90, 3009 (2007).
- [5] I. Sharifi, H. Shokrollahi, M. M. Doroodmand, R. Safi, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 324, 1854 (2012).
- [6] P. C. Morais, V. K. Garg, A. C. Oliveira, L. P. Silva, R. B. Azevedo, A. M. L. Silva, E. C. D. Lima, J. Magn. Magn. Mater., 225 (4), 37 (2001).
- [7] A. Cabanas, M. Poliakoff, J. Mater. Chem., 11 (5), 1408 (2001).
- [8] K. V. P. M. Shafi, A. Gedanken, R. Prozorov, J. Balogh, Chem. Mater., 10 (11), 3445 (1998).
- [9] Y. Hao, O. Lai, J. Lu, H. Wang, Y. Chen, X. Ji, Journal of Power Sources, 158 (2), 1358 (2006).
- [10] R. Thirunakarana, A. Sivashanmugama, S. Gopukumara, C. Dunnillb, D. Gregoryb, Materials Research Bulletin, 43 (8-9), 2119 (2008).
- [11] Z. Han, L. Dong, D. Zhang, Z. Wu, X. Zhang, Rare Metals, 25 (6), 462 (2006).
- [12] M. Aliahmas, M Noori, Indian J. Phys., 87, 431 (2013).
- [13] A.M. Dumitrescu, P.M. Samoila, V. Nica, F. Doroftei, A.R. Iordan, M.N. Palamaru, Powder Technology 243, 9 (2013).
- [14] S.S. Lisnyak, Neorganicheskie materialy, 28 (9), 1913 (1992).

T.R. Tatarchuk, E.V. Boyko, I.P. Yaremiy, B.I. Rachiy, S.V. Fedorchenko

Синтез, кристалохімія та антиструктурне моделювання наночастинок CoFe₂O₄, синтезованих цитратним золь-гель методом

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
 вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76018, Україна
 Tel. (0342) 59-61-62; (050) 086.73.45, e-mail: tatar_ch@inbox.ru

Наночастинки фериту кобальту синтезовано цитратним золь-гель методом та охарактеризовано за допомогою X-проміневого аналізу, ІЧ-спектроскопії та диференціального термічного аналізу. X-проміневий аналіз підтвердив утворення однофазної кубічної частково оберненої шпінельної структури із середнім розміром частинок 37 нм. Розподіл катіонів між двома позиціями (тетраедричними і октаедричними) оцінено шляхом аналізу порошкових дифрактограм зразка з використанням методу Рітвельда. ІЧ-спектроскопічні дослідження в діапазоні 4000–370 см⁻¹ демонструють два абсорбційні піки поглинання, що відповідають тетраедричним та октаедричним позиціям шпінельної структури CoFe₂O₄. Описано кристалоквазіхімічну модель утворення дефектних фаз оксидів CoO та Fe₂O₃, взаємодія між якими призводить до утворення кобальтового фериту.

Ключові слова: кобальт ферит, шпінель, золь-гель, автогоріння, дефект.

УДК 677.027.622

ISSN 1729-4428

Л.С. Дзюбенко¹, О.О. Сап'яненко¹, П.П. Горбик¹, І.О. Цебренко²,
Н.М. Резанова², І.А. Мельник²

Вплив нанодисперсної добавки срібло/глинозем на реологічні властивості розплавів та фазові переходи в сумішах поліпропілен/співполіамід

¹Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України,
вул. Генерала Наумова, 17, 03164 Київ-164; e-mail: ryash@i.ua

²Київський національний університет технологій та дизайну, вул. Немировича-Данченка, 2,
01011, Київ-11, e-mail: mfibers@ukr.net

Встановлено вплив концентрації комбінованої нанодисперсної добавки срібло/глинозем на закономірності течії розплаву суміші поліпропілен/співполіамід. Залежність величини розбухання і в'язкості розплавів від вмісту Ag/Al_2O_3 має екстремальний характер: мінімальна в'язкість і максимальна еластичність характерні для суміші, що містить 0,05 мас. %. Методом ДТА показано, що добавка в інтервалі низьких концентрацій позитивно впливає на формування кристалічної структури композитних екструдатів. Знайдено, що срібло у вихідній добавці Ag/Al_2O_3 розподілено, переважно, у вигляді кластерів та наночастинок до 20 нм, в екструдатах з потрійних сумішей – переважно, у вигляді наночастинок. У вилучених із потрійних екструдатів поліпропіленових мікроволоконнах срібло перебуває, переважно, у кластерному стані. Наявність срібла в поліпропіленових мікроволоконнах є важливим для створення бактерицидних тонковолокнистих фільтрів.

Ключові слова: суміш поліпропілен/співполіамід, нанодисперсна добавка, срібло, глинозем, екструдати, поліпропіленові мікро волокна.

Стаття постуила до редакції 13.04.2014; прийнята до друку 15.09.2014.

Вступ

Препарати срібла завдяки широкому спектру антисептичної дії знаходять широке застосування в медичній практиці, в біотехнологіях. Для підвищення ефективності препаратів срібла використовують комбіновані матеріали: наночастинок срібла наносять на поверхню оксидів металів, зокрема Al_2O_3 , ZnO , які і самі проявляють антисептичні властивості. Такі матеріали використовують в технологіях водоочищення [1, 2] як ефективні сорбенти медичного призначення для гемо-, ентросорбції, а також в косметології [3].

Поліпропілен (ПП) і поліпропіленові мікроволоконні матеріали (МВМ) мають дозвіл в Україні на використання в медико-біологічній та харчовій промисловостях. На сьогодні в Україні розроблена і впроваджена технологія виробництва фільтрів на основі поліпропіленових мікроволокон (МВ) з тонкістю очистки 1 мкм, які знайшли широке застосування у фармацевтичній та харчовій галузях промисловості, а також для очищення питної води в побутових умовах. На порядку денному стоїть

питання надання їм специфічних властивостей, зокрема актуальним є модифікування з метою одержання бактерицидних МВМ.

Мета роботи – встановити вплив концентрації комбінованої добавки срібло/глинозем на реологічні властивості розплавів та процеси плавлення і кристалізації в сумішах поліпропілен/співполіамід.

І. Експериментальна частина

Комбіновану добавку срібло/глинозем (Ag/Al_2O_3) створювали на основі пірогенного глинозему (дослідної партії виробництва Калуського експериментального заводу ІХП НАН України) з величиною питомої поверхні $145 \text{ м}^2/\text{г}$. Спочатку із спиртового розчину адсорбували нітрат срібла на поверхню частинок оксиду алюмінію і сушили на повітрі за кімнатної температури впродовж 12 год, потім – у сушильній шафі за температури 80°C протягом 3 год, після чого проводили термообробку в муфельній печі за температури 550°C впродовж 15 хв. Такий температурний режим вибрано виходячи з аналізу термограм глинозему з нанесеним

на його поверхню нітратом срібла.

Технологія виробництва МВ базується на явищі специфічного волокнотворення в процесі переробки розплавів сумішей полімерів [4]. Суть його полягає в тому, що за умови течії розплаву суміші полімерів під дією реологічних сил один із компонентів (волокнотвірний) утворює в масі іншого (матричного) полімеру безліч МВ, строго орієнтованих у напрямку екструзії. МВ вилучають із композиційного екструдату екстракцією матричного полімеру відповідним розчинником.

Для одержання МВ використовували ізотактичний ПП марки 21060 (ТУ 6-05-1756-78) виробництва Лисичанського хімічного заводу з $T_{пл} 168^\circ \text{C}$ та в'язкістю розплаву $300 \text{ Па}\cdot\text{с}$ за напруги зсуву $\tau = 5,69 \cdot 10^4 \text{ Па}$. Як матричний полімер використовували співполіамід (СПА) (ОСТ 6-05-438-88 марки ПА-6/663 виробництва Уральського ВО „Пластик”), що являє собою співполімер 50 % ϵ -капролактаму та 50 % гексаметиленадипінату – $[NH-(CH_2)_5-CO-NH-(CH_2)_6-NH-CO-(CH_2)_4-CO]_n$ – з $T_{пл} 166^\circ \text{C}$ і в'язкістю розплаву $870 \text{ Па}\cdot\text{с}$ за $\tau = 5,69 \cdot 10^4 \text{ Па}$. Введення добавок у розплави полімерів проводили за допомогою комбінованого черв'ячно-дискового екструдера ЛГП25, в дисковій зоні якого здійснювалось гонке та рівномірне змішування компонентів.

В'язкісні властивості розплавів досліджували методом капілярної віскозиметрії з використанням мікровіскозиметра постійного тиску МВ-2 в діапазоні напруг зсуву $(0,10 - 5,69) \cdot 10^4 \text{ Па}$ за температури 190°C . Режим течії розплаву n визначали за тангенсом кута нахилу дотичної в даній точці кривої течії до вісі абсцис. Вплив добавок на прядомість розплавів сумішей характеризували величиною максимально можливої фільтрної витяжки $\Phi_{\text{макс}}$, яку визначали як відношення швидкості прийому затверділого струменю до швидкості витікання розплаву з формувального отвору. Ця величина характеризує здатність розплаву до повздовжнього деформування. Еластичність розплавів оцінювали за величиною розбухання V екструдатів сумішей, підданих відпалюванню в силіконовій рідині за

170°C впродовж 5 хв для повної релаксації накопичених високоеластичних деформацій.

З метою вивчення закономірностей фазових переходів у полімерних матеріалах реєстрували термограми на дериватографі Q-1500 D фірми MOM, Будапешт. Використовували платинові тиглі, як еталон брали Al_2O_3 . Зразки подрібнювали, досліджувану проба складала 120 - 200 мг. Термограми процесу плавлення реєстрували за швидкості нагрівання $5 \text{ град}/\text{хв}$ в інтервалі температур від кімнатної до 200°C , після чого записували криві кристалізації розплаву за швидкості охолодження $1,5 \text{ град}/\text{хв}$. Точність визначення температур плавлення та кристалізації складала $\pm 2^\circ \text{C}$. Ступінь кристалічності (СК, %) розраховували за методикою [5], виходячи з ентальпії плавлення повністю кристалічного полімеру за рівнянням:

$$\alpha = \Delta H / \Delta H_{\text{кр}} \cdot 100,$$

де $\Delta H_{\text{кр}}$ – теплота плавлення повністю кристалічного полімеру, яка складає для ПП $62 \text{ кал}/\text{г}$; ΔH – теплота плавлення досліджуваного зразка.

Для розрахунку ΔH проводили калібрування площі піків теплових ефектів за n -амінобензойною кислотою, ентальпія плавлення якої складає $36,3 \text{ кал}/\text{г}$.

Для визначення присутності частинок срібла та їх розміру реєстрували спектри відбиття відповідних порошоків, екструдатів та МВ на спектрометрі Perkin Elmer Lambda 35.

II. Результати та їх обговорення

Одержана добавка Ag/Al_2O_3 мала пухнастий вигляд подібно до вихідного пірогенного глинозему та була забарвлена в жовтий колір. Її питома поверхня, визначена за методом теплової десорбції аргону, складала $134 \text{ м}^2/\text{г}$. Вміст срібла в комбінованій добавці – 0,5 мас. %. Слід зазначити, що питома поверхня одержаного зразка Ag/Al_2O_3 нижча за питому поверхню вихідного глинозему, що може вказувати на те, що під час нанесення нітрату срібла

Вплив добавки на реологічні властивості розплаву суміші поліпропілен/співполіамід

Назва полімерів, склад суміші мас. %	η , Па·с за τ 10^{-4} Па 5,69	n	$\Phi_{\text{макс}}$, %	V
ПП	260	2,0	25300	2,0
СПА	560	1,2	77400	1,6
ПП/СПА 30 / 70	160	1,7	10200	7,2
ПП/СПА/(Ag/Al_2O_3) 30 / 70 / (0,05)	140	1,7	8000	8,5
ПП/СПА/(Ag/Al_2O_3) 30 / 70 / (0,1)	150	1,7	8700	7,5
ПП/СПА/(Ag/Al_2O_3) 30 / 70 / (0,5)	160	1,7	9000	7,4

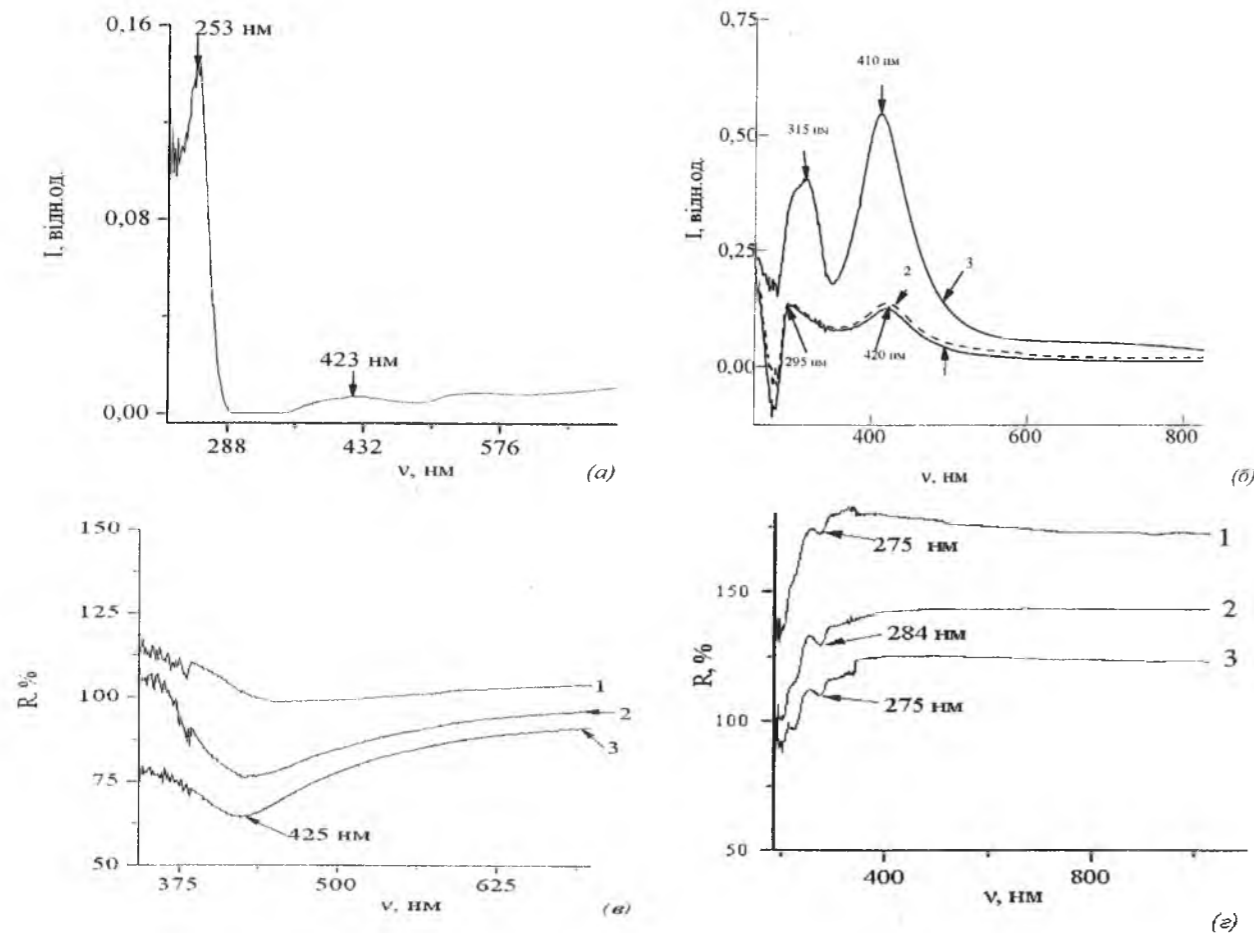


Рис. 1. Спектри в УФ- та видимому діапазон для: а – добавки срібло/глинозем; б – екструдатів ПП/(Ag/Al₂O₃) із вмістом Ag/Al₂O₃: 1 – 0,05 мас. %; 2 – 0,1 мас. %; 3 – 0,5 мас. %; в – екструдатів ПП/СПА/(Ag/Al₂O₃) із вмістом Ag/Al₂O₃ в ПП: 1 – 0,05 мас. %; 2 – 0,1 мас. %; 3 – 0,5 мас. %; г – для мікрволокон, вилучених із екструдатів ПП/СПА/(Ag/Al₂O₃) із вмістом Ag/Al₂O₃ в ПП: 1 – 0,05 мас. %; 2 – 0,1 мас. %; 3 – 0,5 мас. %

на глинозем із розчину, висушування та прожарювання порошку певною мірою могло відбутися агрегування частинок як глинозему, так і срібла. Спектр добавки Ag/Al₂O₃ представлено на рис. 1, а. В спектрі присутні дві смуги поглинання: інтенсивна – за 253 нм та слаба – за 423 нм. Перша смуга відповідає за плазмонний резонанс кластерного срібла з розмірами кластерів до 1 нм, а друга – наночастинок з розмірами до 20 нм [6, 7].

З даних реологічних досліджень (табл. 1) випливає, що розплави як вихідних полімерів ПП і СПА, так і суміші ПП/СПА є типовими неньютонівськими рідинами, на що вказують значення величини n . Присутність добавки Ag/Al₂O₃ за вмісту 0,05 – 0,5 мас. % не призводить до зміни характеру течії розплавів модифікованих сумішей для всіх досліджених композицій. В'язкість η розплаву бінарної суміші ПП/СПА різко зменшується порівняно з η вихідних полімерів (табл. 1), що є характерним для розплавів, за течії яких компонент дисперсної фази утворює рідкі струмені (МВ) в матриці іншого [4].

Мінімальне значення в'язкості розплавів потрійних сумішей ПП/СПА/(Ag/Al₂O₃)

спостерігається за вмісту добавки 0,05 мас. %. Це може бути пов'язано з ефектом так званих малих концентрацій, описаним в роботі [8]. Екстремальну зміну реологічних властивостей розплавів сумішей за введення десятих долей відсотка добавки автори пояснюють зміною термодинамічних параметрів системи, в першу чергу, термодинамічною сумісністю чи несумісністю компонентів. За зростання вмісту Ag/Al₂O₃ в'язкість зростає і стає рівною значенню η розплаву вихідної суміші ПП/СПА, тобто в даному інтервалі концентрацій нанодисперсної добавки спостерігається ефект наповнення. Слід зазначити, що така закономірність характерна для всього досліджуваного діапазону напруг зсуву $\tau = (1,62 - 5,69) \cdot 10^{-4}$ Па.

Відомо, що непрямою характеристикою еластичності розплавів полімерів є величини розбухання екструдату B , підданого відпалу за спеціальною методикою для повної релаксації накопичених високоеластичних деформацій. З іншого боку, величина B опосередковано характеризує процеси структуротворення за течії розплавів сумішей полімерів: чим більше утворилось МВ і чим вони тонші, тим більші значення B [4]. З

Таблиця 2

Температурні характеристики плавлення та кристалізації для екструдатів поліпропілен/співполіамід/(срібло/глинозем)

Екструдат	Плавлення, T° C				Кристалізація, T° C							
	ПП+СПА				СПА		ПП					
	T ₁	T _{пл}	T ₂	ΔT ₁	T ₃	T _{кр}	T ₄	T _{кр}	T _{кр}	T ₅	ΔT ₂	СК, %
ПП/СПА 30/70	148	171	188	40	146	140	126	124	112	109	15	27,9
ПП/СПА/(Ag/Al ₂ O ₃) 30/70 (0,05)	150	172	190	40	150	142	129	125	114	107	22	35,8
ПП/СПА/(Ag/Al ₂ O ₃) 30/70 (0,1)	153	172	188	40	148	142	128	126	117	105	23	35,6
ПП/СПА/(Ag/Al ₂ O ₃) 30/70 (0,5)	152	170	190	38	148	140	129	118	117	106	23	34,8

Позначення: температура початку плавлення екструдату – T₁, температура плавлення екструдату – T_{пл}, температура завершення плавлення екструдату – T₂, температура початку кристалізації СПА – T₃, температура кристалізації СПА – T_{кр}, температура початку кристалізації ПП – T₄, температура кристалізації ПП (перший максимум) – T_{кр}, температура кристалізації ПП (другий максимум) – T_{кр}, температура завершення кристалізації ПП – T₅; ΔT₁ – температурний інтервал плавлення обох полімерів: ПП та СПА; ΔT₂ – температурний інтервал кристалізації ПП

Таблиця 3

Температурні характеристики плавлення і кристалізації мікрволокон на основі поліпропілену

Вміст добавок у суміші на основі ПП, мас. %	Плавлення, T° C				СК, %	Кристалізація, T° C				
	T ₁	T _{пл}	T ₂	ΔT _{пл}		T ₃	T _{кр}	T ₄	ΔT _{кр}	СК, %
ПП	142	170	199	52	26,9	129	120	108	21	34,9
ПП + 0,05 % Ag/Al ₂ O ₃	146	172	184	38	27,8	134	128	112	22	41,4
ПП + 0,1 % Ag/Al ₂ O ₃	148	172	190	42	27,0	134	128	112	22	42,3
ПП + 0,5 % Ag/Al ₂ O ₃	146	172	188	42	26,8	134	130	110	24	43,7

Позначення: T₁ та T₂ – температури відповідно початку та завершення плавлення; T₃ та T₄ – температури відповідно початку та завершення кристалізації

табл. 1 видно, що значення величин розбухання для потрійних сумішей ПП/СПА/(Ag/Al₂O₃) вищі, порівняно з екструдатами із ПП/СПА, що свідчить про чітку реалізацію специфічного волокнотворення. Це було підтверджено даними мікроскопічних досліджень: середній діаметр МВ зменшується до 1,9 мкм проти 4,0 мкм, зростають масова частка та однорідність розподілу МВ за товщиною [9]. Величина $\Phi_{\text{макс}}$, яка характеризує здатність розплаву до повздовжньої деформації, для наповнених сумішей менша, ніж для вихідної, але це не перешкоджає стабільній переробці розплавів модифікованих композицій на традиційному екструзійному обладнанні.

Відомо, що мікроструктура екструдатів визначається не лише мікрореологічними процесами на стадії переробки, а й значною мірою, здатністю полімерів дисперсної фази та дисперсного середовища кристалізуватись, а також умовами кристалізації. Тому важливим є знання закономірностей структуротворення у розплавах полімерів за присутності нанодисперсної добавки. Характеристики фазових переходів, визначені з термограм плавлення та кристалізації, наведено в табл. 2.

Відомо, що для суміші ПП/СПА інтервали процесу плавлення обох полімерів ПП та СПА співпадають [10], тому температурні характеристики

плавлення суміші відносяться до обох полімерів, і ця обставина не дає змоги судити про вплив добавки на температурні переходи та СК кожного з полімерів. Кристалізація ж розплаву суміші перебігає так, що спочатку кристалізується СПА, а потім – за присутності твердого СПА – ПП. Цим пояснюється деяке зростання температури кристалізації ПП, яка характеризується першим піком T_{кр} порівняно з кристалізацією розплавленого екструдату ПП, для якого температура кристалізації складає 115° C. Кристалізація ПП у високодисперсному стані на твердій поверхні елементів надмолекулярної структури СПА перебігає через гетерогенне зародкоутворення. Швидкість кристалізації в цьому випадку вища, ніж за умови гомогенного зародкоутворення. Посилена нуклеація також приводить до зростання температури кристалізації.

Для кристалізації екструдатів потрійних сумішей ПП/СПА/(Ag/Al₂O₃) характерно зростання температури початку кристалізації для ПП (T₄) порівняно з температурою початку кристалізації для ПП (після ЛПП), а також поява додаткового низькотемпературного піку кристалізації ПП – T_{кр}. Встановлена закономірність пов'язана, з одного боку, з дисперсним станом ПП у вигляді МВ та з наявністю певної частки ПП у міжфазному шарі, який кристалізується з утворенням супертонких фібрил на поверхні основного волокна [4]. Присутність добавки

Ag/Al₂O₃ у розплаві суміші ПП/СПА призводить до розширення температурного інтервалу кристалізації ПП порівняно з композицією ПП/СПА (з 15 до 22 – 24 град), що засвідчує про формування кристалітів ПП з ширшим розкидом за розмірами, які можуть розташовуватись як у основних мікрофібрилах, так і в міжфібрилах, що відходять від основних мікрофібрил та з'єднують останні. Слід зазначити, що присутність нанодисперсної добавки сприяє зростанню СК за кристалізації розплаву екструдатів за низької швидкості охолодження.

Дослідження процесів плавлення та кристалізації поліпропіленових МВ (табл. 3) показали, що T_{пл} ПП дещо зростає для МВ, одержаних із потрійних екструдатів. СК, визначений за термограмами плавлення для досліджених МВ, невисокий і мало залежить від вмісту вискодисперсної добавки. Таке нівелювання впливу останньої на СК пов'язано з тривалим експонуванням зразків за умов підвищеної температури (78°C, 12 год) під час екстракції етанолом матричного полімеру з екструдатів сумішей полімерів. За присутності твердої вискодисперсної добавки в розплаві потрійної суміші формуються однорідніші за розмірами кристаліти, на що вказує звуження температурного інтервалу плавлення.

За кристалізації розплаву МВ за умови повільного охолодження спостерігається зростання T_{кр} для МВ, одержаних із потрійних сумішей, та деяке розширення температурного інтервалу кристалізації. Розширення температурного інтервалу кристалізації ПП засвідчує про утворення кристалітів з ширшим розкидом за розмірами, що може бути пов'язано зі стеричними перешкодами формуванню кристалітів мікрофібрил.

Щоб визначити, як розподіляються частинки срібла в подвійних та потрійних екструдатах та МВ за різного вмісту комбінованої добавки, реєстрували спектри в УФ- та видимому діапазоні. На рис. 1, б наведено спектри поглинання екструдатів ПП з різним вмістом Ag/Al₂O₃. Як видно, в спектрах присутні смуги поглинання за 295 – 315 нм та 410 – 420 нм. Інтенсивність цих смуг зростає зі збільшенням вмісту добавки в екструдаті. Скоріше за все, зі зростанням вмісту добавки все ж відбувається агрегування частинок за перемішування розплавів наповнених полімерних сумішей, проте певний вміст наночастинок срібла, а також кластерного срібла характерний для всіх подвійних композитних екструдатів ПП/(Ag/Al₂O₃) в діапазоні концентрацій від 0,05 до 0,5 мас. % (рис.1, б). Для потрійних екструдатів ПП/СПА/(Ag/Al₂O₃), рис. 1, в, характерна смуга поглинання 425 нм, хоча в спектрах присутня і малоінтенсивна смуга за 290 нм. Тобто, в потрійних екструдатах срібло перебуває, переважно, у вигляді наночастинок, незначну частку також займає кластерне срібло. За технологією одержання МВ для вилучення останніх із екструдатів суміші полімерів МВ відмивають від матричного полімеру екстрагуванням етанолом в апараті Сокслета впродовж тривалого часу.

Для прояву бактерицидності одержаних МВ важливо, щоб у них збереглися, не вимилися та не

окислилися, наночастинки срібла. Тому важливу інформацію дають спектрофотометричні дослідження МВ, одержаних із потрійних екструдатів ПП/СПА/(Ag/Al₂O₃) із різним вмістом Ag/Al₂O₃. Спектри відбиття зразків МВ, одержаних із відповідних екструдатів, по відношенню до зразків МВ, одержаних із суміші ПП/СПА, наведено на рис. 1, г. З рисунка видно, що для спектрів усіх зразків характерна смуга за 275 нм, яка вказує на те, що МВ, вилучені з екструдатів, містять кластерне срібло. Причому смуга відбиття, що відповідає плазмонному резонансу, присутня у спектрах для МВ у всьому діапазоні концентрацій Ag/Al₂O₃: від 0,05 до 0,5 мас. %. Присутність срібла у нанорозмірному стані у поліпропіленових МВ є важливим фактором для створення полімерних тонковолокнистих фільтрів.

Висновки

Встановлено вплив концентрації комбінованої нанодисперсної добавки срібло/глинозем на закономірності течії розплаву суміші поліпропілен/співполіамід. Залежність величини розбухання і в'язкості розплавів від вмісту Ag/Al₂O₃ має екстремальний характер: мінімальна в'язкість і максимальна еластичність характерні для суміші, що містить 0,05 мас. %. Здатність до повздовжнього деформування розплавів трикомпонентних сумішей зменшується, але вона є достатньою для переробки наповнених розплавів на існуючому технологічному обладнанні.

Методом ДТА показано, що нанодисперсна добавка в інтервалі низьких концентрацій позитивно впливає на формування кристалічної структури композитних екструдатів: зростає температура початку кристалізації і ступінь кристалічності та розширюється температурний інтервал кристалізації. Знайдено, що срібло у вихідній добавці Ag/Al₂O₃ розподілено, переважно, у вигляді кластерів та наночастинок до 20 нм, в екструдатах з потрійних сумішей – переважно, у вигляді наночастинок, що засвідчує про можливе агрегування утворень срібла в процесі екструзії розплаву. У вилучених із потрійних екструдатів поліпропіленових мікроволокнах срібло перебуває, переважно, у кластерному стані. Наявність срібла в поліпропіленових мікроволокнах є важливим для створення бактерицидних тонковолокнистих фільтрів.

Дзюбенко Л.С. - кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник;
Сап'яненко О. О. - молодший науковий співробітник;
Горбик П.П. - доктор фізико-математичних наук, професор, головний науковий співробітник;
Цебенко І.О. - кандидат технічних наук;
Резанова Н. М. - кандидат технічних наук, старший науковий співробітник;
Мельник І.А. - кандидат технічних наук, старший науковий співробітник.

- [1] K. Zairyo, Eng. Materials 54(5), 89 (2006).
- [2] A.S. Nair, T. Pradeep, J.Nanosci Nanotechnol. 7(6), 1871 (2007).
- [3] Иванов А.П., Сорбционный материал с бактерицидными свойствами на основе оксида алюминия. Патент РФ 2254163, 7 В01J20/08, В01J20/02, В01J20/06., 2005. 20. 06.
- [4] П.А. Глубіш, В.М. Ірклеї, Ю.Я. Клейнер, Н.М. Резанова, М.В. Цебенко, С.М. Кернер, В.Д. Омельченко, Ю.Т. Турчаненко, Високотехнологічні, конкурентоспроможні і екологічноорієнтовані волокнисті матеріали та вироби з них (Арїстей, Київ, 2007).
- [5] Новейшие методы исследования полимеров. Под ред. Б. Ки. Пер. с англ. (Мир, Москва, 1966).
- [6] В.В. Брюханов, Известия КГТУ, Калининград, 23, 117 (2011).
- [7] А.Л. Рогач, В.Н. Хвалюк, В.С. Гурич, Коллоидный журнал 56(12), 276 (1994).
- [8] Ю.С. Липатов., А.Е. Нестеров, Т.Д. Игнатова Высокомолекул. соед. 24(3), 549 (1982).
- [9] М.В. Цебенко, Н.М. Резанова, І.А. Мельник, Г.П. Данилова, Л.С. Дзюбенко, Всеукр. Конференція з міжнарод. участю «Хімія, фізика та технологія поверхні (Київ, 2013), с. 173.
- [10] О.О. Сап'яненко, М.В. Цебенко, Є.П. Куваєва, П.П. Горбик, О.О. Чуйко, Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології 4(1), 189 (2006).

L.S. Dzubenko¹, O.O. Sapyanenko¹, P.P. Gorbyk¹, I.O. Tsebrenko²,
N.M. Rezanova², I.A. Mel'nyk²

The Influence of Nanodispersed Silver/Alumina Addition on the Rheological Properties of Melts and Phase Transitions in Polypropylene/Copolyamide Blends

¹O.O.Chuiko Institute for Surface Chemistry of NAS of Ukraine, 17, Generala Naumova Str., 03164, Kyiv-164; e-mail: ryash@i.ua,

²Kyiv National University for Technologies and Design, 2, Nemyrovycha-Danchenko Str., 01011, Kyiv-11, e-mail: mfibers@ukr.net

There is concentration influence of nanodispersed silver/alumina addition combined on appropriatenesses of polypropylene/copolyamide mixture melt flow studied. There are dependences of swelling and viscosity from Ag/Al₂O₃ concentration of extremal nature: the minimal viscosity and maximal elasticity are characteristic both for blend, containing 0.05% mass. of addition. It is shown, using DTA technique, that addition in low temperature range having positive influence on crystal structure forming of composite extrudates. It is founded, that silver in initial position distributed, mainly, in the cluster and nanoparticles (up to 20 nm) forms, and, mainly, in the extrudates of treble blends, as nanoparticle form. Mainly, the silver in polypropylene microfibers removed from treble extrudates, in cluster form founded. There is presence of silver in polypropylene microfibers, which is important for creation of bactericidal thin-fibrous filters.

Key words: polypropylene/copolyamide blend; polypropylene/copolyamide mixture; nanodisperse addition; silver; alumina; extrudates; polypropylene microfibers.

УДК620.193.42

ISSN 1729-4428

Л.М. Бойчишин, О.М. Герцик, М.О. Ковбуз, Т.Г. Переверзева,
С.І. Мудрий, Б.Я. Котур

Електрохімічний синтез поверхневих оксидних шарів на аморфних металевих сплавах Fe-Nb-B-PЗМ

Львівський національний університет імені Івана Франка, вул. Кирила і Мефодія, 6,
79005 Львів, Україна, e-mail: o_hertsyk@yahoo.com

В результаті вольтамперометричних вимірів отримано електрохімічні характеристики аморфних металевих електродів Fe-Nb-B-PЗМ з нанесеними оксидно-гідроксидними шарами. Для формування захисних поверхневих шарів використовувалась методика постійного насичення розчину КОН киснем впродовж поляризації і оптимізації температури реакційного середовища. За обома методиками отримано стійкі кисневмісні захисні шари нерозчинні у 5 М водному розчині КОН при 313 К під час багаторазової циклічної поляризації.

Ключові слова: аморфні сплави на основі заліза, рідкісноземельні метали, рентгенівський енергодисперсійний мікроаналіз, гідроксооксиди металів.

Стаття поступила до редакції 09.06.2014; прийнята до друку 15.09.2014.

Вступ

Температура суттєво впливає на швидкість процесів хімічної, в тому числі, і газової корозії металів. З підвищенням температури процеси окиснення металів протікають значно швидше, не дивлячись на зниження їх термодинамічної ймовірності. Характер впливу температури на швидкість окиснення металів описується температурною залежністю константи швидкості хімічної реакції (при кінетичному контролі процесу окиснення металів) або коефіцієнта дифузії (при дифузійному контролі процесу), яка виражається одним і тим експоненціальним законом:

$$k = A e^{-E_a / RT}$$

де k – константа швидкості хімічної реакції або коефіцієнт дифузії; A – стала, що пов'язана із стеричним фактором і кількістю зіткнень реагуючих груп; E_a – енергія (теплота) активації хімічної реакції або дифузії; R – газова стала; T – абсолютна температура.

Суть температурного прискорення швидкості електрохімічної корозії металів полягає в зміні швидкості дифузії, перенапруги електродних процесів, ступеню анодної пасивності, розчинності деполіаризатора (наприклад, кисню) і вторинних продуктів корозії.

В ряді випадків вплив температури на швидкість електрохімічної корозії металу оцінюється зміною якості захисної плівки. Так, наприклад, швидкість

корозії цинку в дистильованій воді при підвищенні температури від 50°C зростає, доходить до максимуму, а потім різко знижується. Це пояснюється тим, що в області температур (50 - 95)°C на металі утворюється зерниста, погано прилягаюча до нього плівка вторинних продуктів корозії з слабкими захисними властивостями. Нижче і вище цієї температурної області формується щільна, добре прилягаюча до металу, захисна плівка. Отже, підвищення температури анодних і катодних електродних процесів електрохімічної корозії на різних металах може суттєво змінити не тільки швидкість корозії, але й поляризованість електродів [1]. Електрохімічна корозія металевих електродів у різних реакційних середовищах тісно пов'язана з їх каталітичною активністю [2, 3].

Активність каталітичного процесу визначається швидкістю утворення і наступного перетворення поверхневих проміжних сполук. Існує припущення, що каталітичною активністю володіє якраз не чисте залізо, а оксиди заліза. Застосування оксидів зумовлюється тим фактом, що при високих анодних потенціалах вони є стійкими і виявляють високу електрокаталітичну активність [4, 5].

Питома поверхня електрокаталізатора має важливе практичне значення, тому розвиненню питомої поверхні, тобто збільшенню ступеня її дисперсності приділяють особливу увагу [6]. В цьому напрямку є актуальними дослідження оксидних шарів на аморфних металевих сплавах (АМС).

Ніобій, потенціал іонізації якого дорівнює

6,88 еВ, легко піддається окисненню і підсилює формування поверхневих пасивуючих плівок. Додатки Nb також запобігають кристалізації АМС [7].

Дуже ефективний спосіб поліпшення антикорозійних, каталітичних властивостей сплавів – мікролегування рідкоземельними металами (РЗМ): церієм, ітрієм, лантаном, скандієм. Хімічна активність цих елементів особливо помітна при підвищених температурах. При нагріванні в кисні метали легко реагують з ним, утворюючи оксиди: R_2O_3 , CeO_2 , Pr_6O_{11} , Tb_4O_7 (тільки Sc і Y за допомогою утворення захисної оксидної плівки є стійкими на повітрі, навіть до 1000°C). Рідкоземельні елементи частіше за все проявляють ступінь окиснення +3. Через це найбільш характерними є оксиди R_2O_3 – тверді, міцні і тугоплавкі сполуки спроможні з'єднуватися з водою і утворювати основи – $R(OH)_3$. Гідроксиди рідкоземельних металів малорозчинні у воді, адгезивні і сприяють захисту поверхні [8].

У зв'язку із перспективністю застосування залізних аморфних сплавів, як електрокаталітичних матеріалів, ми досліджували формування оксидно-гідроксидних шарів на сплавах $Fe_{84}Nb_2B_{14}$ легуваних 2 ат.% Y, Gd, Tb, Dy у лужному середовищі.

I. Матеріали та методи дослідження

Аморфні металеві сплави $Fe_{84}Nb_2B_{14}$, $Fe_{82}Nb_2B_{14}Y_2$, $Fe_{82}Nb_2B_{14}Gd_2$, $Fe_{82}Nb_2B_{14}Tb_2$, $Fe_{82}Nb_2B_{14}Dy_2$ отримані методом гартування з рідкого стану (надшвидкого охолодження розплавів з швидкістю 10^6 К/с) (*melt spinning*) в Інституті металофізики НАН України, м. Київ.

Вольтамперометричне дослідження проводили за допомогою приладу Potentiostat type EP 20A за трьохелектродною схемою: робочий електрод – пластинка з досліджуваного аморфного матеріалу

площею 0,40 см², електрод порівняння – насичений каломелевий, допоміжний – платинова пластинка площею 2,0 см². Поляризаційні криві розчинення АМС – електродів знімали у водному розчині КОН з концентрацією 5,0 моль/л зі швидкістю розгортки потенціалу 50 мВ/с. Розрахунок електрохімічних параметрів корозії аморфних сплавів проводили за рівнянням Тафеля: $\eta = a + b \lg i$.

З використанням скануючого електронного мікроскопа РЕММА-102-02 проводили сканування поверхні зразка за спектром характеристичного випромінювання, лінії якого виявляють присутні хімічні елементи та проводили кількісний аналіз, локальність якого 1 мкм².

II. Результати та обговорення

Ще в процесі формування стрічок АМС з розплаву на їх поверхні утворюються ультратонкі оксидні шари, однак, при високих температурах і у агресивних середовищах вони недостатньо захищають поверхню від корозії. Відомо [9], що збільшити щільність захисних оксидних шарів можна шляхом відпалу у кисневій атмосфері.

В рідких агресивних середовищах (5 М водний розчин КОН) такі оксиди здатні розчинитись. Надійніший захист поверхні для агресивних розчинів створюють електрохімічно. Нами синтезовані кисневмісні захисні шари безпосередньо у реакційному середовищі в кисневій атмосфері та при підвищених температурах.

Результати довготривалого руйнівного циклічного сканування потенціалу на АМС-електроди у 5 М водному розчині КОН у безкисневій атмосфері і при сталому тиску O_2 в електролізері при 293 К наведені в таблиці 1.

Різниця величин потенціалів корозії в деаерованому лужному розчині та насиченому

Таблиця 1
Корозійні характеристики АМС першого та десятого циклу сканування потенціалу із швидкістю 20 мВ/с в межах (-1,0÷+0,4) В.

АМС	-E _{кор} , В	-E _{кор} (O ₂), В*	ΔE, В	i _{кор} · 10 ⁻⁵ , А/см ²	i _{кор} · 10 ⁻⁵ (O ₂), А/см ² *	Δi · 10 ⁻⁵ , А/см ²
1 цикл						
Fe ₈₄ Nb ₂ B ₁₄	0,73	0,74	0,01	3,56	0,77	-2,79
Fe ₈₂ Nb ₂ B ₁₄ Y ₂	0,68	0,58	-0,10	1,30	0,91	-0,39
Fe ₈₂ Nb ₂ B ₁₄ Gd ₂	0,69	0,55	-0,14	1,08	3,15	2,07
Fe ₈₂ Nb ₂ B ₁₄ Tb ₂	0,67	0,57	-0,10	1,26	1,85	1,59
Fe ₈₂ Nb ₂ B ₁₄ Dy ₂	0,69	0,33	-0,36	2,46	2,86	0,40
10 цикл						
Fe ₈₄ Nb ₂ B ₁₄	0,73	0,74	0,01	3,56	0,77	-2,79
Fe ₈₂ Nb ₂ B ₁₄ Y ₂	0,68	0,58	-0,10	1,30	0,91	-0,39
Fe ₈₂ Nb ₂ B ₁₄ Gd ₂	0,69	0,55	-0,14	1,08	3,15	2,07
Fe ₈₂ Nb ₂ B ₁₄ Tb ₂	0,67	0,57	-0,10	1,26	1,85	1,59
Fe ₈₂ Nb ₂ B ₁₄ Dy ₂	0,69	0,33	-0,36	2,46	2,86	0,40

* – значення одержані у середовищі насиченому киснем (O₂)

ΔE = |E*| - |E|; Δi = i* - i

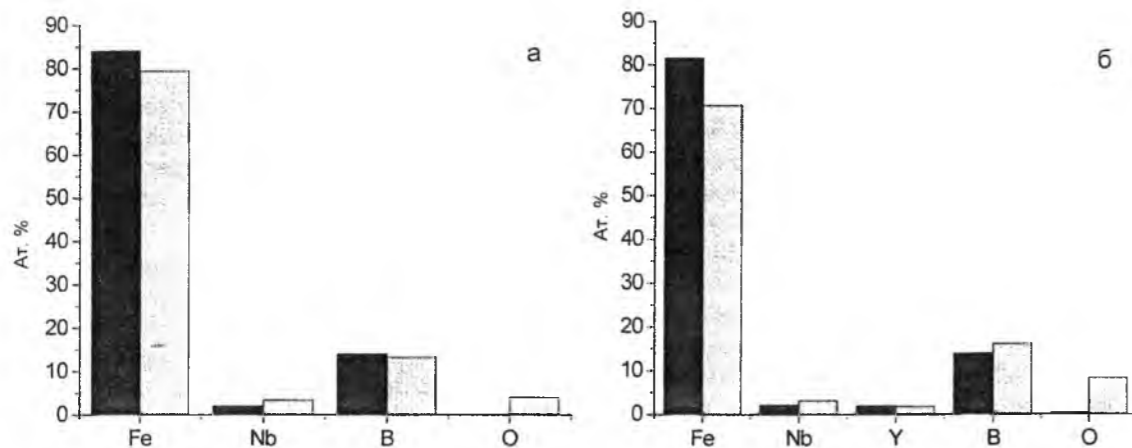


Рис. 1. Зміна елементного складу поверхні АМС-електродів за даними рентгенівського енергодисперсійного мікроаналізу: $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$ (а), $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Y}_2$ (б) до і після 24-годинного витримування у 5М водному розчині КОН при $T = 273 \text{ K}$.

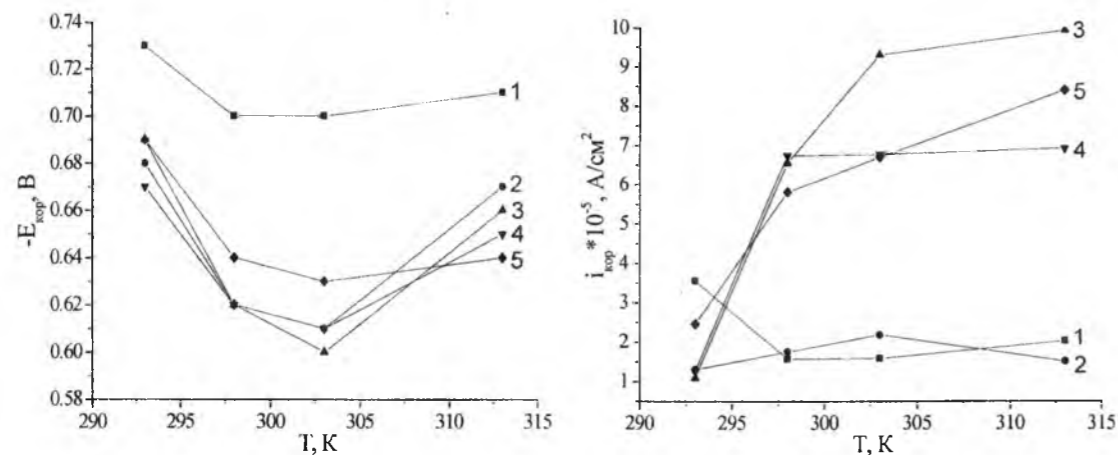


Рис. 2. Залежність потенціалів корозії ($E_{\text{кор}}$) та струмів корозії ($i_{\text{кор}}$) АМС системи Fe-Nb-B-РЗМ: 1- $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$, 2- $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Y}_2$, 3- $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Gd}_2$, 4- $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Tb}_2$, 5- $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Dy}_2$ від температури в деаерованому 5 М водному розчині КОН.

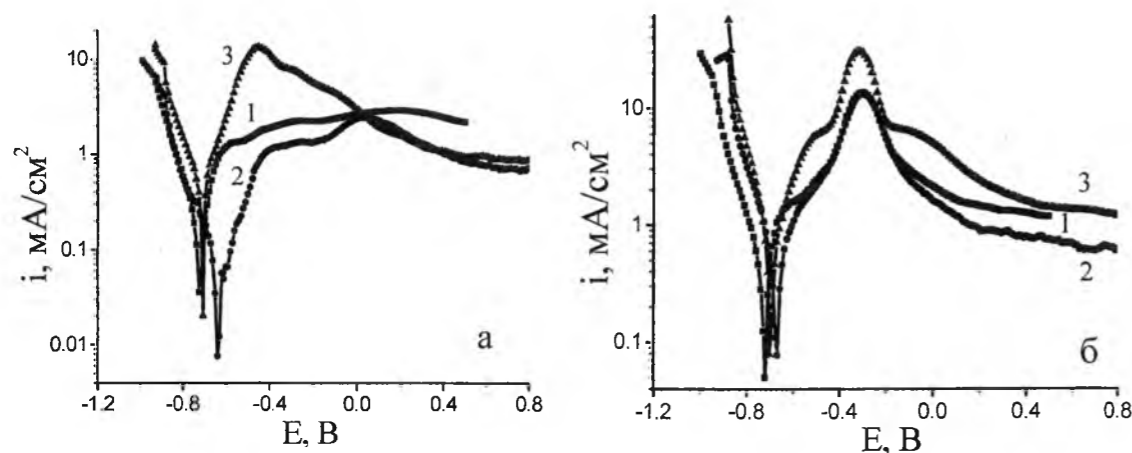


Рис. 3. Вольтамперні криві перших (а) та десятих (б) циклів АМС-електроду $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$ у 5,0 М водному розчині КОН при різних температурах: 1 – 293 К; 2 – 293 (розчин насичений O_2); 3 – 313 К.

киснем свідчить про вищий ступінь пасивації поверхні у присутності кисню, практично, для всіх досліджуваних АМС. Особливо помітною ця різниця у АМС легваному диспрозієм. Ітрій ($4s^2 4p^6 4d^1 5s^2$) не є рідкоземельним елементом, але його стандартний потенціал при 298 К $E_0 = -2,372 \text{ В}$ знаходиться між Ду ($-2,35 \text{ В}$) і Тб ($-2,39 \text{ В}$). У випадку Gd потенціал $E_0 = -2,40 \text{ В}$. Отже, за значеннями стандартних потенціалів легуючі елементи близькі. Однак у сплавах із залізом ці елементи, окрім Y, підвищують струм корозії вже у першому циклі поляризації і особливо у 10 циклі. Після десятиразового сканування потенціалу струми корозії зростають також і на $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$ – електроді із додатком 2 ат.% Y. Необхідно відмітити, що різниці між потенціалами корозії в присутності кисню під час багаторазового циклічного сканування залишаються дещо нижчими від зафіксованих у деаерованих розчинах.

Підчас 24-годинної витримки АМС-електродів у 5 М водному розчині КОН при $T=273 \text{ K}$ відбуваються кількісні зміни елементів у поверхневих шарах (рис.

1). За даними рентгенівського мікроаналізу на поверхні нелегованого зразка АМС вміст заліза зменшується на 5 ат.%, а ніобію – зростає на ~ 2 ат.% (рис. 1,а) і з'являється біля 4 ат.% кисню. В присутності Y у сплаві простежується зниження вмісту Fe до ~ 7 ат.%, підвищення Nb на 2 ат.%, неметалів B – на 2 ат.% та O – на 7 ат.%, а відсоток Y не змінюється.

Іншим чинником швидкого створення оксидних захисних шарів на АМС-електродах є підвищення температури агресивного середовища. На рисунку 2 наведені залежності $E_{\text{кор}} = f(T)$ та $i_{\text{кор}} = f(T)$ АМС-електродів. В інтервалі температур ($298 \div 303$) К потенціали корозії легованих сплавів набувають найнижчих значень, а струми корозії – зростають, після чого стабілізуються.

Стабілізація струмів корозії при підвищених температурах агресивного середовища свідчить про повний перехід процесу розчинення металеві поверхні з дифузійно-кінетичної області у кінетичну. Струми визначають тільки швидкість

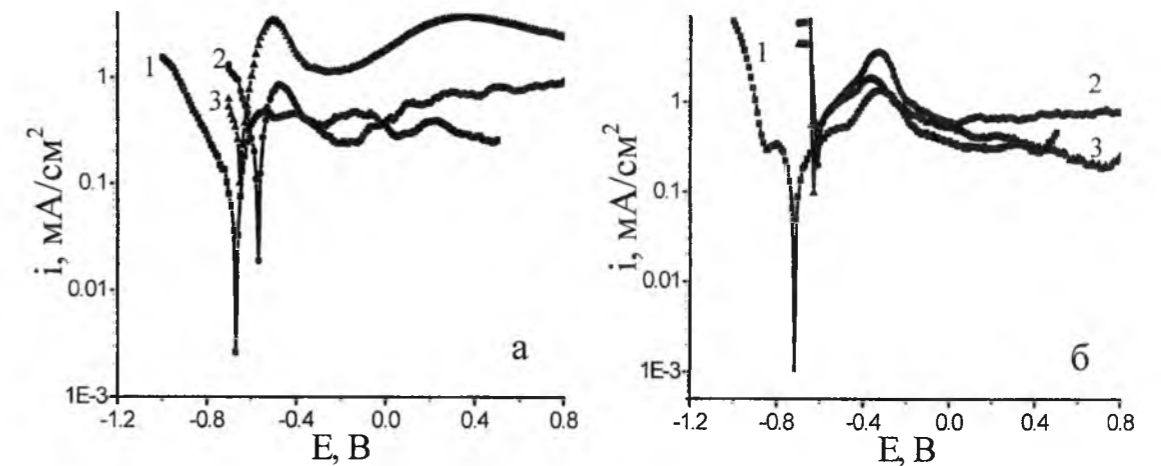


Рис. 4. Вольтамперні криві перших (а) та десятих (б) циклів АМС-електроду $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Tb}_2$ у 5,0 М водному розчині КОН при різних температурах: 1 – 293 К; 2 – 293 (розчин насичений O_2); 3 – 313 К.

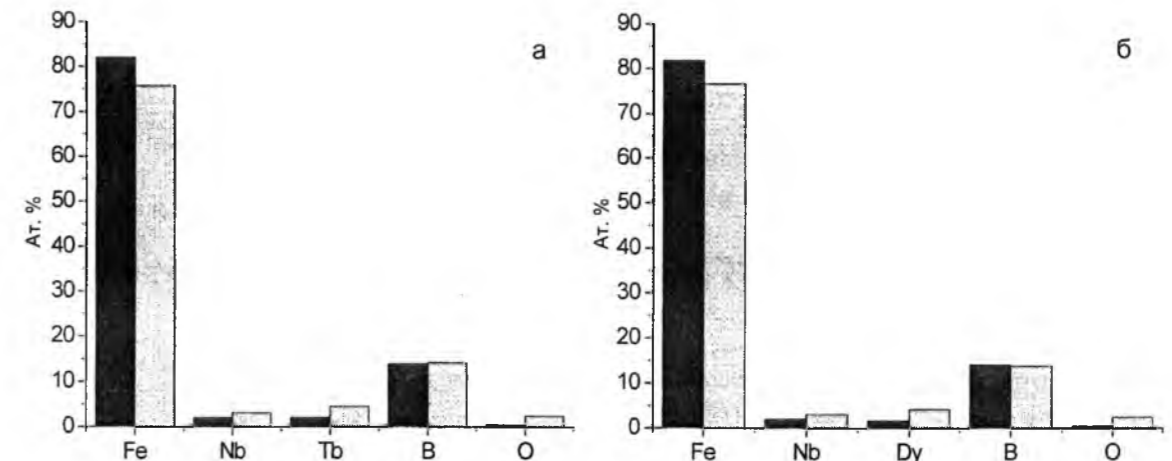
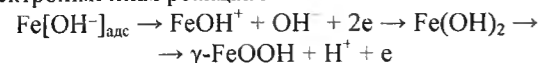


Рис. 5. Зміна елементного складу поверхні АМС-електродів за даними рентгенівського енергодисперсійного мікроаналізу: $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Tb}_2$ (а), $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Dy}_2$ (б) на ювенільних поверхнях і після циклічного сканування потенціалу в межах $(-1,0 \div +1,0) \text{ В}$ у 5 М водному розчині КОН при $T = 313 \text{ K}$

електрохімічних перетворень.

Порівнюючи результати обох способів нанесення оксидних шарів (в присутності O_2 і підігріву агресивного середовища) (рис. 3, 4) можна зробити висновок, що внаслідок насичення середовища киснем, вольтамперограма першого циклу, практично не змінюючи багатоступеневої форми, дещо зсувається в анодний бік.

Легування сплаву тербієм, нагрів розчину КОН до 313 К, а також десятикратне циклічне сканування потенціалу зумовлює появу широкого максимуму струму в межах (-0,3 ÷ -0,6) В, що відповідає електрохімічним реакціям



Основними стадіями пасивації АМС-електродів є утворення гідросооксидів $FeOOH$, які в лужному середовищі переходять в оксоферати.

Результати рентгенівського енергодисперсійного мікроаналізу поверхні (рис. 5) АМС-електроду до і після поляризації в 5 М розчині КОН при 313 К підтверджують активування процесів окиснення заліза і переходу його в кисневмісні захисні шари. При цьому відбувається збагачення поверхні ніобієм та РЗМ, оксиди яких є нерозчинними в лугах і володіють високою адгезією до металевої поверхні.

Висновки

Методом вольтамперометрії з поляризацією АМС-електроду в межах (-1,0 ÷ +1,0) В встановлено, що пасивація поверхні відбувається з утворенням гідроксооксидів $FeOOH$ при потенціалі -0,38 В, які в лужному середовищі переходять в оксоферати, що володіють хорошими пасиваційними властивостями та високою тривкістю в 5 М воному розчині КОН до 313 К.

Бойчишин Л.М. - кандидат хімічних наук, доцент кафедри фізичної та колоїдної хімії хімічного факультету;

Герцик О.М. - кандидат хімічних наук, доцент кафедри фізичної та колоїдної хімії хімічного факультету;

Ковбуз М.О. - кандидат хімічних наук, доцент, старший науковий співробітник кафедри фізичної та колоїдної хімії хімічного факультету;

Переверзева Т.Г. - аспірант кафедри фізичної та колоїдної хімії хімічного факультету;

Мудрий С.І. - доктор фізико-математичних наук, професор кафедри фізики металів фізичного факультету;

Котур Б.Я. - доктор хімічних наук, професор кафедри неорганічної хімії хімічного факультету.

- [1] Г.М. Флорианович, Р.М. Лазоренко-Маневич, Итоги науки и техники. Сер. коррозия и защита от коррозии, 16, 3 (1990).
- [2] О. Герцик, Л. Бойчишин, Ковбуз М., Котур Б., Вісник Львів. ун-ту. Сер. хім. 54(2), 383 (2013).
- [3] О.М. Герцик, Л.М. Бойчишин, В.К. Носенко, М.О. Ковбуз, пат. на корисну модель № 89419 Україна, ЛНУ ім. І. Франка, № u201310575, заявл. 02.09.2013, опубл. 25.04.2014(8).
- [4] Г.Л. Елизарова, Л.Г. Матвиенко, В.Н. Пармон, Кинетика и катализ 41(6), 839 (2000).
- [5] L. Bednarska, B. Kotur, M. Kovbuz, E. Lagiewka, J. Physics: Confer. ser. 29, 012033.5 (2007).
- [6] Б.Б. Дамаскин, О.А. Петрий Основы теоретической электрохимии. Практикум с электрохимии (Высшая школа, Москва, 1978).
- [7] О. Герцик, М. Ковбуз, Л. Беднарська, Б. Котур, І. Козак, Н. Кавчак, Фіз.-хім. механ. матер. Спец. вип. 3, 189 (2002).
- [8] В.М. Зуев, Термическая обработка металлов (Высшая школа, Москва, 1986).
- [9] Zhen Song, Dali Tan, Fei He, Xinhe Rao, Appl. Surf. Sci. 137, 142 (1999).

L.M. Boichyshyn, O.M. Hertsyk, M.O. Kovbuz, T.G. Pereverzeva,
S.I. Mudryi, B.Ya. Kotur

Electrochemical Synthesis of Surface Oxide Layers on the Amorphous Metallic Alloys Fe-Nb-B-REM

Ivan Franko National University of L'viv, Kirila and Mephodia Str. 6, UA-79005 L'viv, Ukraine,
e-mail: o_hertsyk@yahoo.com

Electrochemical characteristics of the amorphous metallic electrodes Fe-Nb-B-REM with oxide-hydroxide layers have been obtained by voltamperometric investigation. During the process has been used regular saturation of КОН solution by oxygen for forming passive surface layers and also has been optimized temperature of the reaction environment. We got by both methods stable oxygencontaining passive layers nonsoluble in 5 M aqueous solution at 313 K and repeated cyclic polarization.

Keywords: amorphous alloys based on Fe, rare earth metals, x-ray energy-dispersing microanalysis, metallic hydroxooxides.

УДК 544.723.2,723.5; 544.726; 54.02

ISSN 1729-4428

В.А. Пилипченко¹, Г.В. Васильева¹, І.І. Гайсак¹, В.І. Яковлев²,
Ю.М. Килівник², М.М. Ціба²

Дослідження сорбції іонів барію та стронцію неорганічними сорбентами та можливість елементного аналізу поверхні сорбентів фотоядерними методами

¹Ужгородський національний університет, Відділення фізики ядра і елементарних частинок, вул. Капітульна 9а, Ужгород, e-mail: h.v.vasylyeva@hotmail.com

²Інститут сорбції і проблем ендоекології НАН України, вул. Генерала Наумова, 13, Київ, e-mail: ispe@ispe.kiev.ua

Досліджено сорбцію іонів Ba^{2+} і Sr^{2+} із водних розчинів фосфатом титану та гранульованим цирконій силікатом. Показано ефективність цирконій силікату для вилучення іонів Ba^{2+} . Методом низькотемпературної адсорбції - десорбції азоту визначено параметри поруватої структури використаних сорбентів. Якісно визначено наявність барію сорбованого фосфатом титану фотоядерним методом аналізу із використанням у якості збуджувача випромінювання гальмівних гамма-квантів із енергіями до 25 МеВ.

Ключові слова: неорганічні сорбенти, розміри пор, гальмівні гамма-кванти, іони барію та стронцію.

Стаття поступила до редакції 07.07.2014; прийнята до друку 15.09.2014.

Вступ

Актуальність вивчення сорбції іонів Ba^{2+} і Sr^{2+} неорганічними сорбентами диктується як екологічними чинниками, так і проблемами фундаментальних досліджень [1-5]. Основні результати робіт [1-4] показують ефективність застосування фосфату титану для сорбційного концентрування іонів Ba^{2+} і Sr^{2+} (концентрацією 0,002 - 0,2 М), та мікрокількостей ^{92}Sr і ^{139}Ba (концентрацією 10^{-14} - 10^{-16} М), що утворилися при ініційованому поділі ядер урану [4] а також кореляцію між коефіцієнтами сорбції макрокількостей та мікрокількостей даних елементів. Однак, максимальні коефіцієнти вилучення іонів Ba^{2+} і Sr^{2+} фосфатом титану, описані у згаданих роботах, отримано для сорбції з водних розчинів рН яких має лужне значення, що співпадає з початком обміну фосфатних груп поверхні сорбенту на гідроксильні [5]. Це створює труднощі при поясненні механізмів сорбційної взаємодії. Виникають сумніви у доцільності використання фосфату титану в лужному середовищі, у якому фактично починається руйнація цього сорбенту. Тому синтез нових сорбційних матеріалів та всебічне дослідження їх властивостей, особливо сорбційної здатності, є актуальним. До нових сорбційних матеріалів належить гранульований цирконій силікатний сорбент, синтезований в Інституті сорбції і проблем

ендоекології НАН України.

Одне із завдань, поставлених у даній роботі – дослідити сорбцію іонів Ba^{2+} та Sr^{2+} цирконій силікатним сорбентом ($ZrSi$), паралельно провести подібні дослідження для фосфату титану (ФТ), порівняти одержані результати для цирконій силікату і фосфату титану. Іншим завданням було оцінити можливість ідентифікації та кількісного визначення сорбованих іонів на поверхні фосфату титану чи цирконій силікатного сорбенту фотоядерним методом аналізу (ФЯМА). Фотоядерний метод активаційного аналізу базується на використанні в ролі збуджувача випромінювання пучків γ -квантів з енергіями від 50 КеВ і вище. Властивості фотоядерних реакцій, що використовуються у ФЯМА, забезпечують їм такі переваги: а) високу селективність аналізу внаслідок порогового характеру фотоядерних реакцій; б) високу чутливість у результаті слабкої активності матриці і використання інтенсивних пучків γ -квантів; в) високу експресність і продуктивність: переважна кількість утворених радіонуклідів має малі періоди напіврозпаду; д) можливість використання для аналізу зразків великої ваги в результаті відсутності ефекту самоекранування і можливість опромінення зразків на одній установці пучками γ -квантів або нейтронів [6-8].

I. Експериментальна частина

Попередні дослідження сорбційного вилучення барію у вагових кількостях і мікрокількостей уламкового ^{139}Ba показали, що ефективно поглинають даний елемент аморфні модифікації фосфату титану з мезопоруватою структурою, тому було визначено структурні характеристики використаних сорбентів (таблиця 1). Наведені в таблиці характеристики отримано в ІСПЕ НАН України, м. Київ методом низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту.

Показано, що всі зразки сорбентів мають добре розвинену поверхню і основну частку пор становлять мезопори, розміром приблизно 10 нм. Питома поверхня фосфату титану залежить від

Таблиця 1

Структурні характеристики використаних сорбентів

Сорбент	S , $\text{м}^2/\text{г}$	$V_{\text{мк}}$, $\text{см}^3/\text{г}$	$V_{\text{мез}}$, $\text{см}^3/\text{г}$	Вміст води, %
ФТ ($P/Ti = 1$)	325	0,16	0,39	45
ZrSi	348	0,11	0,21	38
ФТ ($P/Ti = 0,8$)	204	0,15	0,41	40
ZrSi* висушений при $T = 120^\circ\text{C}$	277	0,09	0,20	30

співвідношення реагентів P/Ti у вихідній суміші при синтезі і зменшується зі збільшенням вмісту фосфатних груп у ній [1, 5] за рахунок додаткової зшивки шарів сорбенту кисневими містками. Таку залежність детально описано в літературі [6]. Цирконій силікат є також аморфним матеріалом, тобто далекий порядок у його структурі відсутній. У роботі [9] показано, що взаємодія Zr з кремнієвими кислотами відбувається в області кислотності розчинів, при якій іони Zr гідролізують і, очевидно, відбувається за рахунок утворення кисневих містків між атомами Zr і Si. Автори [10] стверджують, що у силікатах силіцій зберігає тетраедричну координацію щодо кисню, оскільки відношення $r_k/r_a = 0,39$, а згідно з правилом Мангуса вид координаційного поліедра в оксидному матеріалі залежить від відношення радіуса катіона до радіуса аніона r_k/r_a . У межах $0,225 \leq r_k/r_a \leq 0,414$ забезпечується структурно-хімічна стабільність тетраедричної координації катіона. Різні значення питомої поверхні цирконій силікату залежать від ступеня висушування різних партій матеріалу. При висушуванні на повітрі (т. зв. повітряно-сухі сорбенти) питома поверхня сорбенту, як правило, більша, ніж при висушуванні у муфельних печах при підвищених температурах. Звертає на себе увагу той факт, що кількість мезопор на поверхні фосфату титану більша, ніж на поверхні цирконій силікату.

Сорбцію іонів Ba^{2+} і Sr^{2+} досліджували з водних

розчинів барій хлориду та стронцій хлориду в статичних умовах, у нейтральному середовищі (pH = 6,5 - 8) методом окремих наважок. Варіювали тривалість взаємодії розчинів із сорбентом та вихідну концентрацію барію. У всіх серіях дослідів маса сорбенту становила 0,400 г, об'єм розчину – 0,01 л. Залишкову концентрацію елемента визначали комплексонометричним методом з використанням у ролі індикатора еріохрому чорного Т. Коефіцієнти розподілу ϕ визначали як відношення сорбованої кількості елемента C_c до його загальної кількості в розчині C_a :

$$\phi = C_c / C_a \quad (1)$$

Коефіцієнти сорбції розраховували за формулою

$$A = (C_a - C_p) / m A_r \quad (2)$$

де A – коефіцієнт сорбції, m – маса сорбенту, г, C_a та C_p – відповідно вихідна та рівноважна концентрації, мг/л, A_r – атомна маса сорбованого елемента.

Нами зроблено спробу проведення елементного аналізу поверхні сорбентів з використанням методу ФЯМА. Для проведення фотоядерного аналізу було застосовано електронний прискорювач (бетатрон) Б-25, германій-літєвий спектрометр та набір джерел з відомими енергіями γ -квантів для калібрування. Стронцій у природній суміші має 3 ізотопи, які активуються гамма-квантами: ^{87}Sr (γ, p), ^{88}Sr (γ, n), ^{86}Sr (γ, n). Найзручнішою в активаційному аналізі вважається остання реакція активації ізотопу ^{86}Sr γ -квантами з випромінюванням нейтронів і утворенням ізомеру стронцію: ^{86}Sr (γ, n) ^{85m}Sr , $E_\gamma = 151$ (11%), 232 (85%) MeV. Однак є дві особливості цієї реакції, які впливають на експресність – невисокий вміст ізотопу ^{86}Sr у природній суміші (10%) і значний період напіврозпаду $T_{1/2}^{85m\text{Sr}} = 68$ хв. Для ефективного активування необхідно опромінювати зразок протягом часу, рівного $3,5 T_{1/2}$. Схеми активування барію ^{138}Ba (γ, n) ^{137m}Ba , ^{138}Ba (γ, p) $^{137m}\text{Cs} \rightarrow ^{137m}\text{Ba}$,

$T_{1/2}^{137m\text{Ba}} = 2,55$ хв, $E_\gamma = 0,661$ MeV. Отже, для перевірки можливості аналізу сорбованих елементів фотоядерним методом зразок фосфату титану (масою 0,8г), насичений іонами барію, активували γ -квантами ($E_{\gamma\text{max}} = 24$ MeV) протягом 15 хв. Формули для визначення маси хімічного елемента у зразку фотоядерним методом наведено в працях [6-8].

II. Результати та їх обговорення

Необхідно зазначити, що фосфат титану – добре вивчений сорбційний матеріал із широким спектром застосування. Поглинання фосфатом титану іонів барію та стронцію описано, наприклад у праці [5]. Для фосфату титану спостерігається кореляція результатів проведених нами експериментів з описаними раніше даними [5]. Водночас цирконій силікат є новим сорбційним матеріалом, для якого відповідних літературних даних немає.

Рисунок 1 ілюструє високу спорідненість цирконій силікату до іонів барію і дещо нижчу до іонів стронцію. Процес сорбції відбувається швидко: в статичних умовах при легкому перемішуванні насичення відбувається за 30 хвилин. Залежність

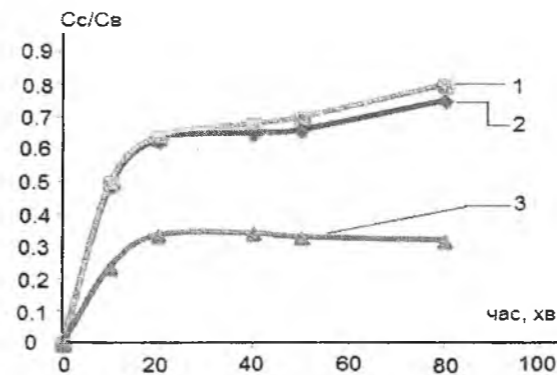


Рис. 1. Кінетика сорбції іонів барію цирконій силікатом із розчину барій хлориду: 1 – вихідна концентрація барію 0,0025 моль/л; 2 – вихідна концентрація барію 0,002 моль/л; 3 – кінетика сорбції іонів стронцію цирконій силікатом із розчину стронцій хлориду, вихідна концентрація 0,002 моль/л.

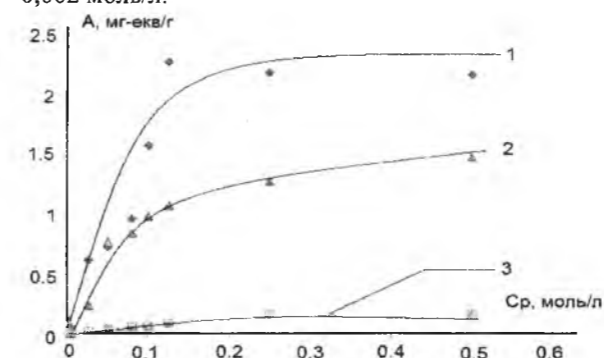


Рис. 2. Ізотерми сорбції: 1 – іонів барію цирконій силікатом, 2 – іонів барію фосфатом титану, 3 – іонів стронцію цирконій силікатом.

коефіцієнтів сорбції від вихідної концентрації досліджуваних іонів у розчині зображено на рисунку 2.

Рисунок 2 ілюструє кращі сорбційні властивості цирконій силікату відносно іонів барію порівняно з фосфатом титану; а також більшу спорідненість цирконій силікату до іонів барію, ніж до іонів стронцію. Авторами [4, 5] показано, що фосфатні групи на поверхні фосфату титану не є визначальними при сорбції іонів Ba^{2+} , але навіть для такого широко вивченого сорбенту немає єдиної думки про механізми сорбції барію. Аморфні зразки фосфату титану мають трьохмірну структуру, утворену полімерними ланцюгами, неупорядкованість упаковки яких призводить до виникнення порожнин і пор в структурі матеріалу, що забезпечує високі кінетичні характеристики процесів сорбції і сприяє появі додаткових іонообмінних властивостей. Така думка висловлена у роботах [11, 12]. Загалом, сферичний ФТ, є сумішшю сполук змінного складу, що містять фосфат титану та гідратований діоксид титану [13]. Шари, з'єднані водневими містками через фосфонові групи, створюють умови для пониження рК дисоціації, оскільки протоновані фосфонові групи знаходяться в оточенні високозарядних іонів титану. Сорбційні

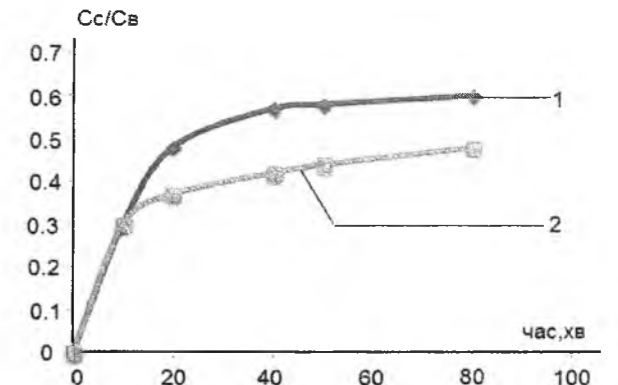


Рис. 3. Кінетика сорбції з розчинів барій хлориду: 1 – іонів барію фосфатом титану, 2 – іонів хлору фосфатом титану.

характеристики неорганічних іонів на основі ФТ в багато чому можуть визначатися особливостями електронної будови зв'язку P-O, особливо наявністю додаткової (p-d_π) взаємодії за даними авторів [13].

Досліджені зразки цирконій силікату мають дещо більшу питому площу, ніж фосфат титану, при цьому мезопор на поверхні цирконій силікату значно менше (таблиця 1). На нашу думку, для пояснення значної сорбції іонів Ba^{2+} цирконій силікатом необхідні детальні дослідження як характеристик поверхні сорбенту, так і його поведінки у різних середовищах.

При сорбції іонів барію з розчинів барій хлориду фосфатом титану і цирконій силікатом поглиналися також іони хлору (кінетику поглинання проілюстровано на рисунку 3).

Сорбція іонів хлору може бути зумовлена як амфотерними властивостями поверхні фосфату титану [1, 5], так і неповною дисоціацією (або повторною взаємодією) іонів хлору з іонами барію на поверхні сорбенту.

Для перевірки цього припущення було проведено сорбцію іонів Cl^- (а також Br^- , I^-) з розчинів NaCl, KI, KBr та BaCl_2 фосфатом титану, цирконій силікатом та гідратованим діоксидом цирконію (ГДЦ), який є аніонообмінником. Залишкову концентрацію галогенів у розчинах визначали методом аргентометрії з використанням у ролі індикатора калій хромату.

Показано, що фосфат титану, як і цирконій силікатний сорбент, іони галогенів із розчинів натрій хлориду, калій йодиду і калій бромиду не поглинав. Сорбція хлору відбувалася лише з розчинів барій хлориду як супутній процес. Можна вмотивовано припустити, що сорбція аніонів хлору з розчину

Таблиця 2

Поглинання іонів барію та хлору з розчинів барій хлориду різними типами неорганічних сорбентів

Сорбент	ϕ (Ba^{2+})	ϕ (Cl^-)
ФТ	0,64	0,35
ZrSi	0,96	0,28
ГДЦ	0,35	0,75

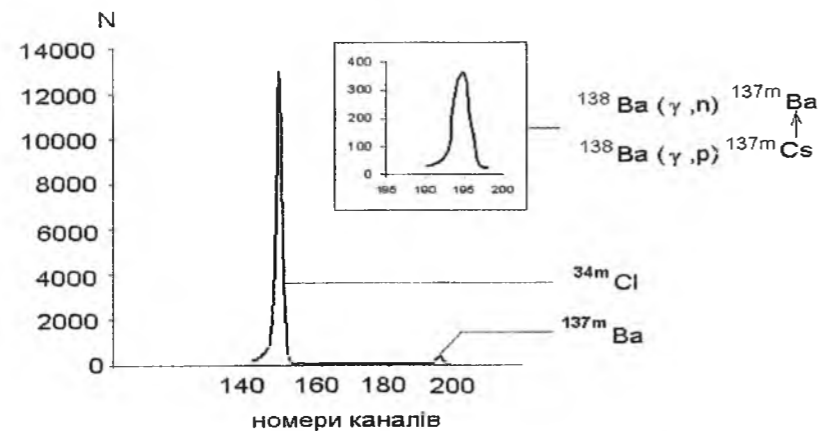


Рис. 4. Максимум у межах 192–198 каналів належить випромінюванню ^{137m}Ba сорбованого на поверхні фосфату титану.

барій хлориду зумовлена наявністю в реакційній системі іонів барію. Явище впливу протиіонів на сорбцію певних елементів описане авторами [14]. Даний факт може бути корисним при необхідності максимального вилучення мікрокількостей елементів із розчинів або при вилученні уламкових радіонуклідів – галогенів, наприклад ізотопів бром, які є джерелом запізнілих нейтронів.

У даній роботі показано, що, незважаючи на невеликий період напіврозпаду ^{137m}Ba ($T_{1/2}=2,55$ хв, рисунок 4), існує можливість якісно визначити наявність даного ізотопу на поверхні сорбенту і розрахувати його концентрацію методом ФЯМА (рисунок 5). З цією метою зразок фосфату титану

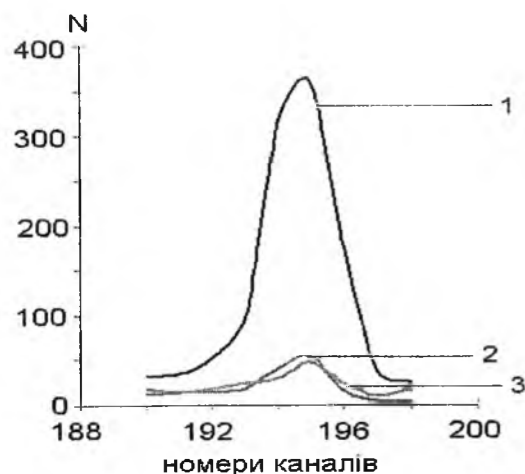


Рис. 5. Максимуми у межах 192 - 198 каналів, що зумовлені випромінюванням ^{137m}Ba , сорбованого ФТ: 1–пік ^{137m}Ba на поверхні фосфату титану, через 4,1 хв після завершення опромінення; 2–пік ^{137m}Ba на поверхні фосфату титану, через 13хв після завершення опромінення; 3–ділянка гамма-спектру опроміненого фосфату титану без сорбованого барію.

масою 0,800 г, насичений іонами барію, встановлювали на відстані 1 м від гальмівної мішені бетатрона, опромінювали потоком гамма-квантів протягом 15 хвилин та знімали гамма-спектр зразка на попередньо відкаліброваному германій-літєвому спектрометрі. Результати наведено на рисунках 4 і 5.

Однією з умов ефективного застосування методу ФЯМА є відсутність елементів у будові сорбенту чи домішок на його поверхні, які б теж могли внести вклад у пік (максимум) з певною енергією і цим самим спотворити результати. Наприклад, на рисунку 4 зображено чіткий максимум $E_\gamma = 511$ кеВ (145 - 150 канали). Вклад у нього може давати хлор, домішки якого завжди присутні у фосфаті титану, якщо той був синтезований із вихідної сировини тетраклориду титану, а також сорбований хлор із розчину барій хлориду [6]. При активації хлору γ -квантами відбувається реакція $^{35}\text{Cl}(\gamma, n)^{34m}\text{Cl}$; Ізомер ^{34m}Cl розпадається каскадом: $E_\gamma = 145$ кеВ (35 %), 511 кеВ (200 %), 1177 кеВ (14 %), 2128 кеВ (48 %). Вклад у пік з енергією $E_\gamma = 511$ кеВ також дає фосфор ($^{31}\text{P}(\gamma, n)$, $E_\gamma = 511$ кеВ, $T_{1/2} = 2,5$ хв). Тобто очевидним є те що чіткий максимум у 145 - 150 каналах (інтервал енергій 505 – 515 КеВ) зумовлений декількома ядерними реакціями різних елементів і його важко інтерпретувати у практичні результати. Водночас реакція активування барію є досить зручною як для якісного, так і для кількісного визначення елементу на поверхні фосфату титану.

Висновки

Досліджено сорбцію іонів барію та стронцію з розчинів барій хлориду та стронцій хлориду цирконій силікатом і показано значний ступінь вилучення іонів барію, що свідчить про можливість використання даного сорбенту для вилучення уламкового ^{139}Ba . Виявлено поглинання аніонів хлору цирконій силікатом та фосфатом титану з розчинів барій хлориду. Доведено, що на сорбцію

аніонів хлору впливає сорбція іонів барію. При сорбції іонів стронцію цирконій силікатом іони хлору поглинались у дуже незначній кількості.

Застосування фотоядерних методів аналізу виявилось ефективним для кількісного і якісного аналізу іонів барію на поверхні фосфату титану та перспективним при дослідженні характеристик поверхні сорбційних матеріалів.

Пилипченко В.А. - кандидат фіз-мат наук, доцент кафедри теоретичної фізики відділення фізики ядра і елементарних частинок;

Васильєва Г.В. - кандидат хімічних наук, доцент кафедри теоретичної фізики відділення фізики ядра, елементарних частинок;

Гайсак І.І. - кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри теоретичної фізики відділення фізики ядра, елементарних частинок;

Яковлев В.І. - кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник;

Килівник Ю.М. - науковий співробітник;

Циба М.М. - провідний інженер.

- [1] Г.В. Васильєва, В.В.Стрелко та ін. Вісник Прикарпатського національного університету ім. В. Стефаника. Сер. Хім. 9, 4 (2010).
- [2] Г.В. Васильєва, В.С. Куць, В.А. Пилипченко, Ядерна Фізика та Енергетика 4, 104 (2007).
- [3] H.V. Vasylyeva., V.V. Strelko, N.M. Patrylyak, V.I. Yakovlyev, V.A. Pylypchenko, I.V. Khimich, Journal of Molecular Liquids 118, 41 (2005).
- [4] Г.В. Васильєва, В.В. Стрелко та ін., ФХТТ 11(1), 195 (2010).
- [5] В.В. Стрелко, Селективная сорбция и катализ на активных углях и неорганических ионитах (Наукова думка, Киев, 2008).
- [6] Г. Боуэн, Д. Гиббонс, Радиоактивационный анализ (Атомиздат Москва, 1968).
- [7] В.Н. Беляев, Н.С. Медведева, Б.В. Соболев, Ядернофизические методы исследования вещества (МИФИ, Москва, 1986).
- [8] Р. А. Кузнецов, Активационный анализ (Атомиздат, Москва, 1974).
- [9] Б.П. Никольский, В.И. Андреев [и др.], Радиохимия 16(1), 92(1974).
- [10] І.Ф. Миронюк, В.Л. Челядин, Р.Р. Якубовський, В.О. Кошубинський ФХТТ 11(2), 409 (2010).
- [11] І.В. Романова, В.В. Стрелко [и др.], УХЖ 63(1), 8 (1997).
- [12] І.В. Романова, В.В. Стрелко [и др.], УХЖ 64(10), 83 (1998).
- [13] В.Н. Беляков, В.В. Стрелко [и др.], УХЖ 50 (1), 43 (1984).
- [14] А.П. Квашенко, А.И. Бортун [и др.], УХЖ 57(10) 1070 (1991).

V.A. Pylypchenko¹, G.V. Vasileva¹, I.I. Haysak¹, V.I. Yakovlev², Yu.M. Kylivnyk²,
M.M. Tsyba²

Research Sorption of Barium and Strontium Inorganic Sorbents and Opportunity Elemental Surface Analysis Methods Sorbents Photonuclear

¹Uzhhorod National University, Uzhgorod, Ukraine

e-mail: hvvasylveva@hotmail.com

²Institut sorption and problems endoecology, Kyiv, Ukraine,

Sorption of Ba^{2+} and Sr^{2+} ions from aqueous solutions by titanium phosphate and pelleted zirconium silicate is studied. Efficiency of zirconium silicate for Ba^{2+} ion extraction is shown. The parameters of the porous structure of the sorbents under investigation were determined by low-temperature adsorption-desorption of nitrogen. The presence of barium sorbed by titanium phosphate is qualitatively determined by photonuclear technique using Bremsstrahlen gamma-rays with energies below 25 MeV for the excitation.

Keywords: inorganic sorbents, porous size, Bremsstrahlen gamma-rays, barium and strontium ions.

Г.В. Сніжної¹, С.В. Бобирь²

Магнітний стан аустеніту сталі 08X20H9Г2Б після криогенної обробки

¹Запорізький національний технічний університет, вул. Жуковського 64, Запоріжжя, 69063, Україна, e-mail: snow@zntu.edu.ua

²Інститут чорної металургії НАН України, пл. ак. Стародубова 1, Дніпропетровськ, 49050

Експериментально знайдені значення питомої магнітної сприйнятливості χ_0 парамагнітного аустеніту, які характеризують ступінь магнітного стану та стабільності до мартенситних перетворень аустенітної хромонікелевої сталі 08X20H9Г2Б. Встановлено залежність між кількістю утвореного мартенситу деформації і зміною питомої магнітної сприйнятливості χ_0 аустеніту. Виявлено вплив криогенної обробки на χ_0 аустеніту.

Ключові слова: аустеніт, мартенсит, магнітна сприйнятливість, криогенна обробка.

Стаття постуила до редакції 03.10.2013; прийнята до друку 15.09.2014.

Вступ

Аустенітну сталь 08X20H9Г2Б застосовують при виготовленні електродів для зварювання відповідальних виробів з корозійно-стійких хромонікелевих сталей, коли до металу шва пред'являють вимоги стійкості до міжкристалітної корозії. Криогенна обробка спрямована на ініціювання центрів кристалізації з подальшим формуванням дрібних і однорідних частинок низькотемпературного мартенситу, що дозволяє поліпшити механічні властивості матеріалів [1] і сприяє підвищенню стійкості до міжкристалітної корозії нержавіючих сталей [2]. Мета роботи: виявити вплив криогенної обробки сталі 08X20H9Г2Б на зміну парамагнітного стану аустеніту. При цьому питома магнітна сприйнятливість χ_0 є чутливим параметром і може використовуватися як високоточний індикатор структурних змін аустеніту, характеризувати особливості впливу температури, тиску на загальний стан і властивості аустенітної фази [3].

I. Матеріал і методика експерименту

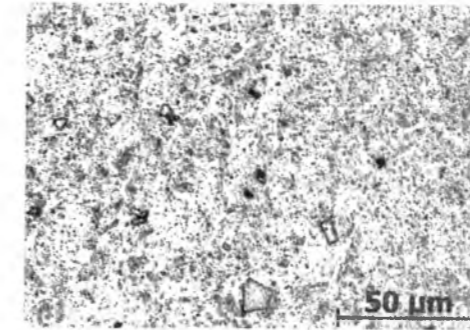
Для досліджень використано сталь 08X20H9Г2Б у вигляді дроту діаметром 3 мм і хімічним складом: 0,09 % С, 1,74 % Mn, 1,30 % Si, 0,02 % S, 0,03, % P, 19,3 % Cr, 9,3 % Ni, 1,02 % Nb. З дроту вирізались стрижні довжиною 5 см, які піддавались криогенній обробці. Криогенна обробка представляла собою контрольоване охолодження в середовищі

газоподібного азоту зі швидкістю 1 °С/хв до температури -185 °С, занурення в рідкий азот, витримка протягом 20 годин, наступному нагріванні на повітрі до температури 250 °С і витримкою при 250 °С протягом 15 хв. Мета криогенної обробки – отримати наноструктурований стан аустеніту, а отже і відповідну атомно-магнітну структуру аустеніту.

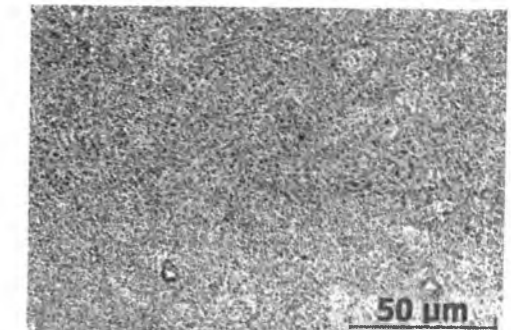
Мікроструктуру досліджуваних зразків вивчали на мікроскопі Axiovert 200M MAT. Для магнітометричних досліджень готували зразки у вигляді циліндрів висотою 3 мм. Для зняття поверхневих напружень зразки шліфувалися, а потім електрополірувалися. Залежності питомої магнітної сприйнятливості χ від величини, оберненої магнітному полю H , отримані на автоматизованій установці [4]. Низький вміст феромагнітної фази P_α в об'ємних відсотках визначали аналогічно [5]. Повільну пластичну одноісну деформацію стисненням зразків у початковому стані і після криогенної обробки здійснювали на спеціальній лабораторній установці за кімнатної температури. Ступінь залишкової деформації ϵ розраховували за відношенням товщин до (d_0) і після (d) деформації: $\epsilon = ((d_0 - d) / d_0) 100 \%$.

II. Експериментальні результати та їх обговорення

Сталь 08X20H9Г2Б у вихідному стані характеризується дрібним зерном аустенітної матриці (10 ÷ 15 мкм) і незначною кількістю δ -



а



б

Рис. 1. Мікроструктура сталі 08X20H9Г2Б до (а) і після (б) криогенної обробки.

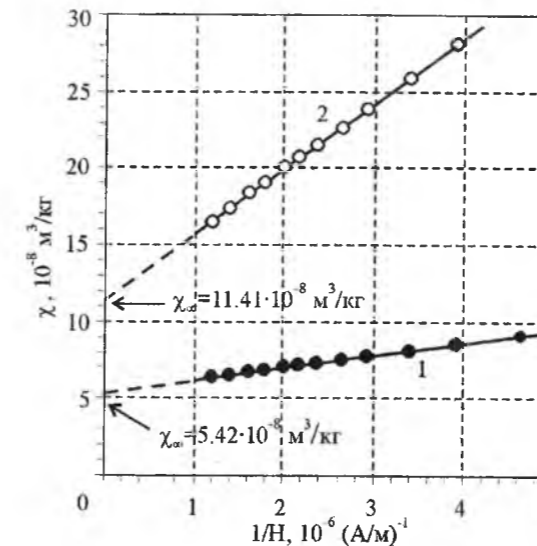
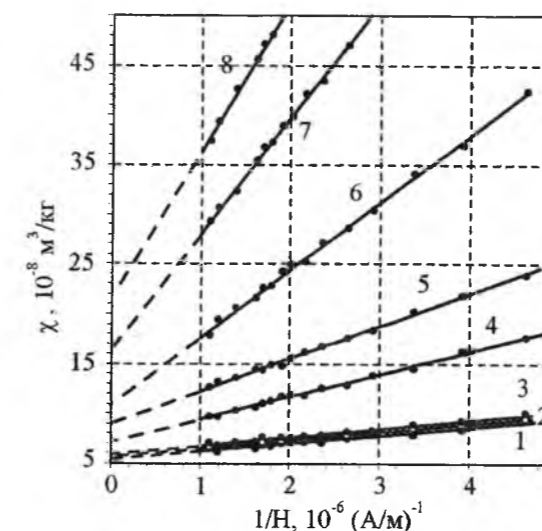
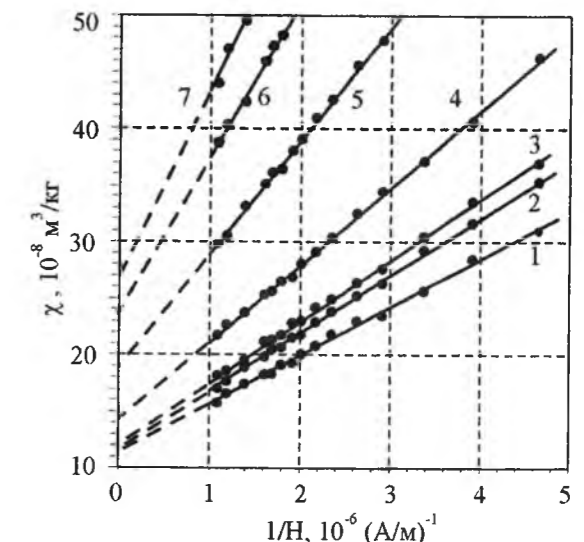


Рис. 2. Залежності питомої магнітної сприйнятливості χ від величини, оберненої напруженості магнітного поля H зразка сталі 08X20H9Г2Б: 1 - в початковому стані; 2 - після криогенної обробки.



а



б

Рис. 3. Залежності питомої магнітної сприйнятливості χ від величини, оберненої напруженості магнітного поля H зразків сталі 08X20H9Г2Б в початковому стані (а) і після криогенної обробки (б) при різних значеннях деформації ϵ : а) 1 – 0; 2 – 1,02; 3 – 2,04; 4 – 5,10; 5 – 6,53; 6 – 9,05; 7 – 10,84; 8 – 12,04 %; б) 1 – 0; 2 – 1,82; 3 – 2,78; 4 – 5,65; 5 – 7,81; 6 – 9,92; 7 – 10,98 %.

після криогенної обробки істотно збільшилася (див. рис. 1,б). Відбувається дисперсійне зміцнення аустенітної сталі, що й зумовлює підвищення стійкості та міцності [1].

Екстраполюючи ($H \rightarrow \infty$) ці прямі на вісь χ аналогічно [6], знаходили значення результуючої питомої магнітної сприйнятливості $\chi_\infty = \chi_0 + \chi_p$, де χ_0 - питома магнітна сприйнятливості парамагнітного аустеніту, χ_p - питома магнітна сприйнятливості парапроцесної складової ферофаз зразка. Результуюча питома сприйнятливості зразка в

початковому стані $\chi_\infty = 5,42 \cdot 10^{-8} \text{ м}^3/\text{кг}$, а після криогенної обробки значення χ_∞ збільшилось до $\chi_\infty = 11,41 \cdot 10^{-8} \text{ м}^3/\text{кг}$ (рис. 2).

Потім зразки сталей (до і після криогенної обробки) деформували одноосовим стисненням і після кожного акту будували залежності питомої магнітної сприйнятливості від величини, оберненої напруженості магнітного поля H (рис. 3). З кожним актом стиснення зростає величина χ і збільшується кут нахилу прямих $\chi(1/H)$, що свідчить про збільшення феромагнітної фази. Значення магнітної сприйнятливості наведено в таблиці 1.

Пластична деформація характеризується фазовим

Таблиця 1

Значення магнітних сприйнятливості в залежності від ступеня пластичної одноосової деформації стисненням зразків сталі 08X20H9Г2Б в початковому стані (до криогенної обробки) і після криогенної обробки

№	$\varepsilon, \%$	$\chi, 10^{-8} \text{ м}^3/\text{кг}$ ($H = 2,55 \cdot 10^5 \text{ А/м}$)	$\chi, 10^{-8} \text{ м}^3/\text{кг}$ ($H = 4,22 \cdot 10^5 \text{ А/м}$)	$\chi_\infty = \chi_0 + \chi_p, 10^{-8} \text{ м}^3/\text{кг}$	$\chi_0, 10^{-8} \text{ м}^3/\text{кг}$	$\chi_p, 10^{-8} \text{ м}^3/\text{кг}$
Початковий стан						
1	0	8,52	7,29	5,42	5,29	0,13
2	1,02	8,89	7,64	5,73		0,44
3	2,04	9,17	7,89	5,92		0,63
4	5,10	15,96	12,54	7,20		1,91
5	6,53	21,74	16,71	8,03		2,74
6	9,05	33,10	26,87	10,89		5,60
7	10,84	53,20	43,87	16,51		11,22
8	12,04	79,64	56,67	21,60		16,31
Після криогенної обробки						
1	0	28,11	21,49	11,41	10,77	0,64
2	1,82	31,56	23,74	11,80		1,03
3	2,78	33,25	24,84	12,00		1,23
4	5,65	41,04	30,38	14,10		3,33
5	7,81	58,02	42,50	18,80		8,03
6	9,92	78,02	56,20	23,80		13,03
7	10,98	93,40	65,78	27,00		16,23

Таблиця 2

Кількість ферофаз залежно від ступеня пластичної одноосової деформації стисненням зразків сталі 08X20H9Г2Б в початковому стані (до криогенної обробки) і після криогенної обробки

№	$\varepsilon, \%$	$P_\delta, \%$	$P_{\alpha(T)}, \%$	$P_\alpha = (P_\delta + P_{\alpha(T)} + P_{\alpha'})$, %	$P_{\alpha'}, \%$
Початковий стан					
1	0	0,059	0	0,059	0
2	1,02			0,060	0,001
3	2,04			0,062	0,003
4	5,10			0,167	0,108
5	6,53			0,261	0,202
6	9,05			0,422	0,363
7	10,84			0,698	0,639
8	12,04			1,104	1,045
Після криогенної обробки					
1	0	0,059	0,259	0,318	0
2	1,82			0,376	0,058
3	2,78			0,404	0,087
4	5,65			0,512	0,195
5	7,81			0,746	0,428
6	9,92			1,031	0,714
7	10,98			1,263	0,945

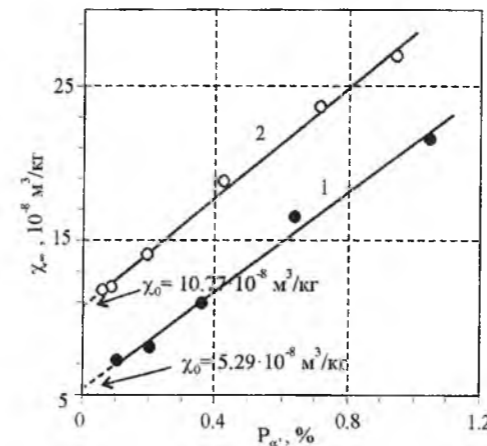


Рис. 4. Залежність результуючої питомої магнітної сприйнятливості χ_∞ (аустеніту і парапроцесу) зразків сталі 08X20H9Г2Б в початковому стані (пряма 1) і після криогенної обробки (пряма 2) від кількості мартенситу деформації P_α

перетворенням $\gamma \rightarrow \alpha'$, тобто виникненням α' -мартенситу деформації, кількість якого визначалася різницею між сумарною кількістю ферофаз (визначеного після кожного акту деформації) $P_\alpha = (P_\delta + P_{\alpha(T)} + P_{\alpha'})$ і кількістю ферофаз $P_\delta + P_{\alpha(T)}$ в початковому стані (до деформації). Отримані значення наведені в табл. 2.

Важливо було встановити вплив криогенної обробки на величину парамагнітної сприйнятливості χ_0 аустеніту. Методом екстраполяції, аналогічно [6], із графічної залежності χ_∞ від P_α (рис. 4) визначили значення питомої магнітної сприйнятливості χ_0 аустеніту: в початковому стані $\chi_0 = 5,29 \cdot 10^{-8} \text{ м}^3/\text{кг}$, після криогенної обробки значення питомої магнітної сприйнятливості аустеніту збільшилося в два рази до $\chi_0 = 10,77 \cdot 10^{-8} \text{ м}^3/\text{кг}$, що підвищує схильність до мартенситного перетворення [5]. В [7] показано, що

корозійна стійкість хромонікелевих сталей аустенітного класу визначається структурно чутливим параметром питомої магнітної сприйнятливості χ_0 аустеніту, що враховує результуючий вплив різних факторів на формування стану аустеніту. Величина χ_0 характеризує ступінь стабільності аустеніту за відношенням до мартенситного перетворення: чим менше χ_0 , тим стабільніший аустеніт, і навпаки.

Висновки

1. Експериментально знайдені кількості ферофаз і значення питомої магнітної сприйнятливості χ_0 парамагнітного аустеніту досліджених зразків сталі 08X20H9Г2Б в початковому стані і після криогенної обробки.
2. Виявлено кореляцію між криогенною обробкою і питомою магнітною сприйнятливості χ_0 аустеніту в сталі 08X20H9Г2Б, а саме, криогенна обробка збільшує значення χ_0 , що зумовлює підвищення схильності до мартенситного перетворення.
3. Криогенна обробка сталі 08X20H9Г2Б наноструктурує і підвищує кількість дисперсних феромагнітних частинок (розміром менше 1 мкм). Відбувається дисперсійне зміцнення аустенітної сталі, що й зумовлює підвищення міцності і стійкості до міжкристалітної корозії.

Сніжної Г.В. - кандидат фізико-математичних наук, доцент, доцент кафедри мікро- і наноелектроніки;
Бобирь С.В. - д.т.н., доцент.

- [1] Z.Hong, G. Kaixuan, G. Jia, Materials Science Forum 749, 187 (2013).
- [2] P. Baldissera, C. Delprete, Materials & Design 31(10), 4731 (2010)
- [3] Г.В. Сніжної, Фізика і хімія твердого тіла 12(3), 748 (2011).
- [4] Г.В. Сніжної, Є.Л. Жавжаров, Збірник Вісник НТУУ "КПІ". Радіотехніка, радіоапаратуробудування. 49, 136 (2012).
- [5] Г.В. Сніжної, С.В. Бобирь, Металлофізика и новейшие технологии 34(10), 1355 (2012).
- [6] G.V. Snizhnoi, M.S. Rasshchupkyna, Journal of Iron and Steel Research, International 19(6), 42 (2012).
- [7] Г.В. Сніжної, Фізико-хімічна механіка матеріалів 49(3), 58 (2013).

G.V. Snizhnoi¹, S.V. Bobyr²

Magnetic State of Austenitic Steel X8CrNiMnNb2092 after Cryogenic Treatment

¹Zaporozhye National Technical University, ul. Zhukovskogo 64, Zaporozhye, 69063, Ukraine, e-mail: snow@zntu.edu.ua
²Institute of Ferrous Metallurgy NAS of Ukraine, pl. acad. Starodubova 1, Dnepropetrovsk, 49050, Ukraine

The specific magnetic susceptibility χ_0 paramagnetic austenite chromium-nickel steel 0 X8CrNiMnNb2092 experimentally found. The value of χ_0 degree of magnetic state and susceptibility to martensitic transformation of austenitic chromium-nickel steel describes. The relationship between the amount of formed martensite deformation and changes in specific magnetic susceptibility χ_0 austenite determined. Effect of cryogenic treatment on the value of χ_0 austenite detected.

А.В. Мініцький

Розробка композиційних порошкових матеріалів електротехнічного призначення

НТУУ «КПІ», пр. Перемоги, 37, Київ, 03056, Україна, тел. 4549904, e-mail: minitsky@i.ua

Робота присвячена розробці порошкових магнітно-м'яких матеріалів на основі композиційних залізних порошків для роботи в постійних та змінних полях промислової частоти. На основі результатів досліджень обґрунтовано і експериментально підтверджено ефективність використання для одержання спечених магнітно-м'яких матеріалів з підвищеним рівнем магнітних характеристик порошків заліза плакованих нікель-фосфором, оловом та фосфором.

Ключові слова: магнітно-м'які матеріали, плакований порошок.

Стаття поступила до редакції 10.02.2014; прийнята до друку 15.09.2014.

Вступ

Електротехніка, автомобільна промисловість, побутова техніка для виготовлення різного типу сердечників, магнітопроводів, реле та інш. виробів використовують прокат електротехнічних і низьковуглецевих сталей. Виробництво таких деталей характеризується низьким коефіцієнтом використання металу (0,3 - 0,7), підвищеною трудомісткістю і низькою технологічністю [1]. Проте, використання безвідходної технології порошкової металургії для виготовлення магнітно-м'яких виробів обмежується високими значеннями магнітних втрат при роботі у змінних полях [2]. В останні роки для вирішення проблеми використання порошкових магнітно-м'яких матеріалів у змінних полях з'явилися нові напрямки по отриманню спеціальних композиційних матеріалів (SMC), в яких частинки вихідного порошку покриваються оболонкою (прошарком) легуючого компонента, що може бути металом, неметалом, органічним або неорганічним матеріалом [3].

Технологічні режими виготовлення порошкових магнітно-м'яких матеріалів є одними з важливих факторів, що впливають на магнітні характеристики отриманих виробів. Від технології виготовлення залежить щільність та структура кінцевих матеріалів. Наявність закритих та відкритих пор суттєво зменшує магнітну індукцію і проникність, через те, що на поверхні пор виникає розмагнічуюче поле, яке призводить до зниження проходження магнітного потоку в суцільно пресованих магнітних матеріалах та погіршення магнітних властивостей. Спостерігається значна залежність магнітних

властивостей від структурного стану матеріалу. Методи порошкової металургії дозволяють отримувати практично безпористі матеріали шляхом гарячого пресування та гарячої штамповки, однак при цьому утворюється дрібнозеренна структура. Для зняття структурної незавершеності, що вноситься пластичною деформацією, потребується рекристалізаційний відпал, для того щоб отримати матеріал з однорідною та крупнозерною структурою.

Традиційно відомі порошкові магнітно-м'які матеріали на основі залізного порошку, легованого кремнієм, фосфором, алюмінієм, бором знаходять обмежене застосування через високі магнітні втрати, що виникають у суцільнопресованих магнітопроводах [4]. Тому подальший напрямок розвитку порошкових матеріалів може бути пов'язаний із удосконаленням процесів підготовки і одержання плакованих композиційних порошків із заданими структурою і фізико-технологічними характеристиками та методів отримання із них магнітно-м'яких матеріалів з високими магнітними властивостями.

В зв'язку з цим стає цікавим і перспективним отримання порошкових виробів із шаруватими структурами шляхом створення макрошарів з металевих та неметалевих компонентів або мікрошарів на частинках залізного порошку чи його сплавів шляхом їх плакування. Уявляється можливим шляхом конструювання шарувато-градієнтних магнітопроводів, управляти не тільки магнітними властивостями, але й електроопором, що необхідно для зниження магнітних втрат на вихореві струми, що є важливою умовою роботи суцільно пресованих порошкових виробів в змінних полях [5].

Метою даної роботи є розробка порошкового магнітно-м'якого матеріалу на основі композиційного залізного порошку плакованого оловом, нікелем та фосфором, для створення магнітопроводів для роботи в постійних та змінних полях.

I. Методика експерименту

Комплексне дослідження умов отримання, магнітних і фізико-механічних властивостей дозволяє одержати повну інформацію про експериментальні матеріали і ефективно використовувати ці дані при вирішенні практичних питань по виготовленню магнітопроводів і магнітних систем. Крім необхідної механічної міцності і технологічності до виробів з порошкових магнітно-м'яких композиційних матеріалів пред'являється ряд специфічних вимог: високі значення індукції насичення B_s і магнітної проникності μ ; низькі значення коерцитивної сили H_c , втрат на гістерезис P_r і на вихореві струми P_v . Ці параметри, у свою чергу, залежать від складу і виду

легуючих елементів у матеріалі на основі залізного порошку, його структурно-фазового стану і технології виготовлення, що і обумовлює значення магнітних властивостей розроблювальних матеріалів у постійних і змінних полях промислової частоти.

Отримання плакованих порошків проводилось методом хімічного осадження на залізний порошок фосфору, нікель-фосфору і олову із розчинів солей з використанням різних відновлювачей та комплексоутворювачів. Процес нанесення покриття шляхом хімічного відновлення забезпечує можливість отримання рівного по товщині і якості покриття на усіх ділянках рельєфної поверхні за умови доступу до неї розчину (рисунок 1). При цьому встановлено, що при плакуванні залізного порошку нікель-фосфором з лужного середовища забезпечується одержання залізо-нікель-фосфорних порошків з меншим, у порівнянні з кислим середовищем, вмістом нікелю і фосфору, що особливо помітно після відпалювання порошків.

При виготовленні порошкових магнітно-м'яких матеріалів необхідно враховувати деякі особливості формування порошкових сумішей та плакованих

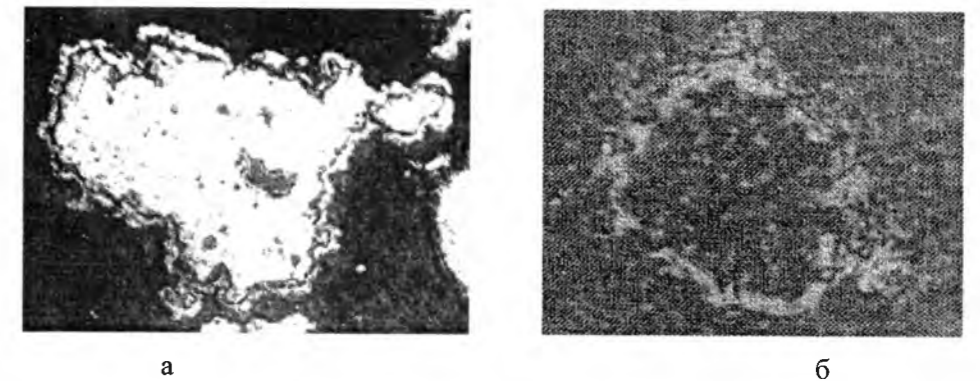


Рис. 1. Мікроструктура залізних порошків плакованих Sn (а) і Ni-P (б) x 360.

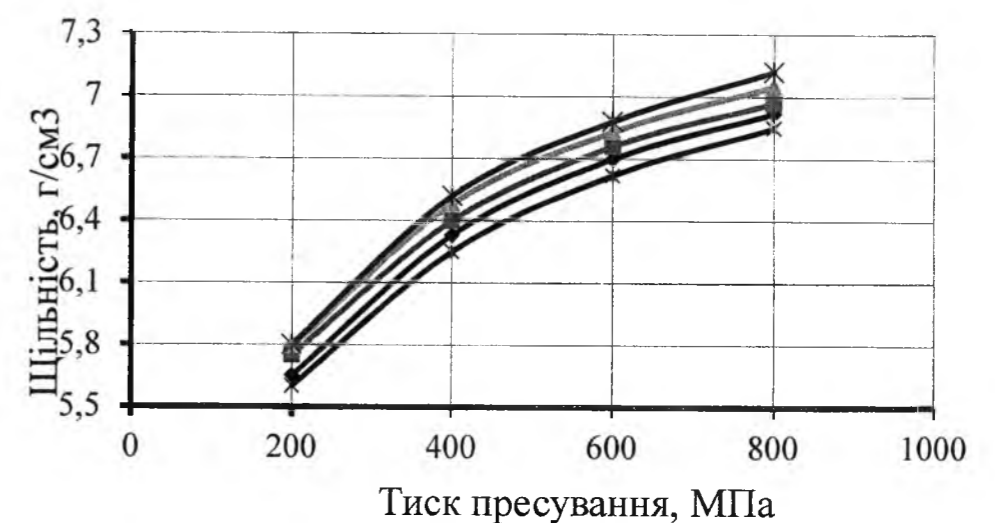


Рис. 2. Залежність щільності зразків із плакованого залізного порошку ПЖРВ3.200.28 від тиску пресування: 1 – ПЖРВ3.200.28 плакований оловом; 2 – ПЖРВ3.200.28 плакований нікель-фосфором (шел); 3 – ПЖРВ3.200.28 плакований нікель-фосфором (кісл); 4 – ПЖРВ3.200.28 вихідний; 5 – ПЖРВ3.200.28 з фосфором.

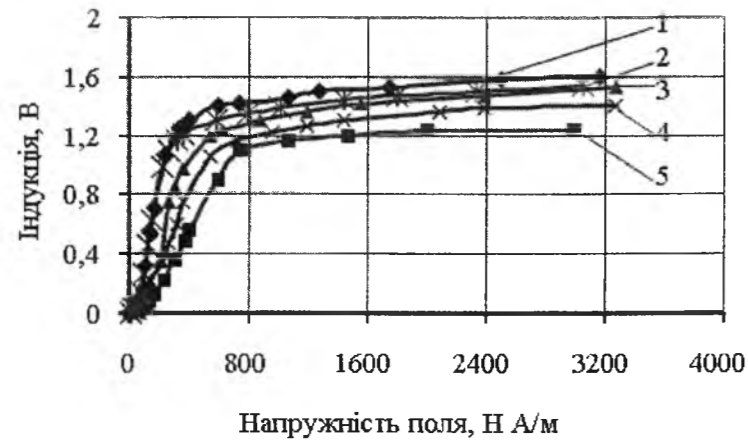


Рис. 3. Криві намагнічування зразків із плакованого залізного порошку у постійному магнітному полі: 1 – зразки із заліза плакованого фосфором; 2 – зразки із заліза плакованого оловом; 3 – зразки із заліза; 4 – зразки із заліза плакованого нікель-фосфором (лужне середовище); 5 – зразки із заліза плакованого нікель-фосфором (кисле середовище).

Таблиця
Вплив плакування порошоків на щільність зразків та їх магнітні властивості у постійному і змінному полі

Склад покриття на частинках залізного порошку	Щільність γ г/см ³	Електричний опір, Ом·м	Постійне поле		Зміне поле	
			B_{2500} , Тл	μ_{max}	B_{2500} , Тл	$P_{1,0/50}$, Вт/кг
Плакування Р	7,28	17	1,52	3700	1,27	25,4
Плакування Ni-P (лужний метод)	7,26	17	1,35	1280	1,15	17,5
Плакування Ni-P (кислотний метод)	7,14	16	1,22	1300	1,09	13,6
Плакування Sn	7,28	15	1,45	3800	1,25	14,9
Залізо ПЖРВ3.200.28	7,25	11	1,4	3200	1,22	38

порошків на основі заліза.

Спочатку було визначено ущільнюваність залізного порошку ПЖРВ3.200.28 плакованого фосфором, нікель-фосфором та оловом при кімнатній температурі (рисунок 2). Як видно з рисунку 2, плакування вітчизняного залізного порошку металами дозволяє підвищити його ущільнюваність на 0,1 - 0,2 г/см³, що відбувається за рахунок того, що більш пластичні плівки покриття сприяють кращій деформації частинок порошку при пресуванні на всьому діапазоні тисків. Зниження ущільнюваності відбувається лише при застосуванні фосфору, що обумовлено крихкістю останнього.

Магнітні властивості магнітно-м'яких матеріалів суттєво залежать від режимів спікання і високотемпературних відпалів, у процесі яких формується кінцева структура порошкового матеріалу. Наявність домішок С, О₂ погіршує магнітні властивості виробів, знижуючи магнітну індукцію і проникність та збільшуючи коерцитивну силу і питомі магнітні втрати. Тому всі технологічні операції відпалювання і термічної обробки в роботі проводили в вакуумі, що дозволяє захистити матеріал при температурі 1250 °С протягом 2 годин.

Криві намагнічування зразків кільцевої форми розміром 35x25x5 мм у постійних полях визначали на вимірювальній інформаційній системі В-5045

балістичним методом. На рисунку 3 приведені криві намагнічування в постійному полі зразків, отриманих із залізних порошоків, плакованих фосфором, нікель-фосфором та оловом.

Для вивчення магнітних характеристик зразків у змінних полях використовували ватметрову схему вимірювання за допомогою ферометра Ф5 при синусоїдальному режимі магнітної індукції. За допомогою ферометра знімалися дані для динамічної основної кривої намагнічування і визначалися питомі магнітні втрати в матеріалі при частоті 50 Гц (таблиця 1).

II. Результати та обговорення

Як видно з даних представлених на рис. 3 і в табл. 1, плакування залізного порошку фосфором дозволяє на 15 % підвищити магнітну проникність і на 30 – 33 % зменшити магнітні втрати. Найбільш суттєве зниження магнітних втрат (до 60 %) досягається при використанні залізного порошку плакованого оловом та нікель-фосфором із кислого середовища.

Підвищення магнітних властивостей матеріалів із плакованих порошоків пов'язане з утворенням гомогенних твердих розчинів плакуючих добавок в

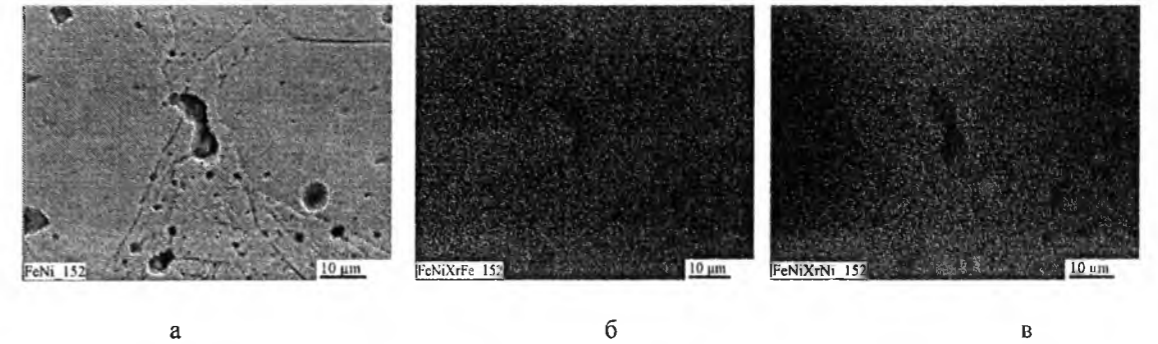


Рис. 4. Мікрорентгеноспектральний аналіз зразків із залізного порошку плакованого нікель-фосфором: а – в електронних променях; б – в характеристичних промінях заліза; в – в характеристичних промінях нікелю.

залізі, що підтверджується результатами металографічного та рентгенофазового аналізів спечених матеріалів.

У разі підвищення температури спікання спостерігається перерозподіл покриття: частина атомів металу, що покриває залізну частинку, дифундує у глибину частинки, тому товщина покриття частинок зменшується. Це підтверджують і проведені дослідження мікроструктури зразків на рентгенівському мікроаналізаторі "Supergrob-733" при збільшенні в 1500 і вище (рисунок 4).

Як показав мікрорентгеноспектральний аналіз, у випадку плакування заліза нікель-фосфором відбувається дифузія елементів покриття частинок у глибину зерен заліза, що приводить до їх насичення нікель-фосфором. Це в свою чергу приводить до зміни фізико-механічних та магнітних властивостей матеріалу. Оскільки магнітні властивості матеріалу є структурно залежними характеристиками, збагачена легуючим компонентом при поверхнева частина зерен є зоною підвищеного електричного опору, що впливає на загальні магнітні втрати зразка. Вимірювання електричного опору зразків із плакованих порошоків показало, що їх електричний опір зростає на 35 – 40 % у порівнянні із зразками з чистого заліза (таблиця).

Таким чином, плакування залізного порошку металевими компонентами дозволяє отримати структуру яка відрізняється від структури отриманої при звичайному механічному змішуванні легуючої добавки із залізним порошком. Це дозволяє стверджувати, що матеріали отримані із плакованих залізних порошоків є більш перспективними з точки зору їх подальшого застосування для магнітно-

м'яких матеріалів, що працюють у змінних полях.

Висновки

- Показано, що плакування залізного порошку вітчизняного виробництва металевими компонентами дозволяє підвищити його ущільнюваність на 0,1 - 0,2 г/см³, що відбувається за рахунок того, що більш пластичні плівки покриття сприяють кращій деформації частинок порошку при пресуванні на всьому діапазоні тисків.
- Дослідження магнітних властивостей порошкових матеріалів із плакованих порошоків показало, що плакування залізного порошку фосфором, оловом, нікель-фосфором дозволяє знизити магнітні втрати матеріалу до 15 – 20 Вт/кг при індукції 1 Тл, що в 2 - 3 рази нижче ніж у матеріалів із залізного порошку. Зменшення магнітних втрат відбувається за рахунок утворення твердих розчинів, що приводить до збільшення на 35 - 40% електричного опору матеріалів.
- Результати проведених досліджень можуть бути використані при створенні магнітно-м'яких композитів для роботи у змінних полях промислової частоти.

Мініцький А.В. - кандидат технічних наук, доцент кафедри високотемпературних матеріалів та порошкової металургії інженерно-фізичного факультету НТУУ «КПІ», старший науковий співробітник.

[1] Д.Д. Мишин, Магнитные материалы (Высшая школа, Москва, 1981).
 [2] Л.Н.,Тулчинский, О.А. Панасюк, Порошковая металлургия, 7(8), 53 (1995).
 [3] B. Sustarsic, A. Sirc, D. Milyavec, Conference Proceedings PM Functional Materials 4, 629 (2004).
 [4] Y. Shimada et al., Powder Metall 53(8), 686 (2006).
 [5] А.В. Мініцький, Розробка та властивості порошкових магнітно-м'яких матеріалів на основі композиційних залізних порошоків для деталей електротехнічного призначення. Автореферат дисертації на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук (2007).

УДК 621.891+621.89+621.567; 539.62

ISSN 1729-4428

Г.О. Сіренко, Л.М. Солтис, І.В. Сулима

Кореляція протизносних і антифрикційних властивостей карбоволокниста з твердістю та шорсткістю металевих суміжних поверхонь

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, вул. Шевченка, 57,
м. Івано-Франківськ, 76025, Україна, e-mail: orijant@gmail.com

Виявлено кореляційні зв'язки між коефіцієнтом тертя та інтенсивністю зношування політетрафторетилену – карбопластика, отриманого за ХМА-технологією, та природою, твердістю, шорсткістю (вихідною та тією, що виникла в процесі тертя та зношування), зміною шорсткості суміжної поверхні, шляхом тертя тощо під час фрикційних випробувань за сталої температури та надвисоких і високих питомих навантажень (при нормальних навантаженнях 40-100 Н на один зразок).

Ключові слова: шорсткість, інтенсивність зношування, тертя, композиційний полімерний матеріал, металеві суміжні поверхні, питомі навантаження, кореляція.

Стаття постуила до редакції 20.07.2014; прийнята до друку 15.09.2014.

Вступ

Вуглецеві волокна [1, 2] використовують для створення ефективних композиційних полімерних матеріалів антифрикційного призначення [3-5]. Під час дослідження протизносних і антифрикційних властивостей односпрямованих карбопластиків при контакті з металевими поверхнями автори [6-8] та інші використали різні схеми контакту: «площина-площина», «циліндр на вхрест», «циліндр-площина», «циліндр-циліндр», «вал-напіввкладка», «сфера на площині», «голка-диск» або «голка-кільце» тощо. Зміна схеми контакту приводила до зміни інтенсивності зношування на порядок [7, 8] і це не дозволяло зробити порівняльні висновки.

Єдиного погляду на вплив часу (шляху) тертя, навантаження, швидкості ковзання, температури тощо на зносостійкість та коефіцієнт тертя не виявлено [9, 10].

Під час дослідження антифрикційних властивостей односпрямованих карбопластиків вибрані відносно невеликі нормальні навантаження на зразок (від 1,5 до 20 Н), що не дозволяє зробити повний аналіз впливу навантаження на протизносні властивості [11]. Вплив навантаження на інтенсивність зношування під час постійного та змінного руху більш суттєвий, ніж на коефіцієнт тертя [11-13].

Збільшення зношування односпрямованих карбопластиків із зростанням швидкості руху та питомих навантажень автори [14] пояснюють

зростанням температури контакту і, відповідно, руйнацією адгезійних зв'язків волокно-матриця. Автори [7, 8, 15] пояснюють відмінності зносостійкості односпрямованих карбопластиків, які містять волокна типу НТ (високоміцні, карбонізовані) і НМ (високомодульні, графітовані) тим, що графітовані волокна НМ мають самозмащувальні властивості. Вуглецеві волокна діють як резервуар вуглецю, який легко відокремлюється від поверхні незалежно від орієнтації волокна і бере участь у механізмі змащення суміжних поверхонь твердих тіл [16, 17].

Суттєвим недоліком переважної більшості проведених досліджень є недотримання постійного теплового режиму в процесі тертя. Підвищення температури в зоні контакту за рахунок тепла тертя приводить до неможливості порівняння результатів експериментів. Температура вносила суттєві зміни у величини зносу і коефіцієнти тертя карбопластиків. Різниця цих результатів також пов'язана з різними схемами і умовами досліджень.

Під час зростання концентрації волокон типу НТ до 50 об. % анізотропія структури проявляється на зносостійкості карбопластика в меншій мірі [7, 13]. Знайдено, що для композитів з волокнами типу НТ зростання об'ємної частки вуглецевих волокон збільшує зносостійкість, а для композитів із волокнами типу НМ спостерігається зворотна залежність [11] або зносостійкість мало змінюється [18].

Механізм зношування карбопластиків

пояснюють [19] з позиції руйнування адгезійних зв'язків «волокно-матриця», яке має місце для волокон з малим подовженням під час розриву і пружнодеформованими та орієнтованими у напрямку NN. Але ця теорія не пояснює орієнтаційних ефектів зносостійкості і коефіцієнта тертя LL- і LT-напрямок. У [20] розрахунками показано, що руйнування карбопластиків під час тертя та зношування відбувається за рахунок накопичення і вивільнення енергії, утворення тріщин в матриці, при цьому досягнення ефективної довжини вуглецевих волокон сприяє зупиненню розвитку тріщин.

Механізм зношування односпрямованих карбопластиків пояснюють також [21] зароджуванням розколин у глибині поверхневого шару, їх переміщенням по поверхні та відшаруванням пластинчастих частинок під дією нормальних і тангенціальних навантажень. Тут теорія зношування металів відшаруванням [22] розповсюджена на зношування карбопластиків. Композити на основі терморективних смол і ВВ типу НТ і НМ чутливі до високих локальних навантажень і високих швидкостей деформацій, які викликають крихкий злам матриці і волокон [23].

Огляд літературних джерел інформації по дослідженню антифрикційних карбопластиків приведений у [24]. У роботах [25-29] досліджені антифрикційні та протизносні властивості орієнтованих [25, 27] та отриманих за ХМА-технологією [26, 28] карбопластиків під час сталої температури поверхонь тертя, при цьому показано вплив природи [27, 28] та шорсткості суміжних металевих поверхонь на протизносні та антифрикційні властивості карбопластиків.

Мета роботи полягала у виявленні кореляційних зв'язків між коефіцієнтом тертя та інтенсивністю зношування ПТФЕ – карбопластика, отриманого за ХМА-технологією, та природою, твердістю, шорсткістю (вихідною та тією, що виникла в процесі тертя та зношування), зміною шорсткості суміжної поверхні, шляхом тертя тощо під час фрикційних випробувань за сталої температури та надвисоких і високих питомих навантажень (при нормальних навантаженнях 40-100 Н на один зразок).

І. Експериментальна частина

1.1. Матеріали досліджень.

Досліджували вплив твердості та вихідної шорсткості металевих поверхонь ($\sqrt{m_0}$)₁ без та з покриттями на антифрикційні та протизносні властивості полімерних композитів на основі ПТФЕ + 20 % карбонізованого за 1123 К в СН₄ вуглецевого волокна УТМ-8 [флубон-15(20)]: на шорсткість поверхонь ($\sqrt{m_0}$)₂ та приріст шорсткості Δ_2 $i = (\sqrt{m_0})_2 - (\sqrt{m_0})_1$, де m_0 – момент нульового порядку спектральної щільності ізотропної шорсткої поверхні металу (контртіла), пов'язаного з висотними параметрами, після 22 км тертя та

зношування; на питому інтенсивність об'ємного зношування та коефіцієнт тертя під час випробувань в режимі надграничних [$I_1(S_1 = 0 - 2$ км), $\mu_1(S_1)$] та граничних [$I_2(S_2 = 2 - 22$ км), $\mu_2(S_2)$] питомих навантажень.

1.2. Методи випробування.

1. Антифрикційні випробування (інтенсивність зношування та коефіцієнт тертя) проводили за схемою контакту [II-2] [5] «сфера полімерного зразка – площа металевого контртіла» під час нормального навантаження на один зразок $N_i = 100$ Н = const на шляху випробувань $S_1 = 0 \dots 2$ км (надграничні питомі навантаження: $p_0 \approx$ НВ (пружна твердість) полімерного композиту) та $S_2' = 2 \dots 22$ км (граничні питомі навантаження p); швидкість ковзання $v = 0,33$ м/с; температура поверхні металічного контртіла на відстані 1-2 мм від поверхні тертя $T = 303 \pm 2$ К (тертя без мащення – у середовищі вологого повітря) [під час випробування флубону-15(20)].

2. У якості металевих контртіл вибрані [30]:

- мосяж (латунь) ЛС 59-1 (59 % Cu + 40 % Zn + 1 % Pb) без (твердість за Бринеллем НВ 991 МПа; $R_{a0} = 0,35$ мкм) та з Cr-покриттям (НВ 925 МПа; $R_{a0} = 0,44$ мкм);

- алюмінієвий стоп Д16 (дуралюмін) (94,7-92,4 % Al + 3,8-4,9 % Cu + 1,2-1,8 % Mg + 0,3-0,9 % Mn) без (НВ 1240 МПа; $R_{a0} = 0,44$ мкм) та з оксидним покриттям (НВ 1275 МПа; $R_{a0} = 4,0$ мкм); з оксидним покриттям + MoS₂ (НВ 1285 МПа; $R_{a0} = 1,75$ мкм); з Cr-покриттям (НВ 1260 МПа; $R_{a0} = 0,29$ мкм);

- титановий стоп ВТ 1-00 (технічно чистий титан- α) без (НВ 1720 МПа; мікротвердість H_{100} 3500 МПа; $R_{a0} = 0,34$ мкм) та з оксидним покриттям: за звичайною технологією термообробки (НВ 1760 МПа; H_{100} 5600 МПа; $R_{a0} = 0,53$ мкм) і за технологією лазерного зміцнення (НВ 7600 МПа; H_{100} 9300 МПа; $R_{a0} = 0,40$ мкм);

- сталь 45 [середньовуглецева (0,42-0,5% С) нетермооброблена] без (НВ 1890 МПа; $R_{a0} = 0,24$ мкм) та Zn-покриттям (НВ 2030 МПа; $R_{a0} = 0,36$ мкм);

- титано-цирконієвий стоп РК-20 без (НВ 3500 МПа; H_{100} 3900 МПа; $R_{a0} = 0,026$ мкм) та з оксидним покриттям: за звичайною технологією термообробки (НВ 2130 МПа; H_{100} 6800 МПа; полірована поверхня: $R_{a0} = 0,023$ мкм) та за технологією лазерного зміцнення (НВ 6800 МПа; H_{100} 11000 МПа; $R_{a0} = 0,30$ мкм); з TiN-покриттям (НВ 10050 МПа; H_{100} 11450 МПа; полірована поверхня: $R_{a0} = 0,028$ мкм).

3. Полімерні зразки послідовно припрацьовували на шліфувальній шкурці відповідної до завдання дослідження зернистості, що знаходилися на масивному плоскому металевому тілі. Металева контртіла шліфували, а потім оброблювали на шліфувальній шкурці відповідної до завдання дослідження зернистості у випадкових напрямках (для того, щоб отримати поверхню, яка була б близькою до анізотропної поверхні). Далі полімерні зразки припрацьовували на металевому контртілі при

робочих трибопараметрах випробувань до досягнення приблизно 100% дзеркальної поверхні. Після припрацювання полімерних зразків металеве контртіло знову припрацьовували на шліфувальній шкурці відповідної до завдання дослідження зернистості, що знаходилися на масивному плоскому металевому тілі.

4. Профілограми мікрошорсткості поверхонь знімали за допомогою профілометра-профілографа ВЭИ «Калибр» моделі «201» та моделі «252». Для одного напрямку знімали 50-60 базових довжин профілограм для металевих контртіла і 10-15 базових довжин профілограм для полімерного зразка. Для ізотропної поверхні профілограму знімали під кутом $\sim 45^\circ$ до напрямку ковзання. Ділянки зйомки поверхні були рівнорозподілені за слідом тертя. Статистичні характеристики різних ділянок поверхні були однаковими в статистичному відношенні.

Профілограми оброблялися за методом МНК: знаходили середньоарифметичне відхилення профілю поверхні R_a , щільність нулів D_0 і щільність екстремумів D_{extr} . Виміряна R_a і розрахункова за профілограмами D_0 (для моделі «252» D_0 виміряна) були статистично рівні.

Великий об'єм виборки і рівномірний розподіл її по поверхні контртіла або зразка забезпечили рівень вмісту довгохвильових компонентів спектру, і, таким чином, показність моментів спектральної щільності. Границя дрібномасштабних мікронерівностей у ділянці малих довжин хвиль спектру була обмежена величиною, яка не перебільшувала у 2-3 рази похибку вимірювань. Параметр широкосмугаєстості спектру α був більше 1,8, тобто тієї величини, яка характерна для «білого шуму».

За результатами обробки профілограм визначали моменти нульового m_{00} , другого m_{02} , m_{20} , m_{11} та четвертого m_{13} , m_{31} , m_{22} , m_{04} , m_{40} порядків спектральної щільності (СЩ) розподілу висот вершин нерівностей, кривин у вершинах нерівностей та градієнтів шорсткої поверхні.

II. Результати та обговорення

2.1. Результати експерименту [28] були доповнені нашими дослідженнями (табл. 1) і піддані кореляційному аналізу (табл. 2).

Під час кореляційного аналізу розраховували вибірковий коефіцієнт кореляції $|r_p|$ ($N=15$) та визначали його значущість (рівень значущості $\alpha=0,05$):

• за критичним коефіцієнтом кореляції $r_{кр}\{q=1-(\alpha/2)=0,975$; число ступенів вільності $f=N-2=15-2=13\}=0,5139$ [31], порівнюючи $|r_p|$ з $r_{кр}$ та визначали при цьому ступінь лінійності кореляційного зв'язку за співвідношеннями:

$$\xi_1(r) = \frac{|r_p|}{r_{кр}}; \xi_1(R) = \frac{|R_p|}{r_{кр}}; \xi_1(\bar{R}) = \frac{|\bar{R}_p|}{r_{кр}}, \quad (1)$$

де r_p , R_p , \bar{R}_p – розрахункові значення коефіцієнтів кореляцій, частинних інваріантних комбінацій

коефіцієнтів кореляції та середнього значення узагальненого коефіцієнта кореляцій, а ступінь нелінійності кореляційного зв'язку – за співвідношеннями:

$$\xi_2(r) = \frac{r_{\bar{e}\delta}}{|r_p|}; \xi_2(R) = \frac{R_{\bar{e}\delta}}{|R_p|}; \xi_2(\bar{R}) = \frac{\bar{R}_{\bar{e}\delta}}{|\bar{R}_p|}; \quad (2)$$

• за теоретичним значенням критерію Стьюдента $t_T\{q=1-(\alpha/2)=0,975$; $f=N-2=13\}=2,160$ [31], розраховуючи статистику [32], порівнюючи $|t_p|$ з t_T :

$$|t'_p| = \frac{r_p}{\sqrt{1-r_p^2}} \sqrt{n-2}; |t''_p| = \frac{R_p}{\sqrt{1-R_p^2}} \sqrt{n-2};$$

$$|t'''_p| = \frac{\bar{R}_p}{\sqrt{1-\bar{R}_p^2}} \sqrt{n-2}, \quad (3)$$

визначаючи ступінь лінійності лінійного зв'язку за співвідношеннями:

$$\xi_1(t') = \frac{|t'_p|}{t_T}; \xi_1(t'') = \frac{|t''_p|}{t_T}; \xi_1(t''') = \frac{|t'''_p|}{t_T}, \quad (4)$$

а ступінь нелінійності – за співвідношеннями:

$$\xi_2(t') = \frac{t_T}{|t'_p|}; \xi_2(t'') = \frac{t_T}{|t''_p|}; \xi_2(t''') = \frac{t_T}{|t'''_p|}; \quad (5)$$

• за функцією перетворення Фішера, розраховуючи статистику [32] та середнє квадратичне відхилення [32], порівнюючи $|z_p|$ зі стандартом у вигляді добутку $\sigma_z \cdot z_T\{q=1-(\alpha/2)=0,975\}=0,5668$, де $z_T\{q=0,975\}=1,96$ (квантиль нормованого нормального розподілу) [32], визначаючи при цьому ступінь лінійності кореляційного зв'язку за співвідношеннями:

$$\xi_1(z') = \frac{|z'_p|}{(\sigma_r \cdot z_q)}; \xi_1(z'') = \frac{|z''_p|}{(\sigma_r \cdot z_q)}; \xi_1(z''') = \frac{|z'''_p|}{(\sigma_r \cdot z_q)}, \quad (6)$$

а ступінь нелінійності – за співвідношеннями:

$$\xi_2(z') = \frac{(\sigma_r \cdot z_q)}{|z'_p|}; \xi_2(z'') = \frac{(\sigma_r \cdot z_q)}{|z''_p|}; \xi_2(z''') = \frac{(\sigma_r \cdot z_q)}{|z'''_p|}. \quad (7)$$

Результати розрахунків за табл. 1 коефіцієнтів кореляції та ступенів лінійності та нелінійності кореляційних зв'язків зведені в табл. 2.

2.2. Загальний аналіз результатів досліджень.

1. Як видно з табл. 2, твердість НВ поверхонь металевих контртіл без та з покриттями має нелінійні кореляційні зв'язки – нелінійно впливає на шорсткість $(\sqrt{m_0})_2$ цих поверхонь після 22 км тертя та зношування, питому інтенсивність об'ємного зношування I_1 та коефіцієнт тертя μ_1 у режимі надграничних навантажень ($S_1=0...2$ км) та питому інтенсивність об'ємного зношування I_2 та коефіцієнт тертя μ_2 у режимі граничних навантажень ($S_2=2...22$ км) та приріст шорсткості поверхонь контртіл $\Delta_{2-1}=(\sqrt{m_0})_2-(\sqrt{m_0})_1$ зі ступенями нелінійності ξ_2 : від 1,278 до 1,365 (для зв'язку НВ $\sim (\sqrt{m_0})_2$) та від 2,318 до 3,672 (для зв'язків НВ $\sim I_1$, НВ $\sim I_2$, НВ $\sim \mu_1$, НВ $\sim \mu_2$, НВ $\sim \Delta_{2-1}$) під час випробувань

Таблиця 1
Антифрикційні властивості композиту на основі ПТФЕ + 20% карбонового волокна УТМ-8 [флубон-15(20)] під час тертя та зношування по металевих стопах без та з покриттями

Металевий стоп (контртіло)	НВ, МПа	$\sqrt{m_0}$, мкм			Питома інтенсивність об'ємного зношування $I_i, \times 10^{-7}$ [мм ³ /(Н·м)]		Коефіцієнт тертя	
		до тертя $(\sqrt{m_0})_1$	після тертя $(\sqrt{m_0})_2$	Δ_{2-1}	I_1	I_2	μ_1	μ_2
					$S_1=0-2$ км	$S_2=2-22$ км	$S_1=0-2$ км	$S_2=2-22$ км
Мосяж ЛС 59-1	991	0,439	0,376	-0,063	78,5	12,4	0,25	0,27
Мосяж ЛС 59-1 з хромовим покриттям	925	0,551	0,501	-0,050	126	4,1	0,39	0,66
Алюмінієвий стоп Д-16	1240	2,356	4,549	+2,193	4860	4620	0,66	0,66
Алюмінієвий стоп Д-16 з оксидним покриттям	1275	5,013	3,760	-1,253	273	18,2	0,48	0,52
Алюмінієвий стоп Д-16 з оксидним покриттям + антифрикційні частинки MoS ₂	1285	2,193	3,296	+1,103	257	16,8	0,66	0,48
Алюмінієвий стоп з хромовим покриттям	1260	0,363	3,760	+3,397	408	112	0,48	0,39
Титановий стоп ВТ 1-00	1720 (3500*)	0,426	0,351	-0,075	110	15,8	0,18	0,28
Титановий стоп ВТ 1-00 з оксидним покриттям	1760 (5600*)	0,664	0,439	-0,225	96	10,3	0,48	0,48
Титановий стоп ВТ 1-00 після лазерного зміцнення	7600 (9300*)	0,501	0,526	+0,025	177	50,7	0,48	0,49
Сталь 45	1890	0,301	0,351	+0,050	179	22,9	0,24	0,25
Сталь 45 з цинковим покриттям	2030	0,451	0,614	+0,163	25,6	2,9	0,32	0,48
Титано-цирконієвий стоп РК-20	3300 (3900*)	0,033	0,050	+0,017	65	13,5	0,32	0,38
Титано-цирконієвий стоп РК-20 з оксидним покриттям	2130 (6800*)	0,029	0,056	+0,027	37,2	6,9	0,36	0,35
Титано-цирконієвий стоп РК-20 після лазерного зміцнення	6800 (11000*)	0,376	0,188	-0,188	96	7,1	0,30	0,38
Титано-цирконієвий стоп РК-20 з поверхневим шаром TiN	10050 (11450*)	0,035	0,049	+0,014	32,5	5,2	0,28	0,36

* Мікротвердість H_{100}

полімерного композиту на основі ПТФЕ + 20% УТМ-8 [флубон-15(20)].

2. Між вихідною шорсткістю $(\sqrt{m_0})_1$ та шорсткістю $(\sqrt{m_0})_2$ поверхонь контртіл, що утворилася в процесі 22 км тертя та зношування, існує надійний лінійний зв'язок зі ступенем лінійності ξ_1 від 1,431 до 1,812, при цьому, так як $r_{xy} > 0$, то зменшення вихідної шорсткості $(\sqrt{m_0})_1$ приводить до зменшення шорсткості $(\sqrt{m_0})_2$, що

утворилась на поверхні контртіла після тертя та зношування полімерного композиту.

3. Вихідна шорсткість $(\sqrt{m_0})_1$ поверхні контртіла та приріст шорсткості її у процесі тертя Δ_{2-1} нелінійно впливають на питому інтенсивність об'ємного зношування I_1 та I_2 зі ступенем нелінійності $\xi_2=1,024-1,917$ під час випробувань зразків полімерного композиту флубон-15(20).

4. Для композиту флубон-15(20) існує лінійний зв'язок між вихідною шорсткістю поверхні контртіла

Таблиця 2
Результати розрахунків коефіцієнтів кореляцій та їх значущості ($\alpha=0,05$) для флубону-15(20) за результатами досліджень табл. 1 (жирним шрифтом відмічено значущі коефіцієнти кореляції та ступені лінійності (ξ_1) та нелінійності (ξ_2), які більші за 1,0)

Кореляційний зв'язок	Коефіцієнт кореляцій	Ступінь лінійності			Ступінь нелінійності		
		$\xi_1(r)$	$\xi_1(t)$	$\xi_1(z)$	$\xi_2(r)$	$\xi_2(t)$	$\xi_2(z)$
$HB \sim (\sqrt{m_0})_2$	-0,4020	0,782	0,733	0,752	1,278	1,365	1,330
$HB \sim I_1 (S_1)$	-0,1930	0,376	0,328	0,345	2,663	3,046	2,900
$HB \sim I_2 (S_2)$	-0,1690	0,329	0,286	0,301	3,041	3,494	3,322
$HB \sim \mu_1 (S_1)$	-0,2217	0,431	0,380	0,398	2,318	2,635	2,514
$HB \sim \mu_2 (S_2)$	-0,1610	0,313	0,272	0,287	3,192	3,672	3,490
$HB \sim \Delta_{2-1} [(\sqrt{m_0})_2 - (\sqrt{m_0})_1]$	-0,2118	0,412	0,362	0,379	2,426	2,764	2,636
$(\sqrt{m_0})_1 \sim (\sqrt{m_0})_2$	0,7354	1,431	1,812	1,659	0,699	0,552	0,603
$(\sqrt{m_0})_1 \sim I_1 (S_1)$	0,3372	0,656	0,598	0,619	1,524	1,673	1,615
$(\sqrt{m_0})_1 \sim I_2 (S_2)$	0,2983	0,580	0,522	0,543	1,723	1,917	1,842
$\Delta_{2-1} \sim I_1 (S_1)$	0,5019	0,977	0,969	0,974	1,024	1,032	1,027
$\Delta_{2-1} \sim I_2 (S_2)$	0,4744	0,923	0,900	0,910	1,083	1,112	1,099
$\Delta_{2-1} \sim (\sqrt{m_0})_2$	0,5898	1,148	1,219	1,195	0,871	0,820	0,837
$I_1 (S_1) \sim I_2 (S_2)$	0,9978	1,942	25,301	6,032	0,515	0,040	0,166
$(\sqrt{m_0})_1 \sim \mu_1 (S_1)$	0,5614	1,092	1,132	1,120	0,915	0,883	0,893
$(\sqrt{m_0})_1 \sim \mu_2 (S_2)$	0,4691	0,913	0,887	0,898	1,096	1,128	1,114
$\Delta_{2-1} \sim \mu_1 (S_1)$	0,4723	0,919	0,894	0,905	1,088	1,118	1,105
$\Delta_{2-1} \sim \mu_2 (S_2)$	0,1630	0,317	0,276	0,290	3,153	3,626	3,446

$(\sqrt{m_0})_1$ та коефіцієнтом тертя μ_1 у режимі надграничних навантажень ($S_1=0...2$ км) зі ступенем лінійності $\xi_1=1,092-1,132$, а між вихідною шорсткістю поверхні контртіла $(\sqrt{m_0})_1$ та коефіцієнтом тертя μ_2 у режимі критичних навантажень ($S_2=2...22$ км), приростом шорсткості поверхні контртіла Δ_{2-1} та коефіцієнтом тертя μ_1 та μ_2 існують нелінійні зв'язки зі ступенем нелінійності $\xi_2=1,088-3,626$.

5. Відмітимо також, що під час випробувань композиту флубон-15(20) приріст шорсткості поверхні контртіла Δ_{2-1} у процесі тертя та зношування лінійно змінює шорсткість поверхні контртіла $(\sqrt{m_0})_2$, що утворилася в процесі тертя та зношування за 22 км, зі ступенем рівності $\xi_1=1,148-1,219$. Цікаво, що між інтенсивністю зношування I_1 в режимі надграничних навантажень та I_2 в режимі граничних навантажень існує лінійний зв'язок зі ступенем лінійності $\xi_1=1,942-25,301$.

2.3. Індивідуальний аналіз результатів досліджень.

1. Як видно з табл. 1, контртіла (метали та стопи) без покриття за зносостійкістю полімерного композиту на основі ПТФЕ + 20% карбонізованого волокна УТМ-8 [(1/ I_i), $\times 10^{-3}$] можна розташувати у такі мінорантні ряди:

- $S_1 = 0...2$ км (надграничні питомі навантаження)
- $(Al-Cu-Mg-Mn) \ll (Fe-C) < Ti < (Cu-Zn-Pb) < (Ti-Zr)$, $0,2 \ll 5,6 < 9,1 < 12,7 < 15,4$;
- $S_2 = 2...22$ км (граничні питомі навантаження)
- $(Al-Cu-Mg-Mn) \ll (Fe-C) < Ti < (Ti-Zr) < (Cu-Zn-Pb)$, $0,2 \ll 43,7 < 63,3 < 74,1 < 80,7$.

2. Cr-покриття поверхні контртіла мосяжа ЛС 59-1 збільшує I_1 у 1,61 рази під час випробування флубон-15(20) та зменшує I_2 у 3,02 рази, у той же час Cr-покриття поверхні контртіла алюмінієвого стопу Д-16 знижує I_1 флубону-15(20) у 11,91 раз під час випробувань у режимі надграничних питомих навантажень, а також знижує I_2 у 41,25 рази під час випробувань у режимі граничних питомих навантажень.

3. Оксидація поверхні контртіла – алюмінієвого

стопу Д-16 без чи разом з частинками MoS_2 приводить до зменшення I_1 флубону-15(20) у 17,80 рази та у 18,91 рази відповідно до покривної технології під час випробувань у режимі надграничних питомих навантажень, та зменшує I_2 у 253,85 рази і 275,0 рази відповідно до покривної технології під час випробувань у режимі граничних питомих навантажень.

4. Оксидація поверхні контртіла – титанового стопу ВТ 1-00 приводить до значно меншого ефекту, ніж алюмінієвого стопу Д-16: I_1 флубону-15(20) зменшується у 1,15 рази під час випробувань у режимі надграничних питомих навантажень та I_2 зменшується у 1,53 рази під час випробувань у режимі граничних питомих навантажень.

5. Для контртіла стопу Ti-Zr (РК-20) оксидація поверхні приводить до зменшення I_1 флубону-15(20) у 1,75 рази під час випробувань у режимі надграничних питомих навантажень та зменшення I_2 у 1,96 рази під час випробувань у режимі граничних питомих навантажень, у той же час покриття поверхні РК-20 Ti-N (висока НВ) привело до зниження I_1 у 2,0 рази під час випробувань у режимі надграничних питомих навантажень та до зниження I_2 у 2,60 рази під час випробувань у режимі граничних питомих навантажень.

6. Доповнюючи висновки [28], зауважимо, що внаслідок лазерної обробки поверхні мікротвердість зони лазерного впливу збільшилася від 3,5 до 7,6-9,3 ГПа (для титанового стопу ВТ 1-00), від 3,3 до 5,3 ГПа [для титано-алюмінієвого стопу ПТ-3В (4% Al + 2% V)] і від 3,3-3,9 до 6,8-11,0 ГПа (для титано-цирконієвого стопу РК-20), при цьому структура обробленої зони ВТ 1-00 складалася із кількох шарів: верхній – зона стоплення з $H_{100} \sim 8$ ГПа, нижній – зона термічного впливу з $H_{100} \sim 6$ ГПа.

7. Зміцнення поверхневих шарів титанових стопів у зоні стоплення, ймовірно всього, пов'язане з насиченням поверхні стопу нітрогеном та киснем, внаслідок чого утворюються нітриди і оксиди титану. Зміцнення поверхні в зоні термічного впливу пов'язане з інтенсивною термодеструкцією і рекристалізацією, що зменшує розмір зерна і перешкоджає переміщенню дислокацій.

8. Під час лазерної обробки поверхонь стопів, внаслідок нестабільності переміщення лазерного променя до поверхні, зона стоплення характеризується порушенням початкової шорсткості і нерівномірним розподілом мікронерівностей, що впливало на початковий період тертя (табл. 2). Для композиту на основі поліімиду + 20% графітованого волокна ТГН-2м зносостійкість у початковий період збільшувалася у 3,3 рази (для РК-20) і 5,5 рази (для ВТ 1-00), порівняно з композитом на основі ПТФЕ + 20% карбонізованого вуглецевого волокна. Для основного періоду тертя лазерне зміцнення не вносить суттєвих змін, порівняно з оксидуванням (табл. 2).

При переході від тертя без мащення до тертя у дистильованій воді інтенсивність зношування композиту по стопах РК-20 і ВТ 1-00 після лазерного зміцнення збільшується від 2 до 12 разів [350].

Така технологія зміцнення поверхні Ti- та Ti-Zr-

стопів (контртіл) приводить до збільшення I_1 флубону-15(20) у 1,61 рази (Ti-стоп) та у 1,48 рази (Ti-Zr-стоп) під час випробувань у режимі надграничних питомих навантажень, при цьому I_2 збільшується у 3,21 рази (Ti-стоп) та зменшується у 1,90 рази (Ti-Zr-стоп) під час випробувань у режимі граничних питомих навантажень.

Покриття поверхні контртіла сталі 45 цинком привело до зниження I_1 флубону-15(20) у 6,99 рази під час випробувань у режимі надграничних питомих навантажень та до зниження I_2 у 7,90 рази під час випробувань у режимі граничних питомих навантажень.

Висновки

1. Пошук кореляційних зв'язків між питомими інтенсивностями об'ємного зношування (I_i), коефіцієнтами тертя (μ_i) карбоволокнисту, отриманого за ХМА-технологією з політетрафторетилену + 20% карбонізованого за 1123 К гідратцелюлозного волокна, твердістю (НВ), вихідною $(\sqrt{m_0})_1$ та утвореною в процесі тертя та зношування $(\sqrt{m_0})_2$ та приростом шорсткості $(\sqrt{m_0})_1$ поверхні металевого контртіла на основі сталі 45, мідних, алюмінієвих, титанових стопів без та з хромовим, оксидним, цинковим, MoS_2 , TiN – покриттями під час випробувань в режимах надвисоких [μ_1 , I_1] і високих [μ_2 , I_2] питомих навантажень показало, лише між: вихідною $(\sqrt{m_0})_1$ та утвореною в процесі тертя та зношування $(\sqrt{m_0})_2$ шорсткостями поверхонь; зміною шорсткості (Δ_{2-1}) та шорсткістю $(\sqrt{m_0})_2$, утвореною в процесі тертя та зношування; інтенсивностями об'ємного зношування в режимах надвисоких (I_1) та високих (I_2) питомих навантажень; коефіцієнтом тертя в режимі надвисоких питомих навантажень (μ_1) та вихідною шорсткістю поверхонь $(\sqrt{m_0})_1$, існує тісний лінійний зв'язок, у решти випадків між величинами існує надійний нелінійний зв'язок.

2. Природа металевих стопів контртіла без покриття впливає на зносостійкість полімерного композиту таким чином (у ряду зносостійкість зростає зліва направо): Al \ll Fe $<$ Ti $<$ Ti-Zr $<$ Cu (у режимі високих навантажень).

3. Хромові, цинкові покриття, оксидація поверхні металічного контртіла може приводити до збільшення або зменшення зносостійкості суміжного полімерного композиційного матеріалу, при цьому режим оксидації поверхні (звичайний або за лазерною технологією) значно впливає на зносостійкість композиту.

4. Введення у покриття металеві поверхні контртіла мікрочастинок твердих мастил (MoS_2 , TiN) приводить до збільшення зносостійкості полімерного композиційного матеріалу.

Сіренко Г.О. – академік АТНУ, доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри неорганічної та фізичної хімії;
Солтис Л.М. – член-кореспондент АТНУ, кандидат

хімічних наук, викладач кафедри неорганічної та фізичної хімії;
Сулима І.В. – аспірант кафедри неорганічної та фізичної хімії.

- [1] А.А. Конкин, Углеродные и другие жаростойкие волокнистые материалы (Химия, Москва, 1974).
[2] А.А. Конкин, Термостойкие и негорючие волокна. Жаростойкие углеродные волокна (Химия, Москва, 1978).
[3] Г.А. Сиренко, В.П. Сви́дєрський, В.Д. Герасимов, В.З. Никонов, Антифрикционные термостойкие полимеры (Техніка, Київ, 1978).
[4] Г.А. Сиренко, Антифрикционные карбопластики (Техніка, Київ, 1985).
[5] Г.О. Сіренко, Створення антифрикційних матеріалів на основі порошоків термотривких полімерів та вуглецевих волокон: Дис. ... докт. техн. наук (Ін-т проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАНУ, Київ, 1997).
[6] J.P. Giltrow, J.D. Lancaster, Nature 214(5093), 1106 (1967).
[7] J.P. Giltrow, J.D. Lancaster, Wear 16(5), 359 (1970).
[8] T. Tzukizoe, N. Ohmae, Tribology International 8(4), 171 (1975).
[9] T. Tzukizoe, N. Ohmae, Proc. Intern. Conf. on Wear of materials (St. Luis: Amer. Soc. Mech. Eng., 1977), P. 518.
[10] T. Tzukizoe, N. Ohmae, Frict. and Wear Polym. Compos., Amsterdam 205 (1986).
[11] T. Tzukizoe, N. Ohmae, Industrial Lubrication and Tribology 28(1), 19 (1976).
[12] Z. Eliezer, V.D. Kxanna, M.F. Amateau, Wear 51(3), 169 (1978).
[13] J. Metals and Mater 2(5), 285 (1968).
[14] D. Play, M. Godet, Colleges Internationaux du C. N. R. S., 233 – Polimeres et Lubrification (233), 413 (1975).
[15] L. Eliezer, C.H. Romage, H.G. Rylander, R.H. Flowers, M.F. Amateau, Wear 49(1), 119 (1978).
[16] J.D. Lancaster, Tribology International 12, 65(1979).
[17] I.C. Rosehnan, D. Tabor, J. Phys. D. Appl. Phys. 9(17), 2517 (1976).
[18] T. Tzukizoe, N. Ohmae, Trans. ASME 99 (Ser.F, 4), 401 (1977).
[19] E. Rabinowicz, Friction and wear of materials (Wiley, New-York, 1965).
[20] Г.О. Сіренко, Ю.Д. Пахомов, Фізика і хімія твердого тіла 15(2), 380 (2014).
[21] Sung Nak-Ho, Suh Nam P., Wear 53 (1), 129 (1979).
[22] N.P. Suh, Wear, 5A, 5 (1974).
[23] Betts Scott, Dackow John, Murray Frank, ASLE Proc. 2nd Int. Conf. Solid. Lubr. (Denver Colo, Park Ridge, 111, 1978), P. 195.
[24] Г.О. Сіренко, Ю.Д. Пахомов, Фізика і хімія твердого тіла 15(1), 173 (2014).
[25] Г.О. Сіренко, В.П. Сви́дєрський, Л.Я. Мідак, О.С. Дробот, Проблеми трибології 2, 63 (2004).
[26] Г.О. Сіренко, Л.М. Солтис, В.П. Сви́дєрський, Б.О. Таланкін, Вісник Прикарп. нац. ун-ту ім. В. Стефаника. Сер. Хімія XV, 150 (2012).
[27] Г.О. Сіренко, Л.Я. Мідак, В.П. Сви́дєрський, О.С. Дробот, Л.В. Караванович, Фізика і хімія твердого тіла 6(2), 317 (2005).
[28] Г.О. Сіренко, Л.Я. Мідак, В.П. Сви́дєрський, Л.В. Базюк, Фізика і хімія твердого тіла 6(4), 692 (2005).
[29] Г.О. Сіренко, Л.В. Базюк, Л.Я. Мідак, В.П. Сви́дєрський, О.С. Дробот, Фізика і хімія твердого тіла 10(4), 929 (2009).
[30] О.М. Бялік, В.С. Черненко, В.М. Писаренко, Ю.Н. Москаленко, Металознавство (Політехніка, Київ, 2002).
[31] П. Мюллер, П. Нойман, Р. Шторм, Таблицы по математической статистике (Финансы и статистика, Москва, 1982).
[32] М.Н. Степнов, Статистическая обработка результатов механических испытаний (Машиностроение, Москва, 1972).

H.O. Sirenko, L.M. Soltys, I.V. Sulyma

Correlation of Antiwear and Antifriction Properties of Carbon Fiber with Hardness and Roughness of Metal Adjacent Surfaces

Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, 57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine,
e-mail: orijant@gmail.com

Correlations between friction coefficient and intensity of wear of polytetrafluoroethylene – carbon-plastic, derived by CMA-technology, and nature, hardness, roughness (initial and the one that arose in the friction and wear), changes of roughness of adjacent surface, the way of friction etc in the friction tests at constant temperature and ultrahigh and high specific loads (at normal load of 40 - 100 N for one sample) have been detected.

Keywords: roughness, intensity of wear, friction, composite polymer material, metal adjacent surfaces, specific loads, correlation.

PACS: 61.25.MV; 61.18.-J

ISSN 1729-4428

A.B. Lysenko, O.L. Kosynska, G.V. Borisova, A.A. Kazantseva

Model of Mass Crystallization in Layers of Small Thickness

Dneprodzerzhinsk State Technical University, Dneprodzerzhinsk, Dneproetroevskaya st. 2, 51918,
Ukraine, e-mail: ablysenko@ukr.net

The model of mass crystallization, which allows to take into account the blocking effect of the growing crystals by surfaces of thin layers of melt or rapidly quenched amorphous ribbons is proposed. The kinetic equations describing the contributions to the transformed volume fraction of the crystals which nucleate at considerable distances from the surfaces and maintain the initial spherical shape during whole solidification period, and those formed in the near-surface (critical) areas and undergoing the blocking effect of surfaces which results in the truncated sphere shape are derived. The analysis of the limiting versions of the model is performed. It is shown that using of the developed approach leads to reducing of the calculated values of the crystallized volume fraction up to 25%.

Key words: mass crystallization, thin layers, blocking crystals by surfaces, reducing of the transformed volume fraction.

Стаття поступила до редакції 13.03.2014; прийнята до друку 15.03.2014.

Introduction

In the numerical simulations and theoretical analysis of mass crystallization of melts and metallic glasses [1-6] the processes of homogeneous formation of spherical nucleus and their subsequent isotropic growth which are described by the equations of the classical theory of crystallization [7] are usually considered. In the approaches [1-3] based on the Kolmogorov-Johnson-Mehl-Avrami (KJMA) kinetic equation [8-10], deceleration of transformation due to impingement of the neighboring crystals is considered by means of a relation coupling the increments of the amounts of the real (x) and extended (x^e) transformed volume fractions:

$$dx = (1-x)dx^e \quad (1)$$

In Refs. [4-6] this problem is solved within the frames of the effective rates of crystal nucleation (I_{eff}) and growth (u_{eff}) approach [11], according to which at a stage of mass crystallization increments of both volume density of crystallization centers (dN) and sizes of crystals (dR) for the elemental period (dt) are defined by the expressions:

$$dN = I_{\text{eff}} dt = (1-x)I dt \quad (2)$$

$$dR = u_{\text{eff}} dt = (1-x)u dt \quad (3)$$

where I and u are the real rates of nucleation and growth of crystals, respectively.

It is necessary to note, that in all cited publications [1-6] the scheme in which the volume of an arbitrary grain is much smaller than the volume of the crystallizing

system is considered. This scheme is valid for the traditional metallurgical production of metallic ingots and casts of large cross-sections. However, its using both for the melt quenching conditions and for heat treatment of rapidly quenched amorphous ribbons requires a special justification.

Really, in the mentioned processes the volume of a parent phase has a shape of the flat layer which thickness can be comparable to the sizes of nucleated crystals. It indicates that in analyzing of the crystal growth in thin layers it is necessary to consider not only inhibiting effect of neighboring centers which accounted by the classic model [8-10] and the approach [11], but also a possibility of size restriction of the crystals which in some current moment of a time reach the surfaces of the layer. To solve the specified problem the improved model of crystallization of layers of small thickness based on the relations (2) and (3) which allows to evaluate the relative contributions to the transformed volume fraction from the crystals forming in the central and near-surface areas of the layer is presented below.

I. Physical assumptions of the model

Let us consider a layer of liquid or amorphous material with volume V_0 and thickness l_0 , which is subjected to heat treatment in order to transform to a crystalline state. Assume that at some time moment t_0 the film begins to crystallize by homogeneous nucleation and isotropic growth. Consider, that crystalline nuclei can arise with equal probability in any point of a parent

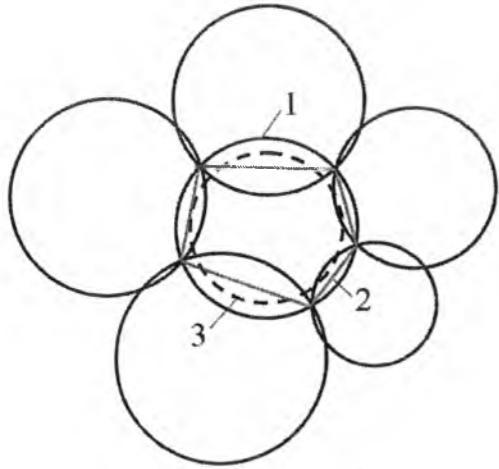


Fig. 1. Schematic presentation of interlocking crystals: 1 – model of free-growing crystals, 2 – model of crystals with polyhedral shape, 3 – model of a spherical crystal growing with effective rate u_{eff} .

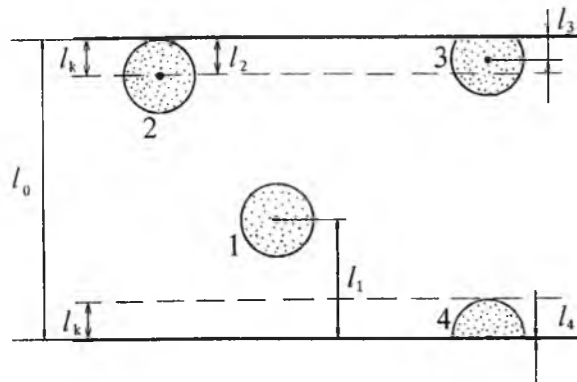


Fig. 2. To derivation of the kinetic crystallization equation of a thin layer: 1-4 –spherical crystals nucleated at the moment $t_b < t' < t_e$ at different distances l_i from the surfaces of the film; l_k is the width of the critical near-surface zones.

phase, including film surfaces. Assume also, that nuclei have the spherical shape which is inherited by crystals during their further growth with linear rate u (model 1 in Fig. 1).

In fact, independent formation of individual crystals occurs only during the initial moments of transformation when the crystallized volume fraction is negligible. In time, with increasing of both a total number of crystallization centers and their sizes the probability of mutual impingements of neighboring crystals grows. In the contact areas of crystal the growth process stops, so that they acquire a polyhedral shape and reach smaller sizes than at free development (model 2 in Fig. 1).

Since impingements of crystals are random, the rigorous calculation of the final size and shape of the individual crystallites in the structure of the solidified metal is practically impossible. However, the main kinetic and morphological manifestations of these processes can be reproduced, assuming [11], that during the whole period of solidification the crystals retain a

spherical shape, but grows with not physical, but with the effective rate $u_{\text{eff}} = (1-x)u$ (model 3 in Fig. 1) which decreases with increase of x . This model of crystal growth at the stage of mass crystallization was used in the works [4-6].

The other factor limiting the free growth of crystals in a limited volume, is its interaction with the surfaces of the film. The blocking effect of the surfaces is experienced only a fraction of crystals, which increases with a rise of the total surface area to film volume ratio. Indeed, as schematically shown in Fig. 2, the crystals 1, 2 nucleated at $t = t'$ at large enough distances from the surfaces $l_i \geq l_k$, at any later moment of time t up to the end of the process t_e hold the spherical shape. Therefore, the contribution of each of the crystals V_1 to the total transformed volume may be determined according to the formula for the volume of a sphere.

On the other hand, if the crystals arise in near-surface critical zones (crystals 3 and 4 in Fig. 2), at some time moments $t' \leq t_i \leq t$ they grow up to the nearest surface of the film, hereupon their growth in this direction stops. Quantitatively, this effect can be evaluated by setting a shape of truncated sphere to the crystals considered and the smaller final volume V_2 corresponding to this shape.

The width of the critical zone l_k can be found from the condition that it is equal to the radius R of the crystal, which nucleated at a moment t' on the boundary (crystal 2 in Fig. 2) and then grows with effective rate u_{eff} in time interval of $t' - t$:

$$l_k(t', t) = R(t', t) = R_k(t') + \int_{t'}^t (1-x(t''))u(t'')dt'' \quad (4)$$

where R_k is the critical radius of nucleus.

II. Derivation of kinetic equation

According to the above considered principles of modeling, perform an analysis of the kinetics of mass crystallization in thin layers. Assume that at time t' crystallized volume fraction is $x(t')$. Define the number of crystallization centers, which are formed in the parent phase during elementary interval dt' :

$$dN(t') = V_0(1-x(t'))I(t')dt' \quad (5)$$

This total amount includes both nuclei arising away from the film surface dN_1 , and the centers of nucleation formed in the critical near-surface zones dN_2 . Because the nucleation processes are equally probable at all points of the film, the quantities (dN_1) and (dN_2) will be proportional to the relative volume of the central and near-surface zones, i.e.:

$$dN_1(t', t) = \left(1 - \frac{2l_k(t', t)}{l_0}\right) dN(t') \quad (6)$$

$$dN_2(t', t) = \frac{2l_k(t', t)}{l_0} dN(t') \quad (7)$$

Next define the contributions to the transformed volume from the crystals nucleated during the small

interval of time between t' and $t'+dt'$ in two analyzed zones of the film:

$$dV_1(t', t) = V_1(t', t)dN_1(t', t) \quad (8)$$

$$dV_2(t', t) = V_2(t', t)dN_2(t', t) \quad (9)$$

In expressions (8) and (9) the parameters V_1 and V_2 represent the volume of full-sized and truncated spherical crystals growing at an effective rate in the time interval $t'-t$:

$$V_1(t', t) = \frac{4}{3}\pi R^3(t', t) \quad (10)$$

$$V_2(t', t) = \frac{\pi}{3}(2R^3(t', t) + 3R^2(t', t)l_i(t', t) - l_i^3(t', t)) \quad (11)$$

where $l_i(t', t)$ is the distance from the center of the crystals formed in critical areas to the film surface (Fig. 2).

Combining relations (5), (8) and (10) we obtain the kinetic equation, which allows to calculate the volume fraction of the film occupied by the spherical crystals of the central zone at any given time $t_b \leq t \leq t_e$:

$$x_1(t) = \frac{4}{3}\pi \int_{t_b}^t \left(1 - 2\frac{l_k(t', t)}{l_0}\right) (1-x(t'))I(t')R^3(t', t)dt' \quad (12)$$

To obtain the corresponding dependence $x_2(t)$, describing the crystallization kinetics of critical near-surface zones of the film, it is necessary to determine the procedure for evaluation of the numerical values of the parameter $l_i(t', t)$ in formula (11) for the volume of a truncated sphere.

As can be seen from Fig. 2, the parameter $l_i(t', t)$ varies from 0 to $R(t', t)$, wherein, according to the proposed model, each act of the emergence of a new center of crystallization in the critical zone is related with some random value $0 \leq l_i(t', t) < R(t', t)$, which can be selected using a Random Number Generator. To simplify the calculation algorithm we assume that instantaneous values $l_i(t', t)$ vary with time not randomly, but regularly,

$$x(t) = \frac{2}{3}\pi \int_{t_b}^t \left(2 + \frac{l_k(t', t)}{l_0}(A(t', t) - 4)\right) (1-x(t'))I(t')R^3(t', t)dt' \quad (16)$$

In equations (12), (14), (16), the parameter $R(t', t)$ is a radius of crystal nucleated at $t = t'$ and growing at a rate u_{eff} until $t' \leq t \leq t_e$, which is calculated according to (4).

III. Analysis of limiting versions of the kinetic equation

Equation (16) describes the mass crystallization kinetics in the layers with small thickness l_0 , which is limited by two parallel surfaces. In contrast to the classical equation KJMA [8-10], derived for the case of large volume of the parent phase compared with those of the individual crystals, equation (16) takes into account the contributions to the total volume fraction transformed

for example, have a linear dependence of the form:

$$l_i(t', t) = R(t', t)(t' - t_b) / (t - t_b) \quad (13)$$

According to relation (13) $l_i(t', t) \rightarrow 0$ when $t' \rightarrow t_b$. This means that at the initial moments of crystallization nuclei arise at the film surfaces. With time, the distance $l_i(t', t)$ increases from 0 to $R(t', t)$ at $t = t'$, which is equivalent to the nucleation horizons shifting from the surfaces to the boundaries of the critical zone.

Note that defined a priori ratio (13), as any other functional dependence $l_i(t', t)$, contradicts the principle used in the statistical model of nucleation and makes in this respect the proposed approach less physically rigorous. At the same time the development of crystallization in the critical areas of the film, described by equation (13), agrees with the idea of an easier nucleation of crystals at the contact places of the parent phase with the crystal surfaces, the role of which in this case can play the oxide film which occurring at the surfaces. In view of the above, equation (13) can be considered as a condition of spontaneous crystallization model adaptation to the features of heterogeneous nucleation mechanism, manifested in the border areas of the film.

In view of assumption (13) and expressions (11), (7) and (5) integration of the equation (9) gives the required relationship:

$$x_2(t) = \frac{2}{3}\pi \int_{t_b}^t \frac{l_k(t', t)}{l_0} A(t', t)(1-x(t'))I(t')R^3(t', t)dt' \quad (14)$$

where

$$A(t', t) = 2 + 3(t' - t_b) / (t - t_b) - ((t' - t_b) / (t - t_b))^3 \quad (15)$$

By summing the expressions (12) and (14) we find the total volume fraction of the film experience the transformation in period $t_b - t$:

$x(t)$ from the crystals formed in the inner part $x_1(t)$ and those nucleated in the near-surface critical areas $x_2(t)$. The relative value of these contributions depends on the ratio of the width of the critical areas $l_k(t', t)$ and the thickness of the melt l_0 . Consider the limiting variants of the model by replacing in equation (16) the current values of variables $l_k(t', t)$ and $A(t', t)$ by their average values \bar{l}_k and \bar{A} .

1. If the width of the critical areas is negligible compared with the film thickness of the melt ($\bar{l}_k / l_0 \rightarrow 0$), then equation (16) takes the form:

$$x(t) \rightarrow x_V(t) = \frac{4}{3}\pi \int_{t_b}^t (1-x(t'))I(t')R^3(t', t)dt' \quad (17)$$

where $x_V(t)$ is the transformed volume fraction, corresponding to a purely volume scheme of crystal formation.

In this case, crystals are not subjected to a blocking action of the surfaces and remain the spherical shape throughout the duration of the process.

The kinetic equation (17) obtained under these assumptions was used in the works [4-6] for modeling microstructure parameters of the melt quenching products. It has been shown that under the certain conditions of the rapid quenching the sizes of the formed crystals may exceed the thickness of the melt layer. This result of the numerical analysis served as the primary motivation for improving the thin layers crystallization model by taking into account the effect of blocking the growing crystal by film surfaces.

2. In another limiting case, when the total thickness of the critical areas is comparable with the thickness of the melt layer ($2\bar{l}_k \rightarrow l_0$), we get:

$$x(t) \rightarrow x_S(t) = \frac{\pi}{3} \int_{t_b}^t \bar{A}(1-x(t'))I(t')R^3(t',t)dt' \quad (18)$$

where $x_S(t)$ is the transformed volume fraction of the film formed by crystals which are subjected to the blocking effect of the surfaces during growth.

It follows from the relations (15) that the numerical values of the parameter $A(t',t)$ during the crystallization time interval t_b-t vary from 2 to 4. Therefore, we can take $\bar{A}=3$. Then for the ultimate version of the model under consideration, we obtain

$$x_S(t) = \pi \int_{t_b}^t (1-x(t'))I(t')R^3(t',t)dt' \quad (19)$$

Comparison of equations (19) and (17) shows that, if all of the crystals are nucleated within the critical areas and therefore in further evolution take the shape of truncated spheres the total volume fraction $x_S(t)$ that has undergone transformation at time t is less than the volume fraction, which crystallizes in the same time period t_b-t in accordance with the mass crystallization process scheme which does not take into account interaction between the growing crystal and surfaces of

the film.

The maximum relative decrease in the volume fraction crystallized due to the effect of blocking growing crystals by the parent phase layer surfaces $[x_V(t) - x_S(t)] / x_V(t)$ is 0.25. The resulting value is significantly higher than the errors in the experimental and theoretical estimates of the values $x(t)$ such indicating the appropriateness of the developed model using in studies of crystallization kinetics of layers with small thickness.

Conclusions

The mass crystallization model, which takes into account the blocking effect of the growing crystals by surfaces of thin layers of melt or amorphous materials has been proposed. In the development of an effective approach rates of nucleation and crystal growth,

The kinetic equations describing the contributions to the transformed volume fraction of the spherical crystals formed in the central zone of the analyzed layers and those of the crystals nucleated in the near-surface critical areas which in accordance with the assumptions of the model, have the shape of a truncated sphere has been obtained.

Analysis of the limit variants of the model shows that neglecting of the effect of blocking layer of the growing crystal by surfaces of the film leads to an overestimation of the calculated values of the transformed volume fraction up to 25 %.

Лисенко О.Б. - доктор фізико-математичних наук, доцент, завідувач кафедри фізики конденсованого стану;
Косинська О.Л. - кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри фізики конденсованого стану;
Борисова Г.В. - кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри фізики;
Казанцева Г.О. - аспірант кафедри фізики конденсованого стану.

О.Б. Лисенко, О.Л. Косинська, Г.В. Борисова, Г.О. Казанцева

Модель масової кристалізації в шарах невеликої товщини

Дніпродзержинський державний технічний університет, м. Дніпродзержинськ, вул. Днепропетровська, 2, 51918, Україна, e-mail: ablysenko@ukr.net

Запропоновано модель масової кристалізації, яка дозволяє враховувати ефект блокування кристалів, що ростуть, поверхнями тонких шарів розплавів чи швидкозагартованих аморфних стрічок. Отримані кінетичні рівняння, які описують внески у частку перетвореного об'єму кристалів, що зароджуються на значних віддаленнях від поверхонь і зберігають протягом всього періоду твердіння вихідну сферичну форму, а також кристалів, що утворюються в приповерхневих критичних зонах, зазнають блокувальної дії поверхонь та набувають форму усіченої сфери. Виконано аналіз граничних варіантів моделі. Показано, що при використанні розробленого підходу розрахункові значення частки закристалізованого об'єму знижуються до 25 %.

Ключові слова: масова кристалізація, шари малої товщини, блокування кристалів поверхнями, зменшення частки перетвореного об'єму.

- [1] R. Sellger, W. Loser, Acta Metall 34(5), 831(1986).
- [2] С.С. Вильковский, Аморфные металлические сплавы 147, 14 (1983).
- [3] V.I. Tkatch, S.G. Rassolov, V.V. Popov, S.A. Kostyrua, J. Phys.: Conf. Series. 98, 052011 (2008).
- [4] А.Б. Лысенко, О.Л. Кравец, Г.В. Борисова, Физика и техника высоких давлений 17(3), 52 (2007).
- [5] [А.Б. Лысенко, О.Л. Кравец, А.А. Лысенко, Металлофизика и новейшие технологии 30(3), 415 (2008).
- [6] А.Б. Лысенко, Г.В. Борисова, О.Л. Кравец, А.А. Лысенко, Физика металлов и металловедение 106(5), 451 (2008).
- [7] Дж. Кристиан. Теория превращений в металлах и сплавах, Ч. 1 (Мир, Москва, 1978).
- [8] А.Н. Колмогоров, Известия АН СССР. Сер. математическая 3, 355 (1937).
- [9] W.A. Johnson, R.E. Mehl, Trans. Amer. Inst. Min. Met. 135, 416 (1939).
- [10] M. Avrami, J. Chem. Phys. 7(12), 1103 (1939).
- [11] А.Б. Лысенко, Вісник Дніпропетровського університету. Фізика. Радіоелектроніка 18(2), 3 (2011).

Г.О. Сіренко, Л.М. Солтис

Трибоповерхневі властивості полімерного композиту під час тертя та зношування по анізотропній шорсткій поверхні сталі 45

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, вул. Шевченка, 57,
м. Івано-Франківськ, 76025, Україна, e-mail: orijant@gmail.com

Досліджено закономірності зміни анізотропної шорсткості поверхонь сталі 45 під час тертя та зношування у парі з полімерним композитом. Виявлено, що топографія спряженої з полімерним композитом металевої поверхні є домінуючим чинником у визначенні величини зносу карбопластика як на початку, так і в процесі тертя та зношування, коли шорсткість металевої поверхні твориться самим композитом. Встановлено, що інваріантні комбінації моментів нульового порядку у більшій мірі лінійно впливають на знос полімерного зразка, ніж інваріантні комбінації моментів другого порядку, при цьому знос нелінійно залежить від інваріантних комбінацій моментів четвертого порядку.

Ключові слова: шорсткість, інтенсивність зношування, анізотропна поверхня, тертя, композиційний полімерний матеріал, моменти спектральної щільності, мінорантний ряд.

Стаття поступила до редакції 23.07.2014; прийнята до друку 15.09.2014.

Вступ

У роботах [1-41] проаналізовані параметри математичного опису шорстких поверхонь та методи їх досліджень. Так, у роботах [42-59] досліджуються ізотропні шорсткі поверхні твердих тіл, при цьому математичний опис ізотропних та анізотропних шорстких поверхонь проведений на основі теорії випадкового поля [60, 61]. Зокрема, у цих роботах досліджується: щільність ймовірностей розподілу висот вершин [43, 53, 57], розподіл висот вершин [44], середня виступів шорсткої поверхні [50], розподіл середніх кривин у вершинах нерівностей [44, 48, 49, 56], градієнт поверхні [44, 46], повна кривина [45, 49], головні кривини [45] та відношення головних кривин [45] у вершинах мікронерівностей, дискутується питання означення ізотропності нано-та мікросорсткої поверхні [47], досліджується щільність плям контакту шорсткої поверхні з рівною [42, 50] та явище злиття плям контакту під час навантаження сильно анізотропних шорстких поверхонь [42].

Теорія [62] застосовувалась для аналізу ізотропної поверхні при пружному контакті [63, 64], при пластичній течії [65, 66] і при адгезії [67]. У [68] розглянуті деякі наближені методи отримання характеристик анізотропної поверхні, а в [69, 70] – розрахунки з використанням моделі ізотропних поверхонь.

У [71] виявлені закономірності зміни параметрів шорсткості ізотропної поверхні сталі 45 під час тертя та зношування у парі з полімерним композитом, а також проаналізовані результати та встановлені мінорантні ряди впливу моментів спектральної щільності поверхні металу на інтенсивність зношування полімерного композиту на основі вуглецевих волокон та полімерної матриці – ароматичного поліаміду або політетрафторетилену.

I. Теоретична частина

1.1. Автокореляційна функція анізотропної шорсткої поверхні. Нехай анізотропна шорстка поверхня описана рівнянням $z = z(x, y)$, де z – випадкова функція для двох змінних x і y (випадкове поле), а x, y – декартові координати на середній площині висот шорсткої поверхні, але разом з тим статистичні характеристики поверхні залежать від напрямків $\theta = \arctg(k_y/k_x)$ та інваріантні до переміщення початку координат на поверхні (однорідна поверхня). У якості поверхні, від якої здійснюється відлік висот, є площина, яка відповідає середній висоті шорсткої поверхні.

Випадкова функція z , яка описує таку шорстку статистично однорідну анізотропну поверхню, має автокореляційну функцію $R(x, y)$ і допускає її спектральний розклад Фур'є $\Phi(k_x, k_y)$ на гармонічні компоненти, де k_x, k_y – компоненти хвильового

вектора \bar{k} , модуль якого дорівнює $|\bar{k}| = 2\pi/\lambda$ з довжиною хвилі λ .

Тоді автокореляційна функція за означенням [62] дорівнює:

$$R(x, y) = \lim_{\substack{l_1 \rightarrow \infty \\ l_2 \rightarrow \infty}} \frac{1}{4l_1 l_2} \int_{-l_1}^{l_1} \int_{-l_2}^{l_2} z(x_1, y_1) z(x_1 + \Delta x, y_1 + \Delta y) dx_1 dy_1. \quad (1)$$

1.2. Спектральною щільністю (СЩ) анізотропної шорсткої поверхні є перетворення Фур'є від функції $R(x, y)$ [62]:

$$\Phi(K_x, K_y) = \frac{1}{4\pi^2} \iint_{-\infty}^{\infty} R(x, y) \exp[-i(xK_x + yK_y)] dx dy, \quad (2)$$

а зворотне перетворення $\Phi(k_x, k_y)$ [62]:

$$R(x, y) = \iint_{-\infty}^{\infty} \Phi(K_x, K_y) \exp[i(xK_x + yK_y)] dK_x dK_y. \quad (3)$$

З виразу (1) видно, що $R(0, 0) = \sigma^2$, де σ^2 – дисперсія, а σ – середнє квадратичне (стандартне) відхилення висоти нерівностей [62, 72]. Тому з (3) витікає [62, 72]:

$$\sigma^2 = \iint_{-\infty}^{\infty} \Phi(k_x, k_y) dk_x dk_y. \quad (4)$$

Вираз (4) відбиває те, що функція $\Phi(k_x, k_y)$ визначає той внесок у величину дисперсії σ^2 , який додає різні спектральні компоненти, що відповідають хвилям з хвильовим числом k і довжинами [105]: $\lambda = 2\pi/|k|$ та напрямками [62]: $\theta = \arctg(k_y/k_x)$. Для ізотропних поверхонь функція Φ залежить тільки від змінної $k \equiv |k|$. Моменти спектральної щільності (СЩ) анізотропної шорсткої поверхні визначаються так [62, 72]:

$$m_{pq} = \text{Re} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \Phi(k_x, k_y) k_x^p k_y^q dk_x dk_y, \quad (5)$$

де Re – дійсна частина числа. Згідно (5) маємо: $m_{00} = \sigma^2$.

1.3. Щільність ймовірностей розподілу висот вершин випадкової анізотропної шорсткої поверхні. Залежність щільності ймовірностей розподілу висот вершин анізотропної поверхні [44, 57] від $\varepsilon'_1 = z/m_{00} = z/\sigma$ – безрозмірної (нормованої) висоти:

$$p_{sum}(\varepsilon'_1) = \frac{1}{4} D^{-1} \pi^{-3} \Delta^{-1/2} m_{00}^{1/2} m_{22}^{5/2} \times \exp\left[-\frac{\Delta_2 m_{00}}{2\Delta_{12}} (\varepsilon'_1)^2\right] \int_{-\infty}^0 \exp(A_1 t^2 + A_7 \varepsilon'_1 t) dt \times \int_0^{-t} (t^2 - \rho^2) \rho d\rho \int_0^{2\pi} \exp[A_4 \rho^2 \cos^2 \varphi + (A_5 \rho^2 \cos \varphi \sin \varphi + A_6 \rho^2 \sin^2 \varphi + (A_2 t + A_8 \varepsilon'_1) \rho \cos \varphi + (A_3 t + A_9 \varepsilon'_1) \rho \sin \varphi) d\varphi, \quad (6)$$

де $A_1 = -\frac{m_{22}(\Delta_6 + 2\Delta_8 + \Delta_{11})}{2\Delta_{12}}$;

$$A_2 = -\frac{m_{22}(\Delta_6 - \Delta_{11})}{\Delta_{12}}; \quad A_3 = \frac{m_{22}(\Delta_7 + \Delta_{10})}{\Delta_{12}};$$

$$A_4 = -\frac{m_{22}(\Delta_6 - 2\Delta_8 + \Delta_{11})}{2\Delta_{12}};$$

$$A_5 = \frac{m_{22}(\Delta_7 - \Delta_{10})}{\Delta_{12}}; \quad A_6 = -\frac{\Delta_9 m_{22}}{2\Delta_{12}};$$

$$A_7 = \frac{(\Delta_3 + \Delta_5)(m_{00} m_{22})^{1/2}}{\Delta_{12}};$$

$$A_8 = \frac{(\Delta_3 - \Delta_5)(m_{00} m_{22})^{1/2}}{\Delta_{12}}; \quad A_9 = -\frac{\Delta_4 (m_{00} m_{22})^{1/2}}{\Delta_{12}};$$

$\Delta, \Delta_1, \dots, \Delta_{12}, D, t, \rho, \varphi$.

Розглядаючи ізотропну шорстку поверхню як поодинокий випадок анізотропної шорсткої поверхні, коли АКФ і моменти СЩ не залежать від напрямку, на підставі (5), будемо мати співвідношення:

$$m_{00} = m_0; \quad m_{20} = m_{02} = m_2; \quad (7)$$

$$m_{11} = m_{13} = m_{31} = 0; \quad 3m_{22} = m_{40} = m_{04} = m_4.$$

За [62] для опису ізотропних шорстких поверхонь необхідно використати три спектральні моменти (m_0, m_2 і m_4) і один параметр широкосмугастості спектру $\alpha = (m_0 m_4)/m_2^2$, який не залежить від орієнтації системи координат на поверхні та змінюється в межах: $1,5 \leq \alpha < +\infty$.

У загальному випадку щільність ймовірностей висот вершин ізотропної поверхні залежить від двох параметрів: α і ε'_1 , а в граничних випадках (при $\alpha \rightarrow 1,5$ або $\alpha \rightarrow +\infty$) – від одного параметра ε'_1 .

Для $\alpha \rightarrow \infty$ спостерігається гавсовський розподіл щільності ймовірностей висот вершин за $\varepsilon'_1 = -3,5 \dots +3,5$, при цьому $0 \leq p(\varepsilon'_1) \leq 0,4$, а при $\alpha = 1,5$ маємо релеєвський розподіл у межах $0 \leq \varepsilon'_1 \leq +3,5$, при цьому $0 \leq p(\varepsilon'_1) \leq 0,627$.

Щільність ймовірностей висот $\varepsilon_1 = z$ поверхні [44, 57]:

$$p(\varepsilon_1) = \sqrt{2\pi\sigma^2} \exp\left(-\frac{\varepsilon_1^2}{2\sigma^2}\right). \quad (8)$$

1.4. Функція розподілу висот вершин анізотропної шорсткої поверхні [62], яка визначає частку тих вершин, у яких величини висот не перевищують значення ε'_1 :

$$f(\varepsilon'_1) = \int_{-\infty}^{\varepsilon'_1} p(\varepsilon'_1) d\varepsilon'_1, \quad (9)$$

де $0 \leq f(\varepsilon'_1) \leq 1$ за $0 \leq \varepsilon'_1 < 3,5$ та $1,5 \leq \alpha < \infty$.

1.5. Середня кривина анізотропної шорсткої поверхні у вершині виступів висотою ε'_1 [44, 56]:

$$E\bar{K}_{sum}(\varepsilon'_1) = -m_{22}^{1/2} \left\{ \left(\frac{m_{00}^{1/2} m_{22}^{5/2}}{4D\pi^3 \Delta^{1/2}} \exp \left[-\frac{\Delta_2 m_{00}}{2\Delta_{12}} (\varepsilon'_1)^2 \right] \int_{-\infty}^0 t \exp(A_1 t^2 + A_7 \varepsilon'_1 t) dt \times \right. \right. \\ \times \int_0^{-t} (t^2 - \rho^2) \rho d\rho \int_0^{2\pi} \exp[A_4 \rho^2 \cos^2 \varphi + A_5 \rho^2 \cos \varphi \cdot \sin \varphi + A_6 \rho^2 \sin^2 \varphi + \\ \left. \left. + (A_2 t + A_8 \varepsilon'_1) \rho \cos \varphi + (A_3 t + A_9 \varepsilon'_1) \rho \sin \varphi \right] d\varphi \right) / \left(\frac{1}{4} D^{-1} \pi^{-3} \Delta^{-1/2} m_{00}^{1/2} m_{22}^{5/2} \times \right. \\ \left. \times \exp \left[-\frac{\Delta_2 m_{00}}{2\Delta_{12}} (\varepsilon'_1)^2 \right] \int_{-\infty}^0 \exp(A_1 t^2 + A_7 \varepsilon'_1 t) dt \int_0^{-t} (t^2 - \rho^2) \rho d\rho \int_0^{2\pi} \exp[A_4 \rho^2 \cos^2 \varphi + \right. \right. \\ \left. \left. + A_5 \rho^2 \cos \varphi \sin \varphi + A_6 \rho^2 \sin^2 \varphi + (A_2 t + A_8 \varepsilon'_1) \rho \cos \varphi + (A_3 t + A_9 \varepsilon'_1) \rho \sin \varphi \right] d\varphi \right) \right\}, \quad (10)$$

де E – позначення математичного сподівання.

1.6. Градієнт випадкової анізотропної шорсткої поверхні визначається за [44, 46, 62, 73]:

$$Eq_{sum} = \sqrt[4]{\frac{4\Delta_1}{\pi^2}} \exp\left(\frac{\eta_1}{2}\right) E_1(\sqrt{1 - \exp(-2\eta_1)}), \quad (11)$$

де зворотній гіперболічний косинус [74]:

$$\eta_1 = \text{Arch} \frac{M_2}{2\sqrt{\Delta_1}}, \quad (12)$$

де $\frac{M_2}{2\sqrt{\Delta_1}} \geq 1$; $E_1(x)$ – повний еліптичний інтеграл

Лежандра 2-го роду.

$$\bullet \text{ нульового порядку: } M_0 = m_{00}; \quad (13)$$

$$\bullet \text{ другого порядку } \begin{cases} M_2 = (m_{02} + m_{20}); \\ M_3 = (m_{20}m_{02} - m_{11}^2); \end{cases} \quad (14) \quad (15)$$

$$\bullet \text{ четвертого порядку } \begin{cases} M_4 = (m_{40} + 2m_{22} + m_{04}); \\ M_5 = (m_{40}m_{04} - 4m_{13}m_{31} + 3m_{22}^2); \end{cases} \quad (16) \quad (17)$$

$$\bullet \text{ четвертого порядку } \begin{cases} M_6 = (m_{40} + m_{22})(m_{22} + m_{04}) - (m_{31} + m_{13})^2; \\ M_7 = m_{40}(m_{22}m_{04} - m_{13}^2) - m_{31}(m_{31}m_{04} - m_{13}m_{22}) + m_{22}(m_{31}m_{13} - m_{22}^2). \end{cases} \quad (18) \quad (19)$$

1.8. Введемо в науковий обіг 8 параметрів широкосмугастості спектру анізотропної поверхні:

$$\alpha_1 = \frac{M_0 M_4}{M_2^2} = \frac{m_{00}(m_{40} + 2m_{22} + m_{04})}{(m_{02} + m_{20})^2}, \quad (20)$$

$$\alpha_2 = \frac{M_0 M_5}{M_2^2} = \frac{m_{00}(m_{40}m_{04} - 4m_{13}m_{31} + 3m_{22}^2)}{(m_{02} + m_{20})^2}, \quad (21)$$

$$\alpha_3 = \frac{M_0 M_6}{M_2^2} = \frac{m_{00}[(m_{40} + m_{22})(m_{22} + m_{04}) - (m_{31} + m_{13})^2]}{(m_{02} + m_{20})^2}, \quad (22)$$

$$\alpha_4 = \frac{M_0 M_7}{M_2^2} = \frac{m_{00}[m_{40}(m_{22}m_{04} - m_{13}^2) - m_{31}(m_{31}m_{04} - m_{13}m_{22}) + m_{22}(m_{31}m_{13} - m_{22}^2)]}{(m_{02} + m_{20})^2}, \quad (23)$$

1.7. За [62] для опису ізотропних шорстких поверхонь достатньо використати три спектральні моменти (m_0 , m_2 і m_4) і один параметр широкосмугастості спектра $\alpha = (m_0 m_4) / m_2^2$, який не залежить від орієнтації системи координат на поверхні. Лонг-Гігінс [73] показав, що для опису анізотропної поверхні необхідно використати 9 спектральних моментів: m_{00} , m_{20} , m_{02} , m_{11} , m_{13} , m_{31} , m_{22} , m_{40} , m_{04} , але при $i+j \leq 4$ існують лише 7 їх інваріантних комбінацій, які не залежать від орієнтації системи координат:

$$\alpha_5 = \frac{M_0 M_4}{M_3^2} = \frac{m_{00}(m_{40} + 2m_{22} + m_{04})}{(m_{20}m_{02} - m_{11}^2)^2}, \quad (24)$$

$$\alpha_6 = \frac{M_0 M_5}{M_3^2} = \frac{m_{00}(m_{40}m_{04} - 4m_{13}m_{31} + 3m_{22}^2)}{(m_{20}m_{02} - m_{11}^2)^2}, \quad (25)$$

$$\alpha_7 = \frac{M_0 M_6}{M_3^2} = \frac{m_{00}[(m_{40} + m_{22})(m_{22} + m_{04}) - (m_{31} + m_{13})^2]}{(m_{20}m_{02} - m_{11}^2)^2}, \quad (26)$$

$$\alpha_8 = \frac{M_0 M_7}{M_3^2} = \frac{m_{00}[m_{40}(m_{22}m_{04} - m_{13}^2) - m_{31}(m_{31}m_{04} - m_{13}m_{22}) + m_{22}(m_{31}m_{13} - m_{22}^2)]}{(m_{20}m_{02} - m_{11}^2)^2}. \quad (27)$$

1.9. Введемо у науковий обіг узагальнений параметр широкосмугастості (α_k , де $k \equiv Q, q, a, g, h$ – вид середньої) СЩ анізотропної поверхні; побудованого на частинних параметрах широкосмугастості спектру, за інваріантами спектральних моментів:

$$\bullet \text{ середню кубічну } \alpha_Q = \sqrt[3]{\left(\sum_{i=1}^{n=8} \alpha_i^3 \right) / n}; \quad (28)$$

$$\bullet \text{ середню квадратичну } \alpha_q = \sqrt{\left(\sum_{i=1}^{n=8} \alpha_i^2 \right) / n}; \quad (29)$$

$$\bullet \text{ середню арифметичну } \alpha_a = \left(\sum_{i=1}^{n=8} \alpha_i \right) / n; \quad (30)$$

$$\bullet \text{ середню геометричну } \alpha_g = \sqrt[n]{\prod_{i=1}^{n=8} \alpha_i}, \quad (31)$$

де D – позначення добутку;

• середню гармонійну

$$\alpha_h = \frac{1}{\left[\sum_{i=1}^{n=8} \left(\frac{1}{\alpha_i} \right) \right] / n} = n \cdot \left[\sum_{i=1}^{n=8} \left(\frac{1}{\alpha_i} \right) \right]^{-1}, \quad (32)$$

між якими існує співвідношення мінорантного ряду:

$$\alpha_Q > \alpha_q > \alpha_a > \alpha_g > \alpha_h. \quad (33)$$

1.10. Також введемо у науковий обіг узагальнений параметр широкосмугастості СЩ анізотропної поверхні як узагальнену функцію бажаності d , побудованого на частинних функціях бажаності: $0 \leq d_i \leq 1$, де $d_i = \exp[-\exp(-\alpha^i)]$; $\alpha^i = b_0 + b_1 \alpha_i$;

$$\alpha^i = b_0 + b_1 \alpha_i + b_{11} \alpha_i^2; \alpha^i = b_0 \ln \alpha_i^{b_1}; \dots; \alpha = \sqrt[n]{\prod_{i=1}^n d_i}.$$

II. Експериментальна частина

2.1. Матеріали досліджень.

Досліджували анізотропну поверхню контртіла із сталі 45 (НВ 4,50 ± 0,02 ГПа) та композиту на основі ПТФЕ + 20% карбонізованого волокна УТМ-8.

2.2. Методи випробування.

1. Тертя та зношування даних матеріалів без

машення вивчали на трибометрі ХТІ-72М за схемою [1-1] [75], де 1 – вид контакту, 1 – форма зразка: торець пальчика діаметром 10 ± 0,05 мм і висотою 15 ± 0,1 мм ковзав по площині металевого контртіла; контртіло було виконано порожнистим діаметром 60 ± 0,15 мм, висотою 35 ± 0,2 мм, товщиною робочої частини поверхні тертя 5 ± 0,2 мм або у вигляді диску діаметром 60 ± 0,1 мм і висотою (10 - 15) ± 0,1 мм, яке розміщали у відповідне гніздо порожнинного тіла. Через порожнину контртіла проходила холодна вода, або розміщувався термонагрівач, завдяки яким підтримувався заданий тепловий режим поверхні тертя вуглецевої сталі 45, термообробленої до НВ 4,5 ± 0,2 ГПа, з вихідним середнім арифметичним відхиленням профілю поверхні [71]: $Ra_0 = 0,085$ мкм (дослід № 70); $Ra_0 = 0,22$ мкм (дослід № 72); $Ra_0 = 0,49$ мкм (дослід № 73); $Ra_0 = 0,85$ мкм (дослід № 74); $Ra_0 = 1,42$ мкм (дослід № 75); питома навантаження на 3 зразки складало $p = 3$ МПа (нормальне навантаження на 1 зразок $N_i = 235,62$ Н); швидкість ковзання $v = 1,1$ м/с; температура поверхні сталі $T = 373 \pm 1$ К, яка була визначена термopарою ХК на відстані 1 ± 0,05 мм від поверхні тертя контртіла, а величини (в mV) записувались на стрічку потенціометра КСП-4, шлях тертя складав $S \leq 1000 - 3200$ км (сумарний час тертя $\tau = 253 - 808$ год.) із заміром величини зносу через 50 - 200 км ($\tau_i = 12,6 - 50,4$ год.).

2. Полімерні зразки послідовно припрацьовували на шліфувальній шкурці відповідної до завдання дослідження зернистості, що знаходилися на масивному плоскому металевому тілі. Металева контртіло шліфували, а потім оброблювали на шліфувальній шкурці відповідної до завдання дослідження зернистості у випадкових напрямках (для того, щоб отримати поверхню, яка була б близькою до анізотропної поверхні). Далі полімерні зразки припрацьовували на металевому контртілі при робочих трибопараметрах випробувань до досягнення приблизно 100 % дзеркальної поверхні. Після припрацювання полімерних зразків металеве контртіло знову припрацьовували на шліфувальній шкурці відповідної до завдання дослідження зернистості, що знаходилися на масивному плоскому металевому тілі.

3. Профілограми мікрошорсткості поверхонь

знімали за допомогою профілометра-профілографа ВЭИ «Калибр» моделі «201» та моделі «252». Для одного напрямку знімали 50-60 базових довжин профілограм для металевого контртіла і 10-15 базових довжин профілограм для полімерного зразка. Для ізотропної поверхні профілограму знімали під кутом $\sim 45^\circ$ до напрямку ковзання. Ділянки зйомки поверхні були рівнорозподілені за слідом тертя. Статистичні характеристики різних ділянок поверхні були однаковими в статистичному відношенні.

Профілограми оброблялися за методом МНК: знаходили середньоарифметичне відхилення профілю поверхні R_a , щільність нулів D_0 і щільність екстремумів D_{ext} . Виміряна R_a і розрахункова за профілограмами D_0 (для моделі «252» D_0 виміряна) були статистично рівні.

Великий об'єм виборки і рівномірний розподіл її по поверхні контртіла або зразка забезпечили рівень вмісту довгохвильових компонентів спектру, і, таким чином, показність моментів спектральної щільності. Границя дрібномасштабних мікронерівностей у ділянці малих довжин хвиль спектру була обмежена величиною, яка не перебільшувала у 2-3 рази похибку вимірювань. Параметр широкосмугастості спектру α був більше 1,8, тобто тієї величини, яка характерна для «білого шуму».

За результатами обробки профілограм визначали моменти нульового m_{00} , другого m_{02} , m_{20} , m_{11} та четвертого m_{13} , m_{31} , m_{22} , m_{04} , m_{40} порядків спектральної щільності (СЩ) розподілу висот вершин нерівностей, кривин у вершинах нерівностей та градієнтів шорсткої поверхні.

III. Результати та обговорення

3.1. Коефіцієнти кореляцій (R_i) між питомими інтенсивностями об'ємного зношування композиту та інваріантами моментів спектральної щільності (СЩ) нульового порядку M_1 (мкм²), пов'язаного з висотами вершин мікро- та нанонерівностей, інваріантами моментів СЩ другого порядку M_2 і M_3 (безрозмірні величини), які пов'язані з градієнтом поверхні та інваріантами моментів СЩ четвертого порядку M_4 (мкм⁻²), M_5 і M_6 (мкм⁻⁴), M_7 (мкм⁻⁶), які пов'язані з кривиною у вершині мікро- та нанонерівностей вихідної поверхні або поверхні, що утворилася в процесі тертя та зношування в кінці шляху 300 км M_1 , M_2 , M_3 , M_4 , M_5 , M_6 , M_7 , наведені у табл. 1.

За принципом аналогії однакових за природою та механізмом явищ із означеннями інваріантних комбінацій M_i 9-ти спектральних моментів, які, за Лонге-Гіггінсом [73], описують анізотропну випадкову поверхню, нульового порядку – m_{00} ; другого порядку – m_{20} , m_{02} , m_{11} ; четвертого порядку – m_{13} , m_{31} , m_{22} , m_{40} , m_{04} , та введені нами [58] у науковий обіг 8-ми параметрів широкосмугастості спектральної щільності розподілу нерівностей анізотропної поверхні α_i , розрахуємо частинні інваріантні комбінації коефіцієнтів кореляцій (R_i)

лінійного зв'язку питомої інтенсивності об'ємного зношування (I_j) з інваріантними комбінаціями (α_i) спектральних моментів (M_i).

Результати розрахунків R_i занесені в табл. 1. Введення у науковий обіг узагальненого параметру широкосмугастості (α_k , де $k = Q, q, a, g, h$ – вид середньої) СЩ анізотропної поверхні дозволило, відповідно, за принципом аналогії (28)-(32), розрахувати узагальнений коефіцієнт кореляцій лінійного зв'язку \bar{R}_k між питомою інтенсивністю об'ємного зношування I_j та α_k . Результати розрахунків \bar{R}_Q , \bar{R}_q , \bar{R}_a , \bar{R}_g , \bar{R}_h занесені у табл. 1.

3.2. Статистичну оцінку значущості коефіцієнтів кореляцій та їх інваріантних комбінацій, включаючи й узагальненого коефіцієнта кореляцій, лінійних зв'язків $I_j = f(M_i)$, $I_j = f(\alpha_i)$, $I_j = f(\alpha_k)$, дано:

• за критичним коефіцієнтом кореляцій $r_{кр}\{q = 1 - (\alpha/2); f = n - 2\}$ [76, 77], де $\alpha = 0,05$ – рівень значущості, f – число вільностей, а $n = 8$ – кількість варіантів, тоді за [76] $r_{кр}\{q = 0,975; f = 6\} = 0,7067$, при цьому ступінь лінійності лінійного зв'язку визначали за співвідношеннями:

$$\xi_1(r) = \frac{|r_p|}{r_{кр}}; \xi_1(R) = \frac{|R_p|}{r_{кр}}; \xi_1(\bar{R}) = \frac{|\bar{R}_p|}{r_{кр}}, \quad (34)$$

де r_p , R_p , \bar{R}_p – розрахункові значення коефіцієнтів кореляцій, частинних інваріантних комбінацій коефіцієнтів кореляцій та середнього значення узагальненого коефіцієнта кореляцій, а ступінь нелінійності – за співвідношеннями:

$$\xi_2(r) = \frac{r_{кр}}{|r_p|}; \xi_2(R) = \frac{r_{кр}}{|R_p|}; \xi_2(\bar{R}) = \frac{r_{кр}}{|\bar{R}_p|}; \quad (35)$$

• за теоретичним (табличним) значенням критерію Стьюдента [76] $t_T\{q = 1 - (\alpha/2); f = n - 2\} = t_T\{q = 0,975; f = 6\} = 2,447$ (для $\alpha = 0,05$), порівнюючи його з розрахованою t -статистикою t_p [77]:

$$|t'_p| = \frac{r_p}{\sqrt{1 - r_p^2}} \sqrt{n - 2}; \quad |t''_p| = \frac{R_p}{\sqrt{1 - R_p^2}} \sqrt{n - 2};$$

$$|t'''_p| = \frac{\bar{R}_p}{\sqrt{1 - \bar{R}_p^2}} \sqrt{n - 2}, \quad (36)$$

визначаючи ступінь лінійності лінійного зв'язку за співвідношеннями:

$$\xi_1(t') = \frac{|t'_p|}{t_T}; \xi_1(t'') = \frac{|t''_p|}{t_T}; \xi_1(t''') = \frac{|t'''_p|}{t_T}, \quad (37)$$

а ступінь нелінійності – за співвідношеннями:

$$\xi_2(t') = \frac{t_T}{|t'_p|}; \xi_2(t'') = \frac{t_T}{|t''_p|}; \xi_2(t''') = \frac{t_T}{|t'''_p|}; \quad (38)$$

Таблиця 1
Коефіцієнти кореляцій між питомими інтенсивностями об'ємного зношування композиту та інваріантними комбінаціями спектральних моментів, частинного та узагальненого параметрів широкосмугастості спектру анізотропної шорсткої поверхні металевого контртіла

Величина	Шлях тертя			
	0...50км (I_1)	200...300км (I_4)	300...400км (I_5)	300-400км (I_5')
Інваріантні комбінації спектральних моментів (M_i)	Коефіцієнти кореляцій зв'язків інтенсивностей зношування (I_i) та інваріантних комбінацій спектральних моментів M_i			
M_1	0,943	0,708	0,252	0,749
M_2	0,881	0,825	0,667	0,912
M_3	0,834	0,785	0,622	0,893
M_4	0,612	0,584	0,914	0,608
M_5	0,675	0,621	0,797	0,637
M_6	0,510	0,531	0,856	0,549
M_7	0,582	0,488	0,831	0,520
Частинні параметри широкосмугастості спектру (α_i)	Частинні інваріантні комбінації коефіцієнтів кореляцій (R_i) зв'язків $I_j = f(\alpha_i)$			
$\alpha_1 (R_1)$	0,7436	0,6075	0,5177	0,5475
$\alpha_2 (R_2)$	0,8201	0,6460	0,4514	0,5736
$\alpha_3 (R_3)$	0,6196	0,5524	0,4849	0,4944
$\alpha_4 (R_4)$	0,7071	0,5076	0,4707	0,4683
$\alpha_5 (R_5)$	0,8297	0,6710	0,5953	0,5711
$\alpha_6 (R_6)$	0,9151	0,7135	0,5191	0,5983
$\alpha_7 (R_7)$	0,6914	0,6101	0,5576	0,5156
$\alpha_8 (R_8)$	0,7890	0,5607	0,5413	0,4884
Узагальнений параметр широкосмугастості спектру (α)	Середні значення узагальненого коефіцієнта кореляцій R_k зв'язків $I_j = f(\alpha_k)$			
$\alpha_Q (\bar{R}_Q)$	0,7743	0,6151	0,5211	0,5358
$\alpha_q (\bar{R}_q)$	0,7694	0,6119	0,5192	0,5340
$\alpha_a (\bar{R}_a)$	0,7645	0,6086	0,5173	0,5322
$\alpha_g (\bar{R}_g)$	0,7595	0,6053	0,5154	0,5303
$\alpha_h (\bar{R}_h)$	0,7544	0,6020	0,5135	0,5285

• за добутком $\sigma_r \cdot z$ ($q = 1 - \alpha/2$), де $\sigma_r = \frac{1}{\sqrt{n-3}} = 0,4472$ – середнє квадратичне відхилення нормального розподілу випадкової величини перетворення Фішера (z); $z_q = z_T$ ($q = 1 - \alpha/2$) = $z_{0,975} = 1,96$ [77] – квантиль нормованого нормального розподілу [77], тоді добуток ($z_T \cdot \sigma_r$) = 0,8765, розраховуючи значення випадкової величини z_p перетворення Фішера:

$$z'_p = \frac{1}{2} \ln \left(\frac{1 + r_p}{1 - r_p} \right); \quad z''_p = \frac{1}{2} \ln \left(\frac{1 + R_p}{1 - R_p} \right);$$

$$z'''_p = \frac{1}{2} \ln \left(\frac{1 + \bar{R}_p}{1 - \bar{R}_p} \right) \quad (39)$$

та визначаючи ступінь лінійності лінійного зв'язку за співвідношеннями:

$$\xi_1(z') = \frac{|z'_p|}{(\sigma_r \cdot z_q)}; \xi_1(z'') = \frac{|z''_p|}{(\sigma_r \cdot z_q)}; \xi_1(z''') = \frac{|z'''_p|}{(\sigma_r \cdot z_q)}, \quad (40)$$

а ступінь нелінійності – за співвідношеннями:

$$\xi_2(z') = \frac{(\sigma_r \cdot z_q)}{|z'_p|}; \xi_2(z'') = \frac{(\sigma_r \cdot z_q)}{|z''_p|}; \xi_2(z''') = \frac{(\sigma_r \cdot z_q)}{|z'''_p|} \quad (41)$$

для генеральних коефіцієнтів кореляцій:

$$H_0: \rho' = 0; \quad H_0: \rho'' = 0; \quad H_0: \rho''' = 0$$

↑ оцінка ↑ оцінка ↑ оцінка
 $r_p \neq 0$ $R_p \neq 0$ $\bar{R}_p \neq 0$

3.3. Результати розрахунків за формулами (34)-(41) перевірки статистичних нульових гіпотез

Таблиця 2

Значущість і сила лінійних зв'язків (для $\alpha = 0,05$) між питомою інтенсивністю об'ємного зношування (I_j) композиту на основі ПТФЕ + 20 % карбонізованого волокна УТМ-8 та інваріантних комбінацій моментів (M_i) спектральної щільності (СЩ) анізотропної поверхні контртіла із сталі 45, параметрами широкосмугастості (α_i) СЩ та узагальненого параметра широкосмугастості СЩ цієї спряженої поверхні

Величина	Ступінь лінійності (ξ_1) та ступінь нелінійності (ξ_2) кореляційних зв'язків $I_j = f(M_i)$, $I_j = f(\alpha_i)$, $I_j = f(\alpha)$ на шляху тертя							
	0...50км (I_1)		200...300км (I_4)		300...400км (I_5)		300-400км (I_5')	
	ξ_1	ξ_2	ξ_1	ξ_2	ξ_1	ξ_2	ξ_1	ξ_2
А. За критичним коефіцієнтом кореляцій ($r_{кр}$)								
M_1	1,334	0,749	1,002	0,998	0,357	2,804	1,060	0,944
M_2	1,247	0,802	1,167	0,857	0,944	1,060	1,291	0,775
M_3	1,180	0,847	1,111	0,900	0,880	1,136	1,264	0,791
M_4	0,866	1,155	0,826	1,210	1,293	0,773	0,860	1,162
M_5	0,955	1,047	0,879	1,138	1,128	0,887	0,901	1,109
M_6	0,722	1,386	0,751	1,331	1,211	0,826	0,777	1,287
M_7	0,824	1,214	0,691	1,448	1,176	0,850	0,736	1,359
α_1	1,052	0,950	0,860	1,163	0,733	1,365	0,775	1,291
α_2	1,161	0,862	0,914	1,094	0,639	1,566	0,812	1,232
α_3	0,877	1,141	0,782	1,279	0,686	1,457	0,700	1,429
α_4	1,001	0,999	0,718	1,392	0,666	1,501	0,663	1,509
α_5	1,174	0,852	0,950	1,053	0,842	1,187	0,808	1,237
α_6	1,295	0,772	1,010	0,991	0,735	1,361	0,847	1,181
α_7	0,978	1,022	0,863	1,158	0,789	1,267	0,730	1,371
α_8	1,116	0,896	0,793	1,260	0,766	1,306	0,691	1,447
α_Q	1,096	0,913	0,870	1,149	0,737	1,356	0,758	1,319
α_q	1,089	0,919	0,866	1,155	0,735	1,361	0,756	1,323
α_a	1,082	0,924	0,861	1,161	0,732	1,366	0,753	1,328
α_g	1,075	0,931	0,857	1,168	0,729	1,371	0,750	1,333
α_h	1,068	0,937	0,852	1,174	0,727	1,376	0,748	1,337
Б. За критерієм Стьюдента (t_T)								
M_1	2,837	0,353	1,004	0,997	0,261	3,836	1,132	0,884
M_2	1,864	0,537	1,461	0,684	0,896	1,116	2,226	0,449
M_3	1,513	0,661	1,269	0,788	0,795	1,258	1,986	0,504
M_4	0,775	1,291	0,720	1,389	2,255	0,443	0,767	1,305
M_5	0,916	1,092	0,793	1,261	1,321	0,757	0,827	1,209
M_6	0,594	1,685	0,627	1,594	1,658	0,603	0,658	1,521
M_7	0,716	1,396	0,560	1,787	1,495	0,669	0,609	1,641
α_1	1,113	0,898	0,766	1,306	0,606	1,651	0,655	1,527
α_2	1,435	0,697	0,847	1,180	0,506	1,975	0,701	1,427
α_3	0,790	1,266	0,663	1,508	0,555	1,802	0,569	1,756
α_4	1,001	0,999	0,590	1,696	0,534	1,873	0,531	1,885
α_5	1,488	0,672	0,906	1,104	0,742	1,348	0,696	1,436
α_6	2,272	0,440	1,019	0,981	0,608	1,645	0,748	1,338
α_7	0,958	1,044	0,771	1,297	0,672	1,487	0,602	1,660
α_8	1,286	0,778	0,678	1,475	0,644	1,552	0,560	1,785
α_Q	1,225	0,816	0,781	1,281	0,611	1,636	0,635	1,574

Продовження таблиці 2

В. За перетворенням Фішера та добутком ($z_T \cdot \sigma_z$)								
α_q	1,206	0,829	0,774	1,291	0,608	1,644	0,632	1,582
α_a	1,187	0,842	0,768	1,302	0,605	1,653	0,629	1,589
α_g	1,169	0,856	0,761	1,314	0,602	1,661	0,626	1,597
α_h	1,150	0,869	0,755	1,325	0,599	1,669	0,623	1,605
M_1	2,013	0,497	1,008	0,993	0,294	3,403	1,107	0,903
M_2	1,575	0,635	1,337	0,748	0,919	1,088	1,756	0,569
M_3	1,370	0,730	1,207	0,828	0,831	1,204	1,639	0,610
M_4	0,813	1,231	0,763	1,311	1,770	0,565	0,805	1,242
M_5	0,935	1,069	0,829	1,206	1,244	0,804	0,859	1,164
M_6	0,642	1,558	0,675	1,482	1,458	0,686	0,704	1,421
M_7	0,759	1,317	0,609	1,643	1,359	0,736	0,658	1,521
α_1	1,094	0,915	0,804	1,243	0,654	1,529	0,701	1,426
α_2	1,320	0,758	0,877	1,141	0,555	1,802	0,745	1,343
α_3	0,826	1,210	0,709	1,410	0,604	1,656	0,618	1,618
α_4	1,006	0,995	0,638	1,567	0,583	1,715	0,580	1,726
α_5	1,354	0,738	0,927	1,079	0,783	1,278	0,741	1,350
α_6	1,778	0,563	1,020	0,980	0,656	1,524	0,788	1,269
α_7	0,971	1,030	0,809	1,236	0,718	1,393	0,651	1,537
α_8	1,219	0,820	0,723	1,383	0,691	1,446	0,609	1,642
α_Q	1,176	0,850	0,818	1,222	0,659	1,517	0,683	1,465
α_q	1,162	0,860	0,812	1,231	0,656	1,524	0,680	1,471
α_a	1,149	0,870	0,806	1,240	0,653	1,531	0,677	1,478
α_g	1,135	0,881	0,800	1,250	0,650	1,538	0,674	1,484
α_h	1,122	0,892	0,794	1,259	0,647	1,545	0,671	1,491

зведені в табл. 2. У табл. 2 жирним шрифтом відмічені значущі коефіцієнти кореляцій. Як видно з табл. 1, за оцінками значущості коефіцієнтів лінійних кореляцій лінійного зв'язку $I_j = f(M_i)$ спостерігаються такі нерівності за I_j та шляхом тертя у мінорантному ряді впливу M_i на I_j :

$$S_1 = 0...50 \text{ км } (I_1): [(M_1) > (M_2, M_3)] > (M_4, M_5, M_6, M_7);$$

$$S_4 = 200...300 \text{ км } (I_4): [(M_2, M_3) > (M_1)] > (M_4, M_5, M_6, M_7);$$

$$S_5 = 300...400 \text{ км } (I_5): [(M_4, M_5, M_6, M_7) > (M_2, M_3) > (M_1)];$$

$$S_5' = 300-400 \text{ км } (I_5'): [(M_2, M_3) > (M_1)] > (M_4, M_5, M_6, M_7).$$

Таким чином, закономірності, що виявлені для ізотропних поверхонь [71], аналогічно проявляються і для анізотропних поверхонь.

3.4. Результати (табл. 1) дозволили скласти мінорантні ряди за величиною щільності кореляційних зв'язків $I_j = f(\alpha_i)$ за частинними інваріантними комбінаціями коефіцієнтів лінійних кореляцій (R_i) для певних шляхів тертя S_j :

$$S_1 = 0...50 \text{ км } (I_1): [\alpha_6 > \alpha_5 > \alpha_2 > \alpha_8 > \alpha_1 > \alpha_4] > \alpha_7 > \alpha_3;$$

$$S_4 = 200...300 \text{ км } (I_4): [\alpha_6] > \alpha_5 > \alpha_2 > \alpha_7 > \alpha_1 > \alpha_8 > \alpha_3 > \alpha_4;$$

$$S_5 = 300...400 \text{ км } (I_5): \alpha_5 > \alpha_7 > \alpha_8 > \alpha_6 > \alpha_1 > \alpha_3 > \alpha_4 > \alpha_2;$$

$$S_5' = 300-400 \text{ км } (I_5'): \alpha_6' > \alpha_2' > \alpha_5' > \alpha_1' > \alpha_7' > \alpha_3' > \alpha_8' > \alpha_4'.$$

Як видно з табл. 1, величини узагальненого параметра широкосмугастості СЩ анізотропної поверхні і його впливу на I_j для всіх шляхів тертя можна розташувати у мінорантний ряд: $\alpha_Q > \alpha_q > \alpha_a > \alpha_g > \alpha_h$, при цьому для шляху тертя $\Delta S_j = 0...50$ км цей ряд відповідає значущим коефіцієнтам кореляцій. Як видно з табл. 2 та вище наведеного аналізу, всі 3 методи перевірки нульової гіпотези та значущості вибіркового коефіцієнта кореляцій привели до однакових якісних результатів:

• на початку тертя ($\Delta S_1 = 0...50$ км) інтенсивність зношування композиту (I_1) лінійно залежить від інваріантних комбінацій моментів спектральної щільності (СЩ) шорсткої, анізотропної вихідної поверхні контртіла, в першу чергу від M_1 , яка пов'язана із нульовим моментом СЩ – з висотою нерівностей [ступінь лінійності кореляційного зв'язку $\xi_1 = 1,334$ за $r_{кр}$; $\xi_1 = 2,837$ за t_T ; $\xi_1 = 2,013$ за $(z_T \cdot \sigma_z)$], а потім – від інваріантних комбінацій M_2, M_3 , які пов'язані моментами СЩ другого порядку – із градієнтом вихідної поверхні [ступінь лінійності кореляційного зв'язку $\xi_1 = 1,247$ та $1,180$ відповідно M_2 та M_3 за $r_{кр}$; $\xi_1 = 1,864$ та $1,513$ відповідно за t_T ; $\xi_1 = 1,575$ та $1,370$ відповідно за $(z_T \cdot \sigma_z)$] і далі нелінійно залежить від інваріантних комбінацій M_4, M_5, M_6, M_7 , які пов'язані із кривиною вихідної поверхні у вершинах нерівностей – моментами СЩ четвертого порядку [ступінь нелінійності кореляційного зв'язку $\xi_2 = 1,047-1,386$ для M_4-M_7 за $r_{кр}$; $\xi_2 = 1,092-1,685$ для M_4-M_7 за t_T ; $\xi_2 = 1,069-1,558$ для M_4-M_7 за $(z_T \cdot \sigma_z)$];

• на шляху тертя 200-300 км провідну роль відіграє градієнт поверхні – інваріантні комбінації M_2, M_3 , які пов'язані з моментами другого порядку [ступінь лінійності кореляційного зв'язку $\xi_1=1,111-1,167$ за $r_{кр}$; $\xi_1=1,269-1,461$ за t_T ; $\xi_1=1,207-1,337$ за $(z_T \cdot \sigma_z)$], а потім висота нерівностей – інваріантна комбінація M_1 , яка пов'язана з нульовим моментом СЦ [$\xi_1=1,002$ за $r_{кр}$; $\xi_1=1,004$ за t_T ; $\xi_1=1,008$ за $(z_T \cdot \sigma_z)$], а потім нелінійно I_4 залежить від M_4, M_5, M_6, M_7 , які пов'язані із моментами СЦ четвертого порядку – кривиною поверхні [ступінь нелінійності кореляційного зв'язку $\xi_2=1,138-1,448$ за $r_{кр}$; $\xi_2=1,261-1,787$ за t_T ; $\xi_2=1,206-1,643$ за $(z_T \cdot \sigma_z)$ для M_4-M_7];

• при $\Delta S_j=300-400$ км головну роль у зносостійкості композиту відіграє кривина поверхні контртіла – інваріанти комбінацій моментів четвертого порядку СЦ вихідної поверхні M_4, M_5, M_6, M_7 [ступінь лінійності зв'язків $I_5=f(M_4, M_5, M_6, M_7)$ становить $\xi_1=1,128-1,293$ за $r_{кр}$; $\xi_1=1,321-2,255$ за t_T ; $\xi_1=1,244-1,770$ за $(z_T \cdot \sigma_z)$ для M_4-M_7], потім M_2, M_3 [$\xi_1=0,880-0,944$ за $r_{кр}$; $\xi_1=0,795-0,896$ за t_T ; $\xi_1=0,831-0,919$ за $(z_T \cdot \sigma_z)$], а після того – M_1 [$\xi_1=0,357$ за $r_{кр}$; $\xi_1=0,261$ за t_T ; $\xi_1=0,294$ за $(z_T \cdot \sigma_z)$]. При цьому між I_5 та інваріантними комбінаціями M_1 , пов'язаним з моментом нульового порядку – висотою нерівностей вихідної поверхні існує нелінійний зв'язок [ступінь нелінійності кореляційного зв'язку $I_5=f(M_1)$ становить $\xi_2=2,804$ за $r_{кр}$; $\xi_2=3,836$ за t_T ; $\xi_2=3,403$ за $(z_T \cdot \sigma_z)$], а між I_5 та інваріантними комбінаціями M_2, M_3 , що пов'язані з моментами СЦ другого порядку – градієнтом вихідної поверхні [ступінь нелінійності кореляційних зв'язків $I_5=f(M_2, M_3)$ становить $\xi_2=1,060-1,136$ за $r_{кр}$; $\xi_2=1,116-1,258$ за t_T ; $\xi_2=1,088-1,204$ за $(z_T \cdot \sigma_z)$ для M_2, M_3];

• якщо при $\Delta S_j=300-400$ км давати оцінку сили зв'язку $I_5=f(M_i)$, де M_i – інваріантні комбінації моментів СЦ не вихідної поверхні, а тієї, що утворилася у процесі тертя та зношування на момент $S=300$ км, то ми повертаємося до оцінок (більш значущих кількісно) кореляційних зв'язків $I_5=f(M_i)$, що відповідають зв'язку $I_4=f(M_i)$ на шляху тертя $\Delta S_4=200...300$ км: інтенсивність зношування композиту лінійно залежить, в першу чергу, від інваріантних комбінацій M_2, M_3 , що пов'язані з моментами СЦ другого порядку шорсткої поверхні на початковий момент шляху тертя $S=300$ км [ступінь лінійності кореляційного зв'язку $I_5=f(M_2, M_3)$ становить $\xi_1=1,264-1,291$ за $r_{кр}$; $\xi_1=1,986-2,226$ за t_T ; $\xi_1=1,639-1,756$ за $(z_T \cdot \sigma_z)$], а потім лінійно залежить від інваріантної комбінації M_1 , що пов'язана з моментом нульового порядку – висотою нерівностей шорсткої поверхні на початку тертя $S=300$ км [ступінь лінійності кореляційного зв'язку $I_5=f(M_1)$ становить $\xi_1=1,060$ за $r_{кр}$; $\xi_1=1,132$ за t_T ; $\xi_1=1,107$ за $(z_T \cdot \sigma_z)$]. При цьому I_5' нелінійно залежить від інваріантних комбінацій M_4, M_5, M_6, M_7 , які пов'язані з моментами СЦ четвертого порядку шорсткої поверхні на момент шляху тертя $S=300$ км – кривиною поверхні [ступінь нелінійності кореляційного зв'язку $I_5=f(M_4, M_5, M_6, M_7)$ становить $\xi_2=1,109-1,359$ за $r_{кр}$; $\xi_2=1,209-1,641$ за t_T ; $\xi_2=1,164-1,521$ за $(z_T \cdot \sigma_z)$].

При оцінці (табл.2) щільності кореляційних зв'язків між інтенсивністю зношування композиту (I_j) та частинними параметрами ширококугастості спектрів (α_i) анізотропної поверхні контртіла, які пов'язані з інваріантними комбінаціями (M_i), знайдено, що для I_j лише з $\alpha_1=f(M_1, M_2, M_4)$, $\alpha_2=f(M_1, M_5, M_6)$, $\alpha_4=f(M_1, M_2, M_7)$, $\alpha_5=f(M_1, M_3, M_4)$, $\alpha_6=f(M_1, M_3, M_5)$, $\alpha_8=f(M_1, M_3, M_7)$ вихідної поверхні на шляху тертя $\Delta S_1=0...50$ км та з $\alpha_6=f(M_1, M_3, M_5)$ вихідної поверхні на шляху тертя $\Delta S_2=200...300$ км існує надійний лінійний зв'язок зі ступенем лінійності $\xi_1=1,001-1,295$ за $r_{кр}$; $\xi_1=1,001-2,272$ за t_T ; $\xi_1=1,006-1,778$ за $(z_T \cdot \sigma_z)$. Для решти випадків – кореляційні зв'язки нелінійні зі ступенями нелінійності $\xi_2=1,022-1,566$ за $r_{кр}$; $\xi_2=1,044-1,975$ за t_T ; $\xi_2=1,030-1,802$ за $(z_T \cdot \sigma_z)$.

Створення узагальненого параметра ширококугастості α на основі частинних параметрів ширококугастості спектру анізотропної поверхні за середніми величинами, дозволяє дати оцінку сили кореляційних зв'язків $I_j = f(\alpha)$, провівши розрахунки коефіцієнтів кореляцій для залежностей $I_j = f(\alpha_k)$, де k відноситься до кубічної (Q), квадратичної (q), арифметичної (a), геометричної (g) та гармонійної (h) середньої α [необхідність розрахунку α для k -середніх обґрунтовано неповною розкритою природою та механізмом процесу зношування на анізотропній поверхні під час використання одного (узагальненого) параметра ширококугастості спектру)].

Як видно з табл.2, спостерігається лінійна залежність $I_j=f(\alpha_k)$ (для всіх k) лише для початкового шляху тертя $\Delta S_j=0...50$ км зі ступенями лінійності $\xi_1=1,068-1,096$ за $r_{кр}$; $\xi_1=1,150-1,225$ за t_T ; $\xi_1=1,122-1,176$ за $(z_T \cdot \sigma_z)$. Для решти шляхів тертя та всіх k спостерігається нелінійна кореляція для залежностей $I_j=f(\alpha_k)$ зі ступенями нелінійності $\xi_2=1,149-1,376$ за $r_{кр}$; $\xi_2=1,281-1,669$ за t_T ; $\xi_2=1,222-1,545$ за $(z_T \cdot \sigma_z)$.

Висновки

1. Уперше для анізотропних шорстких поверхонь введено у науковий обіг означення 8-ми частинних параметрів та узагальнений параметр ширококугастості спектру, який побудований на частинних параметрах ширококугастості спектральної щільності (СЩ), які, у свою чергу, пов'язані з інваріантами моментів СЩ, або на частинних функціях бажаності, пов'язаних параметрами ширококугастості спектру.

2. Уперше для анізотропних шорстких поверхонь у науковий обіг введені означення, створених за принципом аналогії, комбінацій коефіцієнтів кореляцій, завдяки яким виявлена сила зв'язків інваріантів спектральних моментів СЩ, частинних та узагальнених параметрів ширококугастості СЩ з питомою інтенсивністю об'ємного зношування.

3. Питома інтенсивність об'ємного зношування карбопластика на основі ПТФЕ та карбонізованих волокон під час динамічного контакту з поверхнею контртіла сталі 45 залежить від вихідних моментів СЩ нульового, другого та четвертого порядків по-

верхні контртіла у більшій степені на початку шляху тертя та зношування $\Delta S=0...50$ км, ніж $\Delta S=300-400$ км під час випробувань у вологому повітрі в режимі поміркованих питомих навантажень, тобто топографія поверхні спряженого металу є домінуючим чинником у визначенні величини зносу карбопластиків не тільки на початку тертя (тобто пов'язане з параметрами вихідної поверхні), але і в процесі тертя та зношування, коли шорстка спряжена поверхня твориться самим композитом.

4. Встановлено, що на початку динамічного контакту (шлях тертя $S=0...50$ км) інваріантні комбінації моментів спектральної щільності шорсткої поверхні металевого контртіла, що зв'язані з нульовим моментом (з висотним параметром), у більшій степені лінійно впливають на інтенсивність зношування карбопластика, ніж інваріантні комбінації, що пов'язані із спектральними моментами другого порядку

(градієнтом поверхні), а вплив інваріантних комбінацій, що пов'язані з моментами четвертого порядку, впливають нелінійно; під час подальшого динамічного контакту ($S=200-300$ км) цей вплив аналогічний, лише різниця полягає у тому, що лідером стають інваріанти, що пов'язані з градієнтом поверхні (лінійно), потім з висотою нерівностей (лінійно) і потім нелінійно із кривиною у верхній мікронерівностей; під час більш довгого динамічного контакту $S>300$ км лідером стають інваріанти, що пов'язані з кривиною (лінійно), потім градієнтом поверхні (нелінійно) та значно менше – з висотою мікронерівностей (нелінійно).

Сиренко Г.О. – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри неорганічної та фізичної хімії.
Солтис Л.М. – кандидат хімічних наук, викладач кафедри неорганічної та фізичної хімії...

- [1] Ю.В. Ашкерев, Ю.В. Заикин, А.Ю. Паплев, Трение и износ 5(1), 651 (1984).
- [2] Н.В. Балабанова, С.А. Чижик, З. Римуза, Трение и износ 27(5), 514 (2006).
- [3] Н.К. Бачинская, Исследования контактных характеристик шероховатых, сильно анизотропных поверхностей: Дис. ... канд. техн. наук: 05.02.04 (Хмельницкий, 1994).
- [4] А. Бенгтссон, А. Ренберг, Трение и износ 7 (1), 27 (1986).
- [5] Э.А. Буланов, Трение и износ, 27 (2), 132 (2006).
- [6] А.И. Буря, А.Д. Деркач, В.И. Шемавнев, Трение и износ, 27 (1), 98 (2006).
- [7] В.А. Валетов, Труды ЛКИ «Технология корпусостроения, судового машиностроения и сварки в судостроении» (Ленинград), 19 (1978).
- [8] Н.Б. Демкин, Трение и износ, 3 (4), 586 (1982).
- [9] Н.Б. Демкин, С.В. Удалов, В.А. Алексеев, В.В. Измайлов, А.Н. Болотов, Трение и износ, 29 (3), 231 (2008).
- [10] М.Н. Добычин, Трение и износ, 1 (2), 341 (1980).
- [11] И.В. Крагельский, В.В. Алексин, В.С. Колебанов и др., Характеристики взаимодействия в микрогеометрии, определяющие контактное взаимодействие шероховатых поверхностей (ИМАШ, Москва, 1973).
- [12] И.В. Крагельский, Трение и износ, 1 (1), 12 (1980).
- [13] И.И. Кудиш, Трение и износ, 12 (2), 197 (1991).
- [14] В.Б. Лемберский, Трение и износ, 4 (2), 301 (1983).
- [15] Н.К. Мышкин, М.И. Петроковец, С.А. Чижик, В.В. Кончиц, А.И. Свириденко, Трение и износ, 4 (5), 845 (1983).
- [16] Л.Ю. Пружанский, Трение и износ, 4 (5), 801 (1983).
- [17] А.И. Свириденко, Т.Ф. Калмыкова, Трение и износ, 1 (5), 898 (1980).
- [18] И.О. Сивак, В.В. Савуляк, С.И. Сухоруков, Е.И. Сивак, The Bulletin of Politechnic Institute of Jassi. XLVIII (LII), 3-4, 165 (2002).
- [19] Г.А. Сиренко, Н.Ф. Семенюк, 3 Всесоюз. совещания по уплотнительной технике (ВНИИкомпресормаш, Сумы, 1982), с. 46.
- [20] В.Т. Фонотов, И.А. Вяткин, Ю.В. Волков, Проблемы трения и изнашивания, (4), 66 (1973).
- [21] Я. Цуан, С.А. Чижик, Ю.М. Плескачевский, А.Л. Зайцев, Трение и износ, 28 (1), 77 (2007).
- [22] И.Х. Чеповецкий, В.И. Левитас, С.А. Ющенко, Трение и износ, 7 (5), 841 (1986).
- [23] И.Х. Чеповецкий, В.Л. Стрижаков, Трение и износ, 2 (5), 928 (1981).
- [24] А.А. Чернов, БСЭ, (13), 435 (1973).
- [25] В.М. Шавелин, А.С. Щеглов, Трение и износ, 7 (1), 148 (1986).
- [26] И.Б. Шендеров, А.С. Духанин, В.А. Калинов, Трение и износ, 10 (2), 313 (1989).
- [27] В.Г. Щербинский, Трение и износ, 12 (6), 1133 (1991).
- [28] М.О. Якобсон, Качество поверхности деталей машин, (5), 120 (1961).
- [29] V.M. Baranov, E.M. Kudryavstev, G.A. Sarychev, A.Z. Stopyra, Friction and wear, 24 (2), 139 (2002).
- [30] A.Ya. Grigoriev, K.-L. Cho, N.K. Myshkin, Friction and wear, 22 (2), 128 (2000).
- [31] V.S. Kharchenkov, V.A. Pogonyshev, V.I. Lemeshko, Friction and wear, 21 (1), 91 (1999).

- [32] A.A. Khmyl, A.P. Dostanko, V.G. Anisimovich, S.A. Chizhik, *Friction and wear*, 18 (4), 491 (1996).
- [33] V.M. Khokhlov, *Friction and wear* 19(3), 415 (1997).
- [34] T.R. Thomas, *Wear* 79(1), 73 (1982).
- [35] T.R. Thomas, *Wear* 33(2), 205 (1975).
- [36] V.P. Tikhomirov, O.A. Gorlenko, *Friction and wear* 18(1), 74 (1996).
- [37] A.I. Voyachek, *Friction and wear* 18(3), 307 (1996).
- [38] D.J. Whitehouse, J.F. Archard, *Proceedings of the Royal Soc.* 316(A), 97 (1970).
- [39] D.J. Whitehouse, J.F. Archard, *Surface Mechanics*, Proceedings of the ASME Annual winter meeting, Los Angeles, Calif. November 16 (1969).
- [40] A.A. Yevtushenko, E.G. Ivanik, E.V. Kovalenko, *Friction and wear* 20(1), 17 (1998).
- [41] I.A. Zharov, *Friction and wear* 18(6), 715 (1996).
- [42] Н.Ф. Семенюк, Н.К. Бачинская, *Проблемы трибологии* (3), 103 (1998).
- [43] Н.Ф. Семенюк, *Трение и износ* 7(6), 1017 (1986).
- [44] Н.Ф. Семенюк, Г.А. Сіренко, *Трение и износ* 1(3), 465 (1980).
- [45] Н.Ф. Семенюк, Г.А. Сіренко, *Трение и износ* 1(5), 815 (1980).
- [46] М.Ф. Семенюк, Г.О. Сіренко, Л.М. Солтис, *Фізика і хімія твердого тіла* 12(1), 200 (2011).
- [47] М.Ф. Семенюк, Г.О. Сіренко, Л.М. Солтис, *Вісник Прикарп. нац. ун-ту ім. В. Стефаника. Сер. Хімія (IX)*, 62 (2010).
- [48] Н.Ф. Семенюк, К.С. Соколан, *Проблемы трибологии* 2 (2000).
- [49] Н.Ф. Семенюк, *Трение и износ* 7(5), 830 (1986).
- [50] Н.Ф. Семенюк, *Трение и износ* 7(1), 85 (1986).
- [51] Н.Ф. Семенюк, Е.В. Терлецкая, *Проблемы трибологии* (1), 83 (1998).
- [52] Н.Ф. Семенюк, Е.В. Терлецкая, *Проблемы трибологии* (1), 90 (1998).
- [53] Г.О. Сіренко, О.В. Кузишин, Л.Я. Мідак, Четверта міжнародна науково-практична конференція «Розвиток наукових досліджень 2008» (ІнтерГрафіка, Полтава, 2008), с. 38.
- [54] Г.О. Сіренко, М.Ф. Семенюк, I Міжнарод. симпозиум «Фізико-хімічна механіка композиційних матеріалів» (Івано-Франківськ, 1993), с. 53.
- [55] Г.О. Сіренко, М.Ф. Семенюк, Л.М. Солтис, *Вісник Прикарп. нац. ун-ту ім. В. Стефаника. Сер. Хімія (X)*, 123 (2010).
- [56] Г.О. Сіренко, М.Ф. Семенюк, Л.М. Солтис, *Фізика і хімія твердого тіла* 11(4), 914 (2010).
- [57] Г.О. Сіренко, М.Ф. Семенюк, Л.М. Солтис, *Фізика і хімія твердого тіла* 11(3), 768 (2010).
- [58] Г.О. Сіренко, Л.М. Солтис, *Фізика і хімія твердого тіла* 11(2), 423 (2010).
- [59] Г.О. Сіренко, Л.М. Солтис, *Вісник Прикарп. нац. ун-ту ім. В. Стефаника. Сер. Хімія (VII)*, 104 (2009).
- [60] А.П. Хусу, Ю.Р. Виттенберг, В.А. Пальмов, *Шероховатость поверхностей. Теоретико-вероятностный подход* (Наука, Москва, 1975).
- [61] М.И. Ядренко, *Спектральная теория случайных полей* (Вища шк., Киев, 1980).
- [62] П.Р. Найяк, *Проблемы трения и смазки* 93 (Ser. F, 3), 85 (1971).
- [63] И.Я. Штаерман, *Контактная задача теории упругости* (Гостехиздат, Москва-Ленинград, 1949).
- [64] M.G. Cooper, V.B. Mikis, M.M. Yovanovich, *International Journal of heat and mass transfer* 12, 279 (1969).
- [65] A.W. Bush, R.D. Gibson, G.P. Keogh, *Res. Comm. Mech.* 3, 169 (1976).
- [66] A.W. Bush, R.D. Gibson, T.R. Thomas, *Wear* 35, 87 (1976).
- [67] A.W. Bush, R.D. Gibson, G.P. Keogh, *Wear* 40, 399 (1976).
- [68] С.Б. Айнбиндер, Э.Л. Тюнина, *Введение в теорию трения полимеров* (Зинатне, Рига, 1978).
- [69] С.Б. Айнбиндер, Э.Л. Тюнина, *Механика полимеров* (2), 241 (1977).
- [70] С.Б. Айнбиндер, Э.Л. Тюнина, *Механика полимеров* (4), 651 (1977).
- [71] Г.О. Сіренко, Л.М. Солтис, *Фізика і хімія твердого тіла* 14 (3), 636 (2013).
- [72] Н.Ф. Семенюк, Т.Ф. Калмыкова, *Трение и износ* 4 (3), 467 (1983).
- [73] М.С. Лонге-Хиггинс, *Статистическая геометрия случайных поверхностей* (Мир, Москва, 1964).
- [74] Г. Корн, Т. Корн. *Справочник по математике для научных работников и инженеров: Определения, теоремы, формулы. Изд. 4-е* (Наука, Москва, 1978).
- [75] Г.О. Сіренко, Створення антифрикційних матеріалів на основі порошків термотривких полімерів та вуглецевих волокон: Дис. ... докт. техн. наук (Ін-т проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАНУ, Київ, 1997).
- [76] П. Мюллер, П. Нойман, Р. Шторм, *Таблицы по математической статистике* (Финансы и статистика, Москва, 1982).
- [77] М.Н. Степнов, *Статистическая обработка результатов механических испытаний* (Машиностроение, Москва, 1972).

H.O. Sirenko, L.M. Soltys

Tribosurface Properties of Polymer Composite in Friction and Wear on Anisotropic Rough Surface of Steel 45

Vasyl Stefanyk' Precarpathian National University, 57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine, e-mail: orijant@gmail.com

Regularities of change of anisotropic roughness surfaces of steel 45 in friction and wear in a pair with polymer composite has been researched. It has been detected that the topography of the conjugated metal surface with polymer composite is the dominant factor in determining the value of wear of carbon-plastics at both the start and in the process friction and wear when the metal surface roughness is created by the composite. It has been established that the invariant combinations of zero-order moments in greater degree linearly influences on wear of the polymer sample than invariant combinations of second-order moments, and the wear nonlinearly depends from invariant combinations of fourth-order moments.

Keywords: roughness, intensity of wear, anisotropic surface, friction, composite polymer material, moments of spectral density, minorant rows.

О.С. Завойко

Дослідження лазерного зміцнення колінчатих валів та механо-термічної обробки при руйнуванні на втому та знос

Чернівецьке відділення, Національний Технічний Університет "Харківський Політехнічний Інститут",
вул. Головна, 204, м. Чернівці, Україна

Досліджено новий спосіб фізико-технічної обробки та зміцнення поверхонь за допомогою комбінування трьох технологічних процесів – лазерної, фізико-термічної та поверхнево-пластичної механічної обробки. Вивчення і впровадження фізичних процесів лазерної взаємодії із високо вуглецевими сталевими деталями відкриває нові можливості їх застосування у машинобудуванні та створенні нових технологічних комбінованих процесів виробництва деталей машин. Розглядається вплив лазерної обробки та послідовних термообробок на структуру, мікротвердість, шорсткість поверхні, остаточних напружень, зносостійкість під впливом абразиву і терті ковзанням, а також опір втомного руйнування високоміцного чавуна ВЧ60-2 з метою розробки технології лазерного зміцнення колінчатих валів тепловозів та подібних валів вантажних автомобілів.

Ключові слова: комбінована фізико-технічна обробка, лазерна обробка, поверхнево-пластична механічна обробка, фізико-хімічна термічна обробка.

Стаття постуила до редакції 23.05.2014; прийнята до друку 15.09.2014.

Вступ

Лазерні методи обробки матеріалів і покриттів відносяться до нових перспективних технологій, широке впровадження у виробництво яких датується ще із початком 80-х років ХХ ст. Однак, не дивлячись на те, що до нашого часу проведено достатньо велика кількість досліджень, спосіб лазерного зміцнення недостатньо вивчений для конкретних матеріалів і умов виготовлення деталей машин, особливо в області тепловозних, судових і великовантажних автомобілів.

Найефективнішим способом зміцнення виробів із залізобуглецевих сплавів [1, 2] являється лазерна обробка, а саме, колінчатих валів тепловозних двигунів із високоміцного чавуна із шаровидним графітом. Властивості і структура зони лазерного випромінювання змінюються у широких межах в залежності від висхідної структури та умов випромінювання. При розробці технології лазерного зміцнення чавунів особливу увагу набуває оптимізація режимів і умов опромінення, що направлені на формування необхідного структурного стану у поверхневому шарі заданої глибини. Структура закаленої зони залежить, як від параметрів лазерної обробки (потужності випромінювання, розміру лазерної плями на поверхні, швидкості переміщення променя), так і від характеристик обробляємої поверхні (шорсткості, поглинаючої спроможності) [1, 11, 12, 39, 40].

Якщо прийняти постійними властивості

поверхні, то оптимізацію режимів вироблення можна проводити за двома показниками: густині потужності (W_p , Вт/мм²) і густині енергії (W_e , Дж/мм²), які в загальному випадку дозволяють оцінювати відповідно ймовірність оплавлення поверхні і глибину зони лазерної взаємодії.

При розробці лазерної технології зміцнення необхідно враховувати вплив опромінення на шорсткість поверхні, що визначає припуск на фінішну обробку, що особливе для чавунів із шаровидним графтом, частинки якого можуть коагулювати і впливати на поверхню розтопленої ванни.

Найважливішою експлуатаційною властивістю колінчатих валів є зносостійкість поверхні шийок валів, яка забезпечується лазерною обробкою і надає чавунам суттєвого зростання опору довільним видам зношування [5, 6], а також зниженню коефіцієнту тертя [2]. Однак рівень підвищення зносостійкості у великій ступені залежить від режимів, площі і схеми опромінення [3, 7].

Для колінчатих валів особливе значення має вплив лазерного зміцнення на втомні властивості. Лазерне загартування у залежності від режимів обробки, наявності оплавлення, розміщення зон зміцнення може призводити як до підвищення, так і до пониження границі втоми залізобуглецевих сплавів [8, 9, 10, 11, 32].

На границю втоми поряд із міцністю великий вплив мають і інші фактори: мікрогеометрія поверхні, величина і знак остаточних напружень,

наявність дефектів у поверхневому шарі. Останні особливо важливі для чавунів, тому що наявність графіту може служити дефектом, що ініціює зародження втомлюваної тріщини [12, 13, 41],

Згідно з цими даними лазерне загартування чавуна із шаровидним графітом від'ємно впливає на втомлювану міцність, незалежно від глибини зміцненої зони.

Для підвищення границі втоми ефективно був застосований метод поверхнево-пластичного деформування [14]. Зниження загальної рівня остаточних напружень у зміцненому поверхневому шарі досягається проведенням відпуску, який може привести до помітного зниження твердості і зносостійкості загартованого лазером чавуна.

Основною метою досліджень в даній роботі є проведення комплексних досліджень по розробці технології лазерного зміцнення колінчатих валів із високоміцного чавуна ВЧ60-2 для тепловозних дизель-генераторів та вантажних машин: встановлення енергетично-часових параметрів лазерної обробки, що визначають ймовірність оплавлення поверхні і глибину зміцненої зони; визначення параметрів шорсткості поверхні після довільних режимів опромінення; аналіз структури, фазового складу, мікротвердості і зносостійкості (при терті і абразивному зносі) зони лазерного впливу, а також змін вказаних характеристик при відпуску у інтервалі температур 150 – 650 °С; вивчення впливу лазерного зміцнення чавуна на трибологічні характеристики кольорових металів і сплавів, що використовуються у якості матеріалу, що спражений із чавунним валом-вкладишем; аналіз впливу лазерної і послідовних обробок (відпуску, пластичної деформації) на рівень остаточних напружень у поверхневому шарі на втомлюваній властивості чавуна ВЧ60-2, [36, 38, 37, 4].

В даній статті була використана методика підходу та лазерне обладнання із останніх робіт, опублікованих, виконаних автором [32, 33] та проведених досліджень [34, 38, 5, 6, 7, 39].

І. Методика експерименту

Досліджувався високоміцний чавун ВЧ60-2 такого складу (мас.%): 3,60 С; 2,15 Si; 1,40 Mn; 0,07 S; 0,06 P; решту - Fe. Обробку неперервним випромінюванням CO₂-лазера в режимах із оплавленням і без оплавлення поверхні проводили на установці ЛТ1-2М у повітрі при потужності випромінювання P = 0,5 - 2,5 кВт, швидкістю переміщення зразків під променем V = 250 - 2000 мм/хв. Промінь на поверхні зразків мав форму прямокутника із різними розмірами (довжиною 5,0 - 10,5 і шириною 0,7 - 5,5 мм) [3].

Вивчався вплив режимів випромінювання на розміри і структуру зони лазерної взаємодії на зразки розміром 30x30x10 мм. З метою збільшення поглинання лазерного випромінювання поверхню зразків обробляли 10 – 20 %-ним розчином персульфату амонію при температурі 65 °С.

Структуру вивчали за допомогою методів оптичної мікроскопії на поперечних шліфах. Заміри мікротвердості проводилися при навантаженні 0,98 Н на мікротвердомірі, швидкість навантаження піраміди Віккерса 40 мкм/с, витримка під навантаженням 15 с, заміри двох діагоналей відтиску на моніторі комп'ютера. Шорсткість поверхні оприділяли на профілографі-профілометрі «Калібр-201» по параметру Rz.

Перерозподіл вуглецю при лазерній взаємодії у приграничних із графітовими частинками околицями вивчали на мікроаналізаторі MS - 46 «САМЕКА». Фазовий аналіз проводили на дифрактометрах ДРОН-2 у СоКа-випромінюванні і ДРОН-0,5 у Ка-випромінюванні.

Остаточні напруження оцінювали методом багаторазових похилих знімачів [12].

Для випробувань на абразивну зносостійкість торцевої поверхні (8x8 мм) чавунних зразків розміром 8x8x20 мм зміцнювали на глибину 0,8 мм за один прохід лазерного променя (з метою збільшення швидкості тепловідводу зразки в процесі опромінення були частково занурені у воду). Дослідження проводили при ковзанні торцевих поверхонь зразків по закріпленому абразиву – шліфувальній шкурці марки 14A16 (електрокорунд зернистістю 160 мкм) і 81 Кр20(кремій зернистістю 200 мкм) із середньою швидкістю 0,175 м/с при навантаженні 49Н, довжині робочого руху 100мм, шляху тертя 12 м, поперечному зміщенні зразка за один подвійний рух 1,2 мм. Відносну абразивну зносостійкість визначали, як співвідношення втрати маси армоко-заліза до втрат маси чавуна по результатам трьох паралельних випробувань [11, 15, 16].

Проводилися випробування на тертя ковзання із змащуванням (дизельне масло М14В2(Д14)) з метою імітації роботи тертя «колінвал- вкладиш» по схемі вал-вкладиш на машині тертя ИСП-2 з продовжуваністю одного випробування 50 год. Валом служили втулки діаметром 60 мм і товщиною стінки 10 мм із чавуна ВЧ60-2 у висхідному стані (твердість 2,8-3,6 ГПа) і після лазерного зміцнення 60 – 75 % поверхні на глибину 0,7 мм у режимі без оплавлення (дорожки під кутом 45° до направлення ковзання). У якості матеріалу вкладиша використані бронза Бр.С30 із приробленим покриттям Pb-Sn-Cu і алюмінієвого сплаву АО20-1.

Для вивчення впливу лазерного випромінювання чавуна на трибологічні властивості контртіла (вкладиша) у парі тертя «чавунний вал-вкладиш» проводилися випробування [17, 18] по схемі палець-диск, при терті в умовах граничного змащування торцевих поверхонь зразків розміром 8x8x20 мм із бабіту Б83, бронзи Бр.С30 і алюмінієвого сплаву АО20-1 по диску із чавуна ВЧ60-2 при навантаженні 285 Н і швидкості ковзання 7,8 м/с. Використовувались диски у висхідному незміцненому стані, а також після лазерного зміцнення робочої поверхні і доповнюваного шліфування з доводкою із видаленням оплавленого шару. Інтенсивність зношування розраховувалася по

формулі $l_h = Q/\rho LS$; де, Q – втрата маси зразка, г; ρ – густина матеріалу, г/см³ (приймали для бабіту, $\rho = 9,0$; бронзи – 9,3; алюмінієвого сплаву – 2,7); L – шлях тертя, см; S – геометрична площа фрикційного контакту, см².

У якості змащування використовувалося дизельне масло М14В2 (Д14), яке подавалося в зону тертя капельним способом із швидкістю 45 капель/хв [19, 20, 23].

Втомлювану міцність (границю втоми чавуна при циклічному навантаженні) визначали для висхідного стану, після лазерної обробки, послідуєного відпуску при 300 - 550 °С (2 год), а також доповнюваної обробки поверхні (обкатування шариком) [14].

Лазерну обробку зразків з діаметром шийки Ø10 мм, напівнатурних зразків Ø40 мм і шийок відсіків колін валу двигуна 10Д100 проводили по гвинтовій лінії (для зміцненої поверхні 50 – 75 %) у режимі із частковим оплавленням поверхні. Відсік являє собою частину колін валу, що складається із 7 шийок: 3-х шатунних (Ø172 мм) і 4-х корінних (203 мм). Глибина загартування складає 0,3 і 0,45 мм для зразків відповідно Ø10 і Ø40 мм і 0,8 - 1,2 мм –

для відсіків колін валу. Формування лазерної доріжки, яке супроводжується виникненням остаточних напружень, починаючи на віддалі 5 мм від галтельної ділянки (найбільш напруженої), оскільки обрив загартованого шару поблизу зони максимальних вигинних напружень призводить до зниження граници втоми [8, 21, 22]. Після лазерної обробки шийки втомлених зразків і колінвалів механічно шліфували і доводили до розмірів.

Втомлювані випробування при обертанні із знакозмінним вигином виконували на машині МУИ - 6000 (зразки Ø10 мм, база 10⁶ симетричних циклів, при $n = 7$) і на універсальній машині МУИ-60 (зразки Ø40 мм, база та ж, при коефіцієнті асиметрії 0,2). Випробування на втому відсіків колін валів проводилися на спеціальному стенді [24, 25, 35].

II. Обговорення експериментів, аналіз та їх рекомендації

2.1. Енергетично-часові параметри лазерної обробки, що визначають ймовірність оплавлення поверхні і глибину зони лазерної взаємодії.

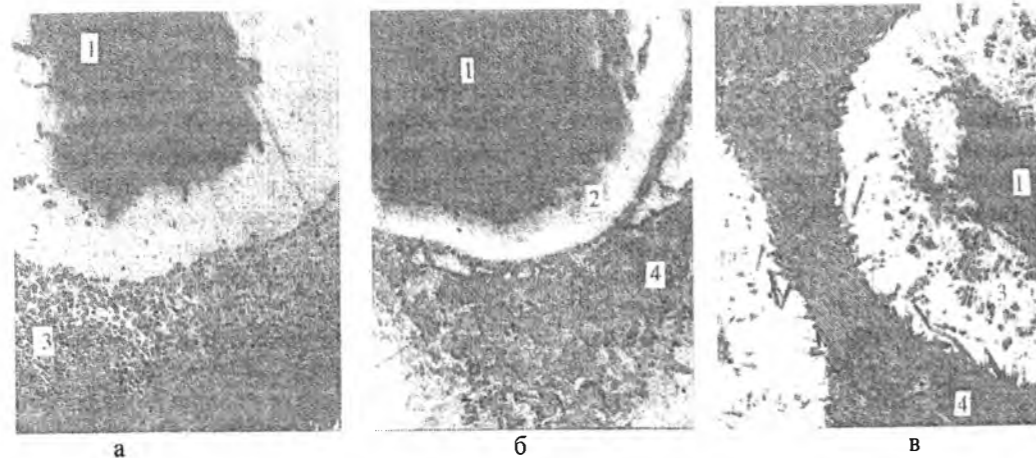


Рис. 1. Мікроструктура чавуна VCh60-2: а – висхідний стан (1 – графіт, 2 – феррит, 3 – перлит), ×1400; б, в – участки без підплавлення (б) і з контактним плавленням (в) навкруг графітних частинок в зоні лазерного загартування (1 – графіт, 2 – аустеніт, 3 – ледебурит, 4 – мартенсит+аустеніт), ×1400

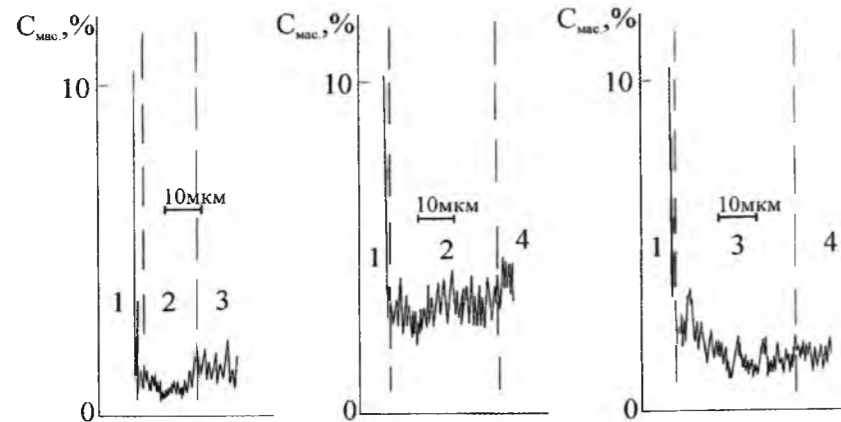


Рис. 2. Розподілення вуглецю в навколо графітних ділянках чавуна VCh60-2 : а – висхідний стан (1 – графіт, 2 – феррит, 3 – перлит); б, в – участки без підплавлення (б) і з контактним плавленням (в) навкруг графітних частинок у зоні загартування (1 – графіт, 2 – аустеніт, 3 – ледебурит, 4 – мартенсит +аустеніт)

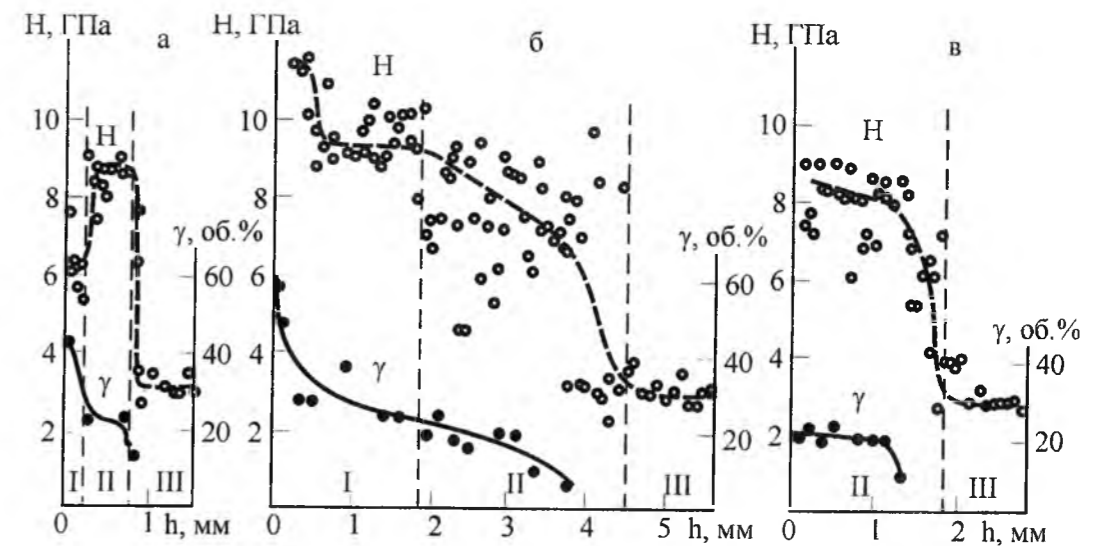


Рис. 3. Зміна мікротвердості H і кількості остаточного аустеніту γ по глибині h поверхневого шару чавуна VCh60-2, обробленого лазером в режимах із оплавленням (а, б) і без оплавлення (в) поверхні. Зони: I – оплавлення, II – загартування із твердого стану, III – висхідної структури

Після лазерної обробки чавунних деталей зона лазерного впливу складається із зони оплавлення і зони загартування із твердого стану. Порівняння багаточисельних експериментів при довільних режимах лазерного випромінювання показали, що оплавлення чавуна VCh60-2 проходить при зростанні потужності вище критичних значень $W_p = 30 - 32$ Вт/мм². При обробці в режимі без оплавлення по мірі збільшення W_e до 28 - 29 Дж/мм² проходить практично лінійне зростання глибини зони загартування.

При подальшому підвищенні W_e , коли проходить оплавлення поверхні, кореляція між густиною енергії і глибиною загартованого шару у загальному вигляді зберігається.

Однак при цьому на різних зразках спостерігається достатньо великий розкид розмірів, як зони загартування із твердого стану, так і всієї зони лазерної взаємодії, що пов'язано із ефектом контактного плавлення навкруг графітових включень [3, 9].

Контактне плавлення обумовлене поглинанням лазерного випромінювання графітом і пониженням температури плавлення навколо графітних ділянок металу, що насичені вуглецем. Оплавлений шар внаслідок високої температури володіє підвищеною поглинаючою властивістю [15, 32, 33]. Тому при появленні оплавленого шару зростання глибини зони лазерної взаємодії із підвищенням густини енергії проходить більш інтенсивно у порівнянні із обробкою без оплавлення поверхні.

2.2. Структура, фазовий склад і мікротвердість зони лазерної взаємодії.

Висхідна структура чавуна складається із перлитної основи і частинок шаровидного графіту, оторочених феритною складовою (рис. 1, а), яка відповідає найменшій концентрації вуглецю (рис. 2, а, зона 2). Твердість незміцненого чавуна складає 2,8 - 3,6 ГПа.

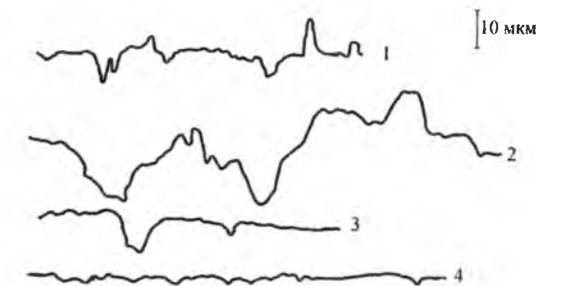


Рис. 4. Профілограми поверхні чавуна VCh60-2; 1 – висхідне положення стану після шліфування; 2 – лазерна обробка з оплавленням поверхні; 3 – лазерне оплавлення + шліфування на глибину 35 мкм; 4 – лазерне загартування без оплавлення поверхні.

У процесі лазерного нагрівання і послідуєного охолодження на місці бувших перлитних колоній утворюються мартенситно-аустенітні структури [28, 29].

У феритній оторочці проходить повне, або часткове розчинення графітних частинок із утворенням високо вуглецевого аустеніту (рис. 1, б) і аустенітно цементитних структур ледебуритного типу (рис. 1, в). Ледебуритні структури виникають при підплавленні металічної матриці навкруг деяких графітних включень внаслідок ефекту контактного плавлення. В зоні переважно із аустенітної і ледебуритної структурами концентрація вуглецю зростає (рис. 2, б, в, зони 2; 3) у порівнянні із феритною оторочкою навкруг графітної частинки у висхідному чавуні (рис. 2, а, зона 2) [30].

Мікротвердість зони загартування із твердого стану залежить від режиму лазерної обробки і часто досягає 6 - 9 ГПа, при вмісті остаточного аустеніту в межах 20 об. % (рис. 3, зона II).

Зона оплавлення має мілкодендритну будову, а наявність включень графіту залежить від режимів

обробки. При густині потужності $W_p = 40 - 60 \text{ Вт/мм}^2$ і малому часі взаємодії, коли внаслідок інтенсивного нагріву поверхневого шару графітні глобули встигають сплинути на поверхню і вигорати. Твердість оплавленого шару відносно невелика (5,3 - 7,5 ГПа, рис. 2, а, зона I). При густині потужності більш ніж 100 Вт/мм^2 і більшому часі взаємодії лазерного променя у оплавленій зоні може проходити повне розчинення графіту і насичення металічної основи вуглецем, підвищується до 8,6 - 11,7 ГПа, при наявності 25 - 55 об.% остаточного аустеніту (рис. 2, б, зона I) [32].

При проміжних значеннях густини потужності у зоні оплавлення проходить спливання до поверхні лише частини графітних включень і їх неповне розчинення.

2.3. Вплив лазерної обробки на геометричну шорсткість поверхні чавуна.

Перед опромінуванням шорсткість R_z шліфованої поверхні чавуна складала 20 мкм (рис. 4, крива 1). Після лазерної обробки із оплавленням на глибину 0,55 - 0,85 мм шорсткість поверхні збільшилась до $R_z = 30$ мкм (рис. 4, крива 2). Це пов'язано із коагуляцією у розтопленій ванні і виходом (спливанням) на поверхню графітових частинок і подальшим їх вигоранням. Після шліфування оплавленого шару на глибину 35 мкм шорсткість зменшується до $R_z = 11$ мкм (рис. 4, крива 3). При лазерному загартуванні без оплавлення поверхні на глибину 0,25 - 0,48 мм шорсткість знижується до $R_z = 3 - 5$ мкм (рис. 4, крива 4) за рахунок вигладжування виступів поверхні, що утворюються при шліфуванні, або проточуванні. При цьому величина ямок практично відповідає розміру графітних частинок, які знаходилися безпосередньо на поверхні і вигоріли під дією лазерного випромінювання.

2.4. Вплив лазерного зміцнення чавуна на опір абразивного зношення.

Перед випробуванням на абразивну зносостійкість оплавлений шар завтовшки 0,15 мм механічно шліфували. Зона загартування із твердого стану характеризувалася середньою мікротвердістю 8,9 - 9,0 ГПа із вмістом аустеніту в межах 25 об.%. Із рис. 5, а слідує, що лазерне зміцнення приводить до значного росту опору чавуна абразивному зносу (в 2,1 рази при випробуванні по корунду і у 3,3 рази - по кремнію).

При зношуванні корундом (твердість $H = 20$ ГПа) руйнування як зміцненого так і не обробленого лазером проходить по механізму мікрорізання, оскільки твердість абразиву підвищує твердість випробуваного матеріалу більш ніж у 1,3 - 1,4 рази [16, 27, 18].

При випробуванні по більш м'якому абразиву - кремнію ($H = 10$ ГПа) основи механізмом зносу зміцненого шару, що співставляється із кремнієм по рівню твердості, являється пластичне відтіснення (подряпання), яке характеризується менш інтенсивним руйнуванням матеріалу у порівнянні із мікрорізанням. Це пояснюється більш значним зростанням зносостійкості чавуна внаслідок лазерної

обробки при випробуванні по кремнію.

Підвищена зносостійкість зміцненого лазером чавуна обумовлюється, в першу чергу наявністю у аналізованому шарі коло 75 об.% високо вуглецевого мартенситу, який володіє не тільки великою висхідною твердістю (рис. 3, б, крива 1), але й властивістю до інтенсивного деформаційного зміцнення в процесі абразивного зношування [17]. Останнє пов'язане із ефективним закріпленням атомами вуглецю виникаючих при терті багаточисельних дислокацій внаслідок розвитку у мартенситі лазерного загартування під дією контактного навантаження процесами деформаційного динамічного старіння [17, 18].

Додатню роль у забезпеченні підвищеної зносостійкості зміцненого шару грають також ледебуритні структури підвищеної твердості (рис. 5, б, крива 2) і високо вуглецевий остаточний аустеніт, який під дією тертя частково перетворюється у мартенсит деформації і впливає на в'язкість руйнування, що реалізується в умовах зношування [19, 20].

Рентгенівський фазовий аналіз у FeKa-

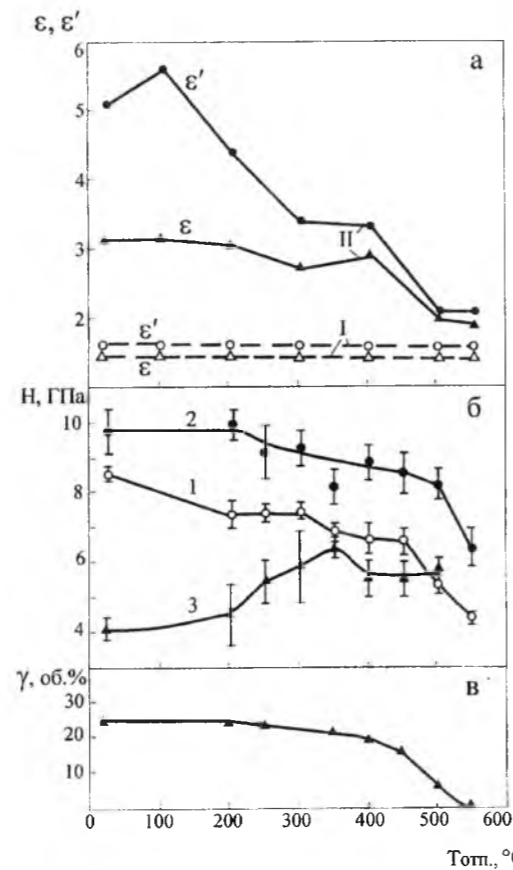


Рис. 5. Вплив температури відпуску T (витримка 1 год) на абразивну зносостійкість при випробуванні по корунду і кремнію (а) мікротвердість окремих складових H (б) і кількість остаточного аустеніту (в) у структурі чавуна ВЧ60-2, що підданий лазерній обробці: 1 - без лазерного зміцнення; 2 - із лазерним зміцненням; 1 - мартенсит+ аустеніт; 2 - ледебуритна смужка; 3 - аустенітна смужка.

випромінюванні показав, що внаслідок взаємодії корунду і кремнію кількість γ -фази у поверхневому шарі завтовшки 5 мкм зразків, що піддані довільним режимам лазерного зміцнення, знижується лише на 10 об.% при висхідному (до тертя) вмісту аустеніту 25 - 35 об.%.

Збереження такої значної доли γ -фази на поверхні зношування свідчить про достатню високу енергію дефектів упаковки у високо вуглецевому аустеніті чавуна ВЧ60-2. Вуглець у більших концентраціях підвищує енергію дефектів упаковки [21, 22], і внаслідок чого знижує ймовірність утворення у аустеніті дефектів упаковки, які стають зародками при утворенні мартенситу деформації [32].

Подібний утруднений деформаційний розклад остаточного аустеніту при абразивному зношенні відмічається у загартованих високо вуглецевих нелегованих сталей У10 і У15 [20, 33]. В той же час у аналогічних умовах абразивної взаємодії проходить процес у легованих сталях і чавунах, що характеризується більш низьким енергетичним рівнем дефектів упаковки γ -фази (цементована хромонікелева сталь [23], білий хромомарганцевий чавун [24], азотовмісна хромомарганцева сталь [25], де спостерігається більш інтенсивний деформаційний розклад остаточного аустеніту [32].

Важливо відмітити, що метастабільний остаточний аустеніт у великих кількостях (60 - 70 об.%) може впливати на зносостійкість високовуглецевих сплавів заліза не тільки додатньо (в умовах мікрорізання), але й від'ємну взаємодію (в умовах пластичного відтіснення) [20, 33]. При відносно невеликій долі γ -фази (20 - 25 об.%) в структурі чавуна аустеніт додатньо впливає на опір обом видам зношування [34, 35].

Графітні включення, що присутні в зоні лазерної взаємодії чавуна, не повинні згідно [20] впливати на інтенсивність руйнування матеріалу в умовах мікрорізання і подряпання, оскільки графіт вільно перерізається абразивними частинками обох типів (корундом і кремнієм).

2.5. Вплив відпуску на твердість, фазовий склад і абразивну зносостійкість зони лазерного загартування чавуна.

Проведений аналіз рис. 5, б. вказує на різний характер змін при відпуску мікротвердості окремих структурних складових зони лазерного загартування чавуна. Середня твердість загартованої зони визначається твердістю мартенситно-аустенітної основи (крива 1) і в меншій степені - твердістю ледебуритної і аустенітної смужок (відповідно криві 2 і 3), які складають відносно невелику долю зони лазерної взаємодії. Зростання температури відпуску до 200 °C викликає помітне зниження твердості мартенситно-аустенітної основи зони загартування кремнистого чавуна (рис. 5, б, крива 1), оскільки кремній, подібно іншим елементам заміщення складає малий вплив на швидкість протікання

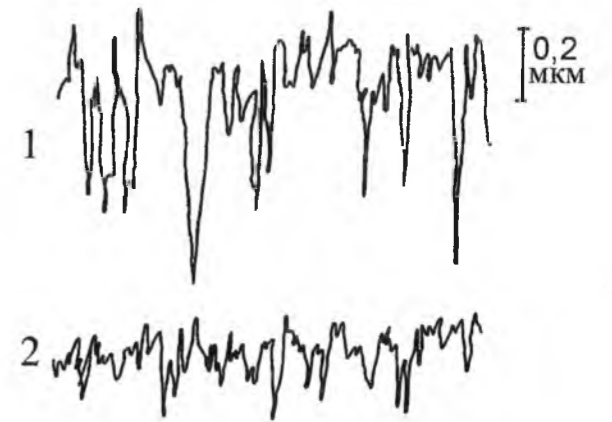


Рис. 6. Профілограми поверхонь зношування чавунних втулок у висхідному (1) і зміцненому лазером (2) станах після випробувань на тертя із змащенням по схемі вал-вкладиш у парі із бронзою Бр.С30 із нанесенням приробленого покриття Pb-Sn-Cu.

початкової стадії розкладу мартенситу [26].

Спостережене при подальшому підвищенні температури відпуску сповільнене зменшення мартенситу обумовлене гальмівним впливом кремнію на процеси розкладу твердого розчину, повернення і рекристалізації α -фази, на стійкість ϵ -карбіду і швидкість коагуляції цементиту [26]. Згідно з рис. 5, в, остаточний аустеніт у зоні лазерного загартування чавуна володіє підвищеною стійкістю до розкладу при нагріві до 400 - 450 °C, що можливо пов'язано із наявністю у γ -твердому розчині кремнію.

У структурі ледебуритного типу (в смужках графітних включень) підвищена мікротвердість (більше 8 ГПа), що зберігається до нагріву 500 °C (рис. 5, б, крива 1). У смужках із переважно аустенітною структурою при збільшенні температури відпуску більше 200 °C спостерігається значне зростання твердості (рис. 3, б, крива 3), що обумовлено частковим розкладом високо вуглецевого аустеніту і його фазовим наклепом, що в деяких роботах назване процесом аномалії [32, 33].

Відпуск загартованого лазером чавуна при 300 - 400 °C призводить до зменшення зносостійкості лише на 6 - 12 % при випробуванні по корунду (рис. 5, а) і на 34 - 40 % по кремнію у порівнянні із невідпущеними і відпущеними при 100 °C станами. Більш різкий характер відміченого зниження зносостійкості чавуна при взаємодії із кремнієм обумовлений тим, що при ковзанні по кремнію (на відміну від випробувань по корунду) внаслідок відпуску проходить зміна механізму зношування (від пластичного відтіснення до мікрорізання) внаслідок зменшення твердості зони лазерного впливу і спроможності мартенситу до деформаційного зміцнення [18].

В обробленому лазером кремнієвмісному чавуні відпуск до 450 °С викликає значно більш повільне зниження абразивної зносостійкості у порівнянні із високою вуглецевими нелегованими і легованими 1-2 мас.% Mn, Cr, Mo і V сталями, що піддані лазерному і об'ємному загартовуванню [18, 20, 27, 28]. Це пов'язано не тільки із гальмівним впливом кремнію на розупорядкування мартенситу, але із наявністю у загартованому шарі чавуні зносостійких структур ледебуритного типу, а також високо вуглецевого метастабільного остаточного аустеніту, присутність якого у відпущеній структурі додатньо впливає на опір абразивного зносу [32, 20].

2.6. Вплив лазерного зміцнення чавуну на трибо логічні властивості в умовах тертя ковзання із змащуванням

Результати випробувань пари тертя «чавунний вал-вкладиш» на машині тертя ИПС-2, показують, що при лазерному зміцненні втулок (валів) із високоміцного чавуну зменшується знос, як валу (у 3,9 - 5,3 рази), так і вкладиша із бронзи із приробленим покриттям (у 30 разів), або із алюмінієвого сплаву (в 7 разів), табл. 1.

Електронномікроскопічним дослідженням встановлено, що висока міцність оброблених випромінюванням лазера чавунних поверхонь обмежує розвиток на них процесів пластичного передеформування і адгезійного зчоплення, що більш інтенсивно розвиваються при фрикційному навантаженні висхідного поверхневого зношування незміцненого чавуну.

Шорсткість Rz поверхонь зносу висхідного і зміцненого лазером чавуну складала відповідно 0,8 і 0,3 мкм, рис. 6 (1; 2). Представлені в табл. 2 результати випробувань по схемі палець-диск показують, що лазерне зміцнення чавуну не призводить до прискореного зношування контртіла із підшипникових сплавів, а також до помітного зростання коефіцієнту тертя.

Навпаки, при терті по оброблюваному лазером

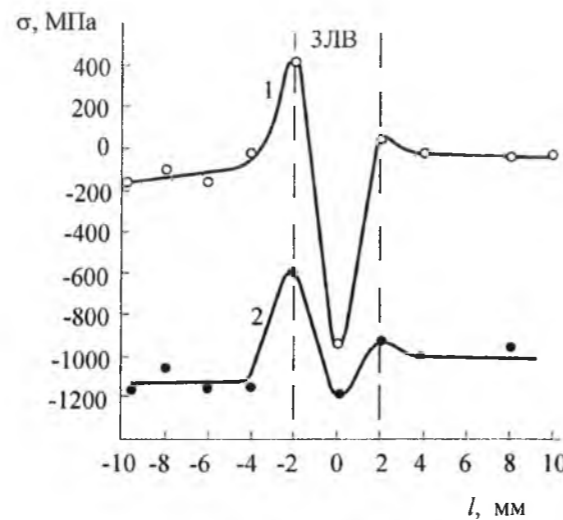


Рис. 7. Виявлення розподілення статочних напружень на поверхні лазерної доріжки на зразках Ø 10 мм із чавуну ВЧ60-2, після лазерної обробки (1) і доповнюваного обкатування шариками (2).

диску спостерігається зниження інтенсивності зношування зразків із бабіту, бронзи і алюмінієвого сплаву. При випробуванні зразків із бронзи зафіксовані найбільші коефіцієнти тертя і підвищений фрикційний нагрів [36, 37].

2.6. Вплив лазерного зміцнення, відпуску і поверхневого пластичного деформування на втомлювані властивості і остаточні напруження у поверхневих шарах чавуну.

В умовах циклічного навантаження зразків з діаметром шийки 10 мм границя втоми чавуну у висхідному стані складає 140 МПа (табл. 3). Обкатування шариком підвищує границю втоми лише до 150 МПа і внаслідок лазерного загартовування границя втоми чавуну знижується у 2 рази і складає 70 МПа, як безпосередньо після загартовування, так і після доповнюваного шліфування зміцненої поверхні.

Таблиця 1

Вплив лазерної обробки на зносостійкість пари тертя «вал-вкладиш» в умовах тертя ковзання із мастилом

Стан валу із чавуну ВЧ60-2	Матеріал вкладиша	Знос вала, мкм	Знос вкладиша, г
Висхідне	Бронза Бр.С30-(Pb-Sn-Cu)	5,8	1,7508
Висхідне	Алюмінієвий сплав АО20-1	5,4	0,1454
Лазерна обробка	Бронза Бр.С30-(Pb-Sn-Cu)	1,1	0,0580
Лазерна обробка	Алюмінієвий сплав АО20-1	1,4	0,0211

Таблиця 2

Інтенсивність зношування I_h матеріалу пальця і коефіцієнт тертя f пари тертя «палець-диск» в умовах тертя ковзання із змащенням

Матеріал пальця	Стан диска із чавуну ВЧ60-2	$I_h, 10^{-10}$	f
Баббіт Б83	Висхідний	5,6	0,01
Баббіт Б83	Лазерна обробка	2,5	0,01
Бронза Бр.С30	Висхідний	4,6	0,05
Бронза Бр.С30	Лазерна обробка	2,9	0,07
Алюмінієвий сплав АО20-1	Висхідний	2,6	0,01
Алюмінієвий сплав АО20-1	Лазерна обробка	0,3	0,01

Таблиця 3

Вплив режимів обробки на границю втоми σ_{-1} зразків Ø10 мм із чавуну ВЧ60-2

Стан поверхні матеріалу	σ_{-1} , МПа
Висхідний+шліфування	140
Висхідний+шліфування+обкатування (P = 1,5 кН)	150
Висхідний+лазерна обробка	70
Висхідний+лазерна обробка+шліфування	70
Висхідний+лазерна обробка+полірування	110
Висхідний+лазерна обробка+відпуск 300°C+шліфування	120
Висхідний+лазерна обробка+відпуск 550°C+шліфування	130
Висхідний+лазерна обробка+шліфування+обкатування (P = 1 кН)	200
Висхідний+лазерна обробка+шліфування+обкатування (P = 2 кН)	170
Висхідний+лазерна обробка+відпуск 300°C+шліфув.+обкатування (P = 1 кН)	190

Таблиця 4

Вплив режимів обробки на границю втоми σ_R зразків Ø40 мм із чавуну ВЧ60-2

Стан поверхні матеріалу	σ_R , МПа
Висхідний+шліфування	80
Висхідний+лазерна обробка+шліфування	75
Висхідний+лазерна обробка+відпуск 350°C+шліфування	80
Висхідний+шліфування+обкатування (P = 5 кН)	115
Висхідний+лазерна обробка+відпуск 350°C+шліф.+обкатування (P = 5 кН)	120

Аналіз і вивчення розподілу остаточних напружень на поверхні лазерної доріжки показали (рис. 7, крива 1), що у центрі доріжки формуються напруження з тиску, що обумовлені мартенситним перетвореннями у даній ділянці. По мірі віддалення від центру рівень стискуваних напружень знижується, що пояснює фазові перетворення (поперечний переріз зони лазерної взаємодії у вигляді сегменту). На кордоні між загартованим і незміцненим металом, у якому фазові перетворення відсутні, виникають локалізовані ділянки із розтягуючими напруженнями (рис. 7, крива 1). Таким чином, основною причиною різкого зменшення границі втоми чавуну при лазерній обробці являється поява на його поверхні зон із розтягуючими остаточними напруженнями, які можуть з'явитися ділянками полегшеного зародження втомних тріщин [29, 31].

При ручній або механічній поліровці зразків шкіркою, за рахунок покращення чистоти поверхні, границя втоми загартованих лазером зразків зростає від 70 до 120 МПа (табл. 3).

Відпуск при 300 і 500 °С після лазерного загартовування підвищує границю втоми зразків Ø10 мм відповідно до 120 і 135 МПа (табл. 3). На наш погляд, це пов'язано із зменшенням внаслідок відпуску пікових остаточних напружень розтягу на кордонах лазерних доріжок. Однак лазерна обробка із послідовним відпуском не забезпечує досягнення границі втоми висхідного чавуну. Проведення після лазерного загартовування обкатування шариком підвищує границю втоми до 170 - 200 МПа.

Зростання втомлюваної міцності при обкатуванні обумовлене тим, що внаслідок поверхневої пластичної деформації небажані розтягуючі напруження на кордоні лазерної доріжки

перетворюються у стискуючі (рис. 4, крива 2), а також зменшується шорсткість поверхні [14, 37].

При обкатуванні із навантаженням 1 кН досягається більш висока границя втоми лазерноміцненого чавуну ($\sigma_{-1} = 200$ МПа), ніж при обкатуванні із навантаженням 2 кН ($\sigma_{-1} = 170$ МПа). Пониження втомної міцності при зростанні зусилля обкатування пов'язане із перенаклепом незміцнених ділянок чавуну, що розташовані між лазерними доріжками, із можливою деформацією шаровидних включень графіту у пластинчаті, які переростають у доповнювані концентратори напружень [30].

Проведений аналіз свідчить про існування оптимальних зусиль поверхневого деформування високоміцного чавуну, зміцненого при лазерній взаємодії. У роботі [30] зроблено висновок про наявність оптимального зусилля (оптимального питомого тиску) у випадку застосування обкатування для підвищення втомлюваної міцності із високоміцного чавуну із шаровидним графітом.

Із таблиці 4 слідує, що лазерна обробка незначно (із 80 до 75 МПа) понижує границю втоми напівнатурних зразків з діаметром шийки Ø40 мм, суттєво менш від'ємно впливає на втомні властивості у порівнянні із лазерним зміцненням зразків Ø10 мм (табл. 3).

Це пояснюється різним співвідношенням глибини зони лазерного впливу і розмірів зразків двох розглянутих типів. Відпуск при 350°C після лазерного загартовування збільшує границю втоми зразків Ø40 мм до рівня висхідного стану (табл. 4). Обкатування шариками підвищує границю втоми, як висхідних напівнатурних зразків (до 115 МПа, так і зразків із лазерним зміцненням (до 120 МПа).

Випробування на стенді колінвалів показали, що

границя втоми у висхідному стані складає 60 Мпа на базі 10ⁿ циклів, при n = 7. Випробуване послідовне зниження границі втоми незміцненого чавуну на зразках (Ø172 і Ø203 мм) знаходиться у відповідності із відомою тенденцією зменшення границі втоми при збільшенні розмірів зразків деталей [31], а також пов'язане із відмінностями в умовах випробувань.

Внаслідок лазерної обробки шийок валу із послідовним відпуском при 350 °С границя втоми не змінилася у порівнянні із незміцненим станом, як після зміцнення, так і у висхідному стані вали руйнувалися по шийці. Таким чином, колінвали після лазерної обробки і відпуску не уступають у втомній міцності валам із висхідного незміцненого чавуну, однак зносостійкість останніх суттєво нижча [29].

Обкатування шариком під зусиллям 40 кН шийок колінвалу після лазерної взаємодії і відпуску при 350 °С не вплинуло на втомну міцність, однак, обкатування представляється ціленаправленим для усунення розтягуючих остаточних напружень, які потенційно можуть служити причиною виникнення мікротріщин в процесі продовжуваної експлуатації колінвалу із високоміцного чавуну.

Висновки

1. Лазерне випромінювання викликає оплавлення поверхні високоміцного чавуну ВЧ60-2 при перевищенні критичної потужності $W_p = 30 - 32 \text{ Вт/мм}^2$. При лазерній обробці без оплавлення поверхні встановлена лінійна залежність між густиною енергії і глибиною загартованої зони. При оплавленні із зростанням густини енергії спостерігається більш інтенсивніше (ніж при обробці без оплавлення) збільшення глибини зони лазерної взаємодії при наявності значного розкиду в розмірах загартованих зон, що обумовлюється ефектом плавлення навкруг графітових включень.

2. Підвищення мікротвердості чавуну до 4,5 - 11,8 ГПа при лазерній обробці обумовлено формуванням мартенситно-аустенітних структур на місці перлітних ділянок, а також аустенітно-перлітних структур ледебуритного типу і високо вуглецевого аустеніту внаслідок повного розчинення графітових частинок у феритному прошаруванні.

3. Шорсткість шліфованої поверхні чавуну зростає при лазерній обробці з оплавленням і зменшується при обробці без оплавлення. Достатній припуск під фінішне шліфування оплавленої поверхні складає 25 - 35 мкм.

4. Лазерна обробка підвищує у 2,5 - 3,5 рази опір чавуну при абразивному зношенні в умовах мікрорізання і пластичного відтіснення.

Уповільнений характер зниження твердості і зносостійкості загартованого чавуну при нагріві до 300 - 450 °С обумовлений гальмівним впливом кремнію на перетворення при відпуску мартенситу, наявності у зоні лазерної взаємодії теплостійких ледебуритних структур, а також додатнім впливом на зносостійкість метастабільного остаточного аустеніту, що володіє підвищеною стійкістю до розпаду при нагріванні.

5. Внаслідок лазерного загартування чавуну зростає роботоспроможність пар тертя «чавунно-кольоровий підшипниковий сплав».

6. Лазерна обробка супроводжується виникненням остаточних розтягуючих напружень на кордонах загартованих ділянок, що суттєво (до 2-х разів) понижує втомну міцність чавуну. Від'ємний вплив лазерного зміцнення на циклічну довговічність знижується при зменшенні співвідношення глибини загартованого шару із розмірами деталі. Послідовний відпуск при 300 - 350 °С, що зменшує пікові напруження розтягу, і обкатування шариком, що призводить їх до напружень стиску, підвищує границю витримки на втому чавуну, обробленого випромінюванням лазера.

7. Для збільшення терміну експлуатаційної стійкості колінчатих валів тепловантажних двигунів із високоміцного чавуну необхідне проведення лазерної обробки із послідовним відпуском при 300 - 350 °С і обкатування шариком, що забезпечує суттєве зростання зносостійкості поверхні без зниження втомної міцності і стабільності чавуну.

8. Переваги лазерного поверхневого легування полягають у наступному [32]:

- хороша сприйнятливості врегулювання параметрів і властивостей поверхневого шару;
- велика швидкість процесу і досягнення високої якості поверхні за стандартами;
- можливість отримання вузьких локальних зон із заданим хімічним складом;
- економія дорогого легуючого матеріалу;
- відсутність необхідності у подальшій обробці (механічній, хімічній, термічній);
- екологічна чистота процесу легування;
- доступність сумісної комбінаційної обробки із іншими технологічними процесами;
- доступність легкого управління режимами у комплексному складі обладнання за прийнятими методиками із подальшими технологічними обробками.

Завойко О.С. - здобувач наукового ступеня кандидата технічних наук кафедри ТОМ.

- [5] S.P. Gadag, M.N. Srinivasan, Appl. Phys. A 63(4), 409 (1996).
- [6] J.Adamka, J.Styk, Increase in the surface hardness of spheroidal cast iron by laser treatment and the effect on tribological propertie. "Laser Treat. Mater. Eur. Conf. Bad Nauheim, 1986"(Oberursel, 1987), 235.
- [7] В.М. Андрияхин, Н.Т. Чеканова, Поверхность. Физика, химия, механика 1, 129 (1983).
- [8] Б.М. Асташкевич, С.С. Воинов, Е.А. Шур, МиТОМ 4, 12 (1985).
- [9] А.Н. Сафонов, МиТОМ, 1, 7 (1999).
- [10] Е.А. Шур, С.С. Воинов, И.И. Клещева, МиТОМ 5, 36 (1982).
- [11] М.Я. Гальперин, И.М. Петрова, Л.И. Куксенова, Н.Т. Чеканова, А.Н. Поляков, Вестник машиностроения 11, 12 (1985).
- [12] Е.Г. Стаценко, Ю.Н. Конарев, Коленчатые валы тепловозных дизелей (Транспорт, Москва, 1985).
- [13] P.A. Molian, ASME: J.Eng. Mater. and Technol. 109(3), 179 (1987).
- [14] Л.Г. Одинцов, Упрочнение и отделка деталей поверхностным пластическим деформированием. Справочник (Машиностроение, Москва, 1987).
- [15] Промышленное применение лазеров. Ред. Г.Кебнер (Машиностроение, Москва, 1988).
- [16] М.М. Хрущов, М.А. Бабичев, Абразивное изнашивание (Наука, Москва, 1970).
- [17] А.В. Макаров, Л.Г. Коршунов, Известия Вузов. Физика 8, 65 (2004).
- [18] А.В. Макаров, Л.Г. Коршунов, А.Л. Осинцева, Трение и износ 12(5), 870 (1991).
- [19] К.-Н. Zum GahrThe, Zs. Metallkunde 68(12), 783 (1977).
- [20] А.В. Макаров, Л.Г. Коршунов, В.М. Счастливцев, И.Л. Солодова, И.Л. Яковлева, ФММ 98(4), 96 (2004).
- [21] W. Charnock, J. Nutting, Metal Sci. J. 1, 123 (1967).
- [22] В.М. Адеев, Ю.Н. Петров, Украинский физический журнал 20(12), 2004 (1975).
- [23] А.В. Макаров, Л.Г. Коршунов, Н.Л. Черненко, Н.Н. Коваль, Ю.Е. Крейндел, И.В. Осипов, И.Ю. Чупракова, ФММ 68(1), 126. 1989
- [24] И.И. Косицина, В.В. Сагарадзе, А.В. Макаров, А.Н. Козлова, А.И. Устюжанинова, МиТОМ 4, 7 (1996).
- [25] А.В. Макаров, Л.Г. Коршунов, В.М. Счастливцев, Н.Л. Черненко, Ю.И. Филиппов, ФММ 96(3), 101 (2003).
- [26] М.В. Белоус, В.Т. Черепин, М.А. Васильев, Превращения при отпуске стали (Металлургия, Москва, 1973).
- [27] А.В. Макаров, Л.Г. Коршунов, Л.Х. Коган, Э.С. Горкунов, И.Л. Солодова., А.Л. Осинцева, Трение и износ 19(5), 633 (1998).
- [28] А.В. Макаров, С.П. Насонов, Л.Г. Коршунов, Н.Л. Черненко, А.Л. Осинцева, ФММ 83(2), 128 (1997).
- [29] X. Вольфарт, Влияние структуры, способа изготовления и нагружения на усталостную прочность. Влияние остаточных напряжений. В кн.: Поведение стали при циклических нагрузках. Пер. с нем. (Металлургия, Москва, 1983).
- [30] В.А. Ананьевский, М.Н. Султани, В.В. Хильчевский, Л.А. Дабижа, Проблемы прочности 4, 87 (1983).
- [31] В.Ф. Терентьев, Усталостная прочность металлов и сплавов (Интермет Инжиниринг, Москва, 2002).
- [32] О.С. Завойко, Фізика і хімія твердого тіла 15(2), 418 (2014).
- [33] О.С. Завойко, Всеукраїнський шокквартильний науково-технічний журнал 3(48), 119 (2013).
- [34] ISSN 2073-1574. Вестник АГТУ, Сер.:Морская техника и технология 4, (2010).
- [35] Ю.И. Матвеев, П.П. Мордвинкин, Материалы науч.-техн. конф. проф.-преп. состава. Вып. 283 (Новгород: ВГАВТ, 1999), с. 77.
- [36] Ю.И. Матвеев, (Новгород: ВГАВТ, 2002).
- [37] Д. М. Гуреев и др., ФиХОМ 2, 18 (1985).
- [38] Г.А. Акулина, С.Э. Цырлин, Лазерная закалка деталей машин (НИИмаш, Москва, 1984).
- [39] Ю. Васильев, Н. В. Еднерал, Т. Т. Кузьменко, Н. Т. Чеканова, Защита метал лов 3, 45 (1982).
- [40] В.С. Коваленко, К.К. Эмали, Электронная обработка материалов 1, 28 (1980).
- [41] Л.Ф. Головкин, В.С. Коваленко, Электронная обработка материалов 6,3236 (1980).
- [42] А.Г. Григорьянц, А.Н. Сафонов, В.Н. Тарасенко, Н.Ю. Мареев, Металловедение и термическая обработка метал лов 9, 31 (1982).

[1] П.А. Леонтьев, Н.Т. Чеканова, М.Г. Хан, Лазерная поверхностная обработка металлов и сплавов (Металлургия, Москва, 1986).

[2] В.М. Андрияхин, Процессы лазерной сварки и термообработки (Наука, Москва, 1988).

[3] А.А. Левченко, И.А. Тананко, Р.Т. Гуйва, В.А. Гуйва, О.Н. Кафтанова, ФХОМ 1, 62 (1987).

[4] В.С. Крапошин, ФХОМ 6, 88 (1988).

П.О. Генцарь, О.І. Власенко, С.М. Левицький, В.А. Гнатюк
**Лазерно-стимульоване збільшення відбиваючої здатності
напівпровідників**

Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є.Лашкарьова НАН України? 03028 м. Київ,
проспект Науки, 41, rastneg@isp.kiev.ua

В даній роботі представлені результати оптичних досліджень спектрів відбивання монокристалів *n-Si(100)* та *CdTe(111)* в діапазоні 0,2 - 1,7 мкм до та після лазерного опромінення в інтервалі енергій 66 - 164 мДж/см². Експериментально показано збільшення відбиваючої здатності досліджуваних кристалів при даній лазерній обробці. Даний інтегральний ефект пояснюється відмінностями оптичних характеристик приповерхневого шару та об'єму матеріалу (комплексний показник заломлення приповерхневого шару $\tilde{n}_s = n_s + i\chi_s$ відрізняється від комплексного показника заломлення об'єму матеріалу $\tilde{n}_v = n_v + i\chi_v$). Розглянуто механізми лазерного опромінення. Розраховано залежності глибини утворення ударної хвилі (УХ), температури поверхні, глибини плавлення *Si* та *CdTe* при лазерному опроміненні.

Ключові слова: *Si*, *CdTe*, лазерне опромінення, спектри відбивання, ударна хвиля, температура поверхні, глибина плавлення.

Стаття постуила до редакції 08.07.2014; прийнята до друку 15.09.2014.

Напівпровідники *Si* та *CdTe* є базовим матеріалом мікро та наноелектроніки, а саме на їх основі виготовляють ряд перетворювачів та деректорів різного роду випромінювання [1-3].

За допомогою лазерної обробки функціональних матеріалів електронної техніки змінюють їх оптичні та електрофізичні властивості. В даній роботі представлені результати оптичних досліджень спектрів відбивання монокристалів *n-Si(100)* та *CdTe(111)* в діапазоні 0,2 - 1,7 мкм до та після лазерного опромінення в інтервалі енергій 66 - 164 мДж/см². Експериментально показано збільшення відбиваючої здатності досліджуваних кристалів при даній лазерній обробці.

В якості експериментальних зразків використовували напівпровідникові пластини монокристалічного *n-Si(100)* та компенсовані хлором кристали *CdTe(111)* *p*-типу провідності з питомими опорамми 4,5 Ом·см та (2-5) · 10⁹ Ом·см (при кімнатній температурі) відповідно. Поверхня кристалів піддавалась механічній обробці (різка, шліфування, полірування) із подальшою хімічною обробкою (промивання, травлення, промивання) та просушуванням зразків. Зразки піддавались лазерній обробці, а саме поверхня кристалу була рівномірно опромінена при кімнатній температурі (Т = 300 К) імпульсами випромінювання невідомого лазера ($\lambda = 532$ нм) наносекундної тривалості ($\tau = 7 - 8$ нс) із густиною енергії *E* від 66 до 164 мДж/см².

На рис. 1-2 показано спектри відбивання *n-Si(100)* та *CdTe(111)* в залежності від енергії лазерного опромінення.

Співвідношення між амплітудами, фазами і станами поляризації падаючої світлової хвилі, відбитої світлової хвилі, заломленої світлової хвилі при проходженні електромагнітного випромінювання через границю двох прозорих середовищ описуються формулами Френеля, які впливають із електромагнітної теорії світла при розв'язку рівнянь Максвелла. Відбивання електромагнітних хвиль – це оптичне явище, яке полягає в тому, що при падінні світлової хвилі (оптичного випромінювання) із першого середовища на границю розділу із другим середовищем взаємодія світлової хвилі із твердим тілом приводить до появи світлової хвилі, яка розповсюджується від границі розділу зворотно в перше середовище. При цьому, по крайній мірі, перше середовище повинно бути прозоре для падаючого і відбитого випромінювання. Просторовий розподіл інтенсивності відбитої світлової хвилі визначається відношенням розмірів нерівностей поверхні (границі розділу) до довжини світлової хвилі λ падаючого випромінювання. Якщо нерівності малі по відношенню до довжини світлової хвилі λ має місце дзеркальне відбивання електромагнітних хвиль. Коли розміри нерівностей співрозмірні із довжиною світлової хвилі λ або

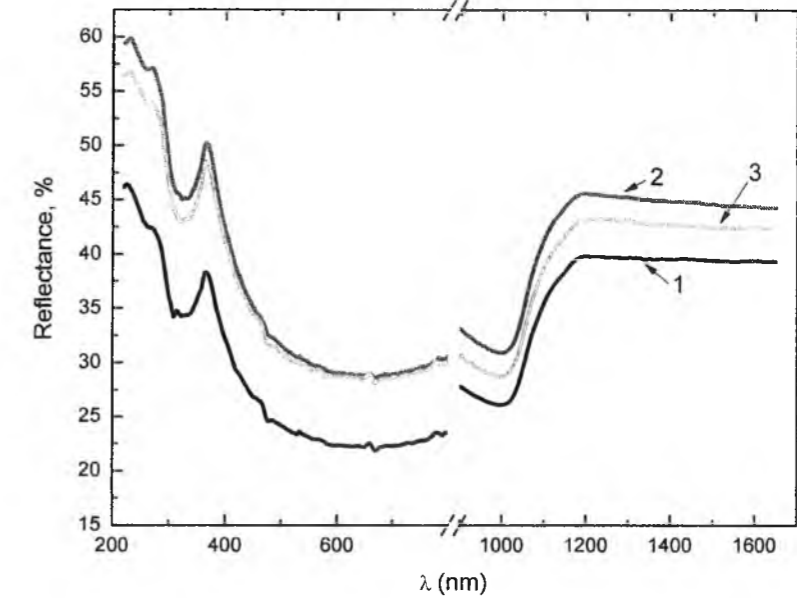


Рис. 1. Спектри відбивання монокристалів *n-Si(100)*: вихідний зразок - крива 1 та зразки опромінені енергіями 66 мДж/см²; 108 мДж/см² криві 2-3 відповідно.

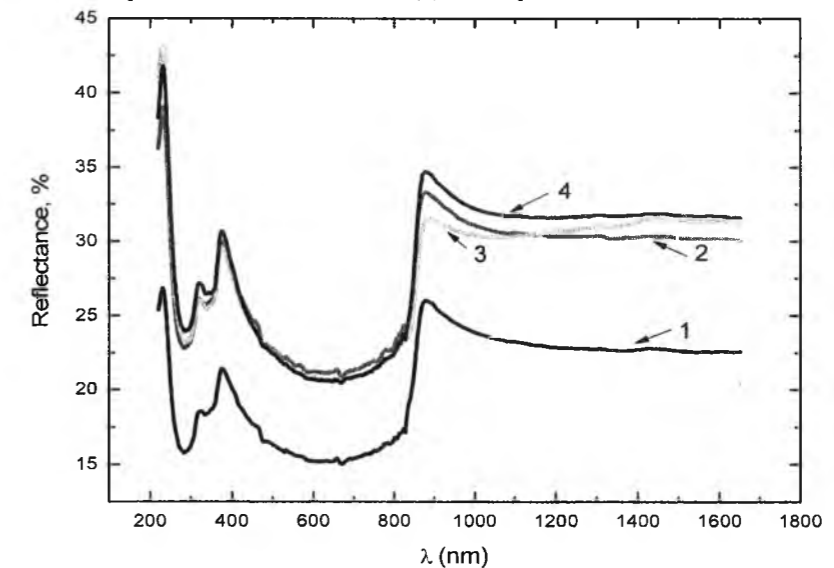


Рис. 2. Спектри відбивання монокристалів *CdTe*: вихідний зразок - крива 1 та зразки опромінені енергіями 66 мДж/см²; 108 мДж/см²; 164 мДж/см² криві 2-4 відповідно.

перевищують її (шороховаті поверхні, матові поверхні) і розміщення нерівностей хаотичне, то відбивання електромагнітних хвиль дифузне. Можливе також змішане відбивання світлових хвиль, при якому частина падаючого випромінювання відбивається дзеркально, а частина падаючого випромінювання відбивається дифузно.

При дзеркальному відбиванні світлових хвиль відбитий промінь лежить в площині, яка проходить через падаючий промінь і перпендикуляр до відбиваючої поверхні; кут відбивання електромагнітної хвилі β рівний куту падіння електромагнітної хвилі α . Інтенсивність відбитої світлової хвилі залежить від кута падіння світлової

хвилі α , поляризації падаючого пучка променів і від співвідношення показників заломлення другого суцільного середовища n_2 і першого суцільного середовища n_1 .

Кількісною характеристикою оптичного явища відбивання електромагнітних хвиль є енергетичний коефіцієнт відбивання *R*. Коефіцієнт відбивання *R* при нормальному падінні або відбивання *R* напівнескінченного ізотропного середовища (напівпровідника, твердого тіла) визначається наступним співвідношенням [1]:

$$R = \frac{(n - n_0)^2 + \chi^2}{(n + n_0)^2 + \chi^2} \quad (1)$$

Дане співвідношення випливає із формули Френеля як окремий випадок відбивання світлових хвиль від границі розділу немагнітних середовищ.

Дифузне відбивання світлових хвиль – це розсіювання нерівною поверхнею другого середовища по всім можливим напрямкам. Просторовий розподіл відбитого потоку випромінювання і його інтенсивність різні у різних конкретних випадках і визначаються співвідношенням між довжиною світлової хвилі λ і розмірами нерівностей по поверхні, умовами освітлення, властивостями відбиваючого середовища. Просторовий розподіл дифузно відбитого світла наближено описується законом Ламберта. Дифузне відбивання світла спостерігається також від середовищ внутрішня структура яких неоднорідна, що приводить до розсіювання світла в об'ємі середовища і поверненню частини його в перше середовище. І поглинання і розсіювання світла в другому середовищі можуть сильно залежати від довжини світлової хвилі λ . Слід відмітити, що метод відбивання світла достатньо давно і традиційно застосовується для вимірювання оптичних констант і дослідження оптичних властивостей функціональних матеріалів електронної техніки. Експериментально визначається коефіцієнт відбивання R світлової хвилі по даним вимірювання інтенсивності падаючого світла I_0 і інтенсивності відбитого світла I_R :

$$R = I_R / I_0 \quad (2).$$

Збільшення відбиваючої здатності монокристалів n -Si(100) при лазерному опроміненні в діапазоні енергій 66 – 108 мДж/см² та монокристалічного CdTe(111) в інтервалі енергій 66 – 164 мДж/см² можна пояснити наступним чином: при обробці досліджуваних кристалів відбувається модифікація тонких приповерхневих шарів і в результаті в сумарний ефект відбивання вносить внесок тонкий приповерхневий шар і об'єм матеріалу. Іншим чином можна сказати, що це результат інтерференції відбитих світлових (електромагнітних) хвиль від границь повітря - тонкий приповерхневий шар та тонкий приповерхневий шар – об'єм кристалу. Відбиваюча здатність кристалів визначається показником заломлення n та коефіцієнтом екстинкції χ . Відмінності оптичних характеристик приповерхневого шару та об'єму (комплексний показник заломлення приповерхневого шару $\tilde{n}_s = n_s + i\chi_s$ відрізняється від комплексного показника заломлення об'єму матеріалу $\tilde{n}_v = n_v + i\chi_v$) і приводять до інтегральних ефектів зображених на рис. 1 та рис. 2.

Експериментально показано, що інтенсивність високоенергетичного піка в монокристалічному n -Si (100) $E_1 = \Lambda_1^c - \Lambda_3^v$ (рис. 1, крива 1), який розміщений при енергії 3,38 еВ, після лазерного опромінення зростає. Як видно з рис. 2. відбиваюча

здатність монокристалів CdTe при даній лазерній обробці збільшується. Енергії високоенергетичних переходів E_1 та $E_1 + \Delta_1$ дорівнюють 3,32 еВ і 3,82 еВ відповідно. Згідно [4] енергії даних високоенергетичних переходів дорівнюють 3,32 еВ та 3,888 еВ відповідно.

Отримані до теперішнього часу результати досліджень можливостей лазерної обробки тонких приповерхневих шарів металів, напівпровідників та діелектриків свідчать про перспективність застосування лазерної обробки і вказують на необхідність дальніших досліджень для виявлення і вивчення закономірностей і особливостей дії лазерного випромінювання з різними характеристиками на функціональні матеріали електронної техніки. Вивчення механізмів лазерного опромінення є важливим для дальнішого прогресу лазерної техніки. Існують механізми термічної і нетермічної природи (ударний, фотохімічний та плазмовий механізми лазерної обробки). Термічний механізм лазерної обробки в більшості випадків є основним механізмом дії лазерного випромінювання. Зроблено багато розрахунків профілю температури в зоні дії променя лазера (оптично-квантового генератора (ОКГ)) і його часових залежностей для різних напівпровідникових матеріалів з різними фізичними параметрами при різних режимах роботи ОКГ. Труднощі, які виникають при теоретичних розрахунках, а саме врахування зміни констант теплопровідності досліджуваного матеріалу в часі, нетермічних механізмів рекомбінації нерівноважних носіїв заряду і т.д. говорять про те, що доцільно проводити дальніші дослідження дії лазера на тонкі приповерхневі шари матеріалів.

До механізмів нетермічної природи відносять наступні:

1. Іонізаційний механізм - іонізація та зміна зарядового стану дефектів напівпровідникової підкладки під дією імпульсу ОКГ приводить до відпаду радіаційних дефектів та їх комплексів.

2. Механізм безвипромінювальної рекомбінації – вплив Оже-процесів, в тому числі поверхневої Оже-рекомбінації.

3. Механізм випромінювальної рекомбінації – перебудова ділянок напівпровідникових структур, які не підлягають безпосередньо дії випромінювання лазера, але розміщених на віддалях, які знаходяться в зоні розповсюдження рекомбінаційного випромінювання.

4. Механізм ударної хвилі – виникає в структурі під дією потужних світлових імпульсів, при цьому знакозмінні поля механічних напружень приводять до виникнення вакансій, які володіють високою рухливістю, що сприяє дифузії домішкових (міжвузлових) атомів в сторону деформацій (ефект переміщення міжвузлових і домішкових атомів отримав назву гетерування); методи лазерного гетерування дозволяють уникати додаткових дефектів кристала і створювати необхідну конфігурацію деформаційного поля (локальні ділянки). Структурне гетерування, тобто поглинання, обумовлено наявністю ділянок n -Si (100), що мають дефектну

структуру і володіють здатністю активно поглинати точкові дефекти і зв'язувати домішки. В кремнії роль гетера виконують шари SiO_x , SiO_2 , Si_3N_4 , $SiO_{2-x}P$, SiC та інші.

Одним з можливих механізмів переносу атомів у глибину кристалу напівпровідника при імпульсному лазерному випромінюванні (ІЛВ) може бути багаторазове індивідуальне зіткнення атомів на фронті ударної хвилі (УХ). Критерієм формування УХ при дії на тверде тіло лазерного імпульсу є умова одномірного характеру хвиль стискання [5-8]. Тобто, процес повинен проходити в межах півсфери, радіус якої рівний радіусу пучка випромінювання, оскільки, якщо хвиля напруженості не стала УХ в області одномірного руху, відбувається швидке затухання її амплітуди за законом для точкового джерела. Також, тверде тіло, що опромінюється, повинно мати достатню товщину. Ці дві умови можна об'єднати, вводячи поняття характерного розміру l , який є меншим із значень двох величин: товщини матеріалу чи радіуса пучка випромінювання. Тоді критерій виникнення УХ можна записати у вигляді [5]:

$$\frac{\eta l^2 (1-R) E \alpha}{c_l^4 \tau^2 \rho} > \frac{8}{\xi^2 (k_s + 1)^2 (\gamma - 1)} \equiv K \quad (3)$$

де η - ефективне значення коефіцієнта спотворення фронту лазерного імпульсу, ξ - коефіцієнт пропорційності між прискоренням поверхневого шару та зміною швидкості звуку в парах, що утворюються при дії на поверхню твердого тіла лазерного імпульсу, k_s - показник ізоентропи твердого тіла, γ - показник адиабати парів матеріалу.

Права частина нерівності (3), позначена через K , є величиною, що досить слабо залежить від умов опромінення. Числове значення K порядку одиниці і може бути уточнене експериментально.

Розрахуємо глибину утворення УХ при дії на

поверхню напівнескінченного твердого тіла лазерного імпульсу з кінцевим значенням крутості переднього фронту за формулою [5, 6]:

$$Y = \frac{c_l^2 \cdot \tau}{\zeta \cdot (k+1)} \sqrt{\frac{2\rho_0 \cdot n}{\bar{\chi}(\gamma-1)(1-R)E \cdot \mu_\lambda}}, \quad (4)$$

де, c_l – швидкість поздовжньої хвилі, τ – тривалість імпульсу, ρ – густина, ζ – параметр величини прискорення поверхневого шару $a = d\zeta/dt$, при цьому $\zeta \leq 1$. k – показник ізоентропи, $\bar{\chi}$ - ефективне значення коефіцієнта χ перекичування фронту імпульсу, γ – показник адиабати, R – коефіцієнт відбивання, E – густина енергії лазерного імпульсу, α_λ - коефіцієнт поглинання твердого тіла.

На рис. 3 показано дані розрахунку глибини утворення УХ для Si (крива 1) та CdTe (крива 2) при опроміненні одиночним імпульсом Nd:YAG лазера наносекундної тривалості.

Також одним із важливих параметрів, що визначає режими взаємодії лазерного випромінювання з речовиною, є густина потоку лазерного випромінювання, що поглинається при взаємодії [8-10]. При впливі лазерного випромінювання на матеріал оптична довжина поглинання $1/\alpha$ мала у порівнянні з довжиною теплової дифузії, тобто $\alpha \sqrt{2\chi t_l} \gg 1$, де χ -

коефіцієнт температуропровідності, t_l - тривалість лазерного імпульсу. У цьому випадку енергія, поглинута за час дії лазерного випромінювання і та що йде на нагрівання шару товщиною $\sqrt{2\chi t_l}$,

дорівнює $(1-R)qt_l$, де q - густина потоку енергії падаючого лазерного випромінювання, R - коефіцієнт відбивання. Тоді зміну температури даного шару можна оцінити із виразу:

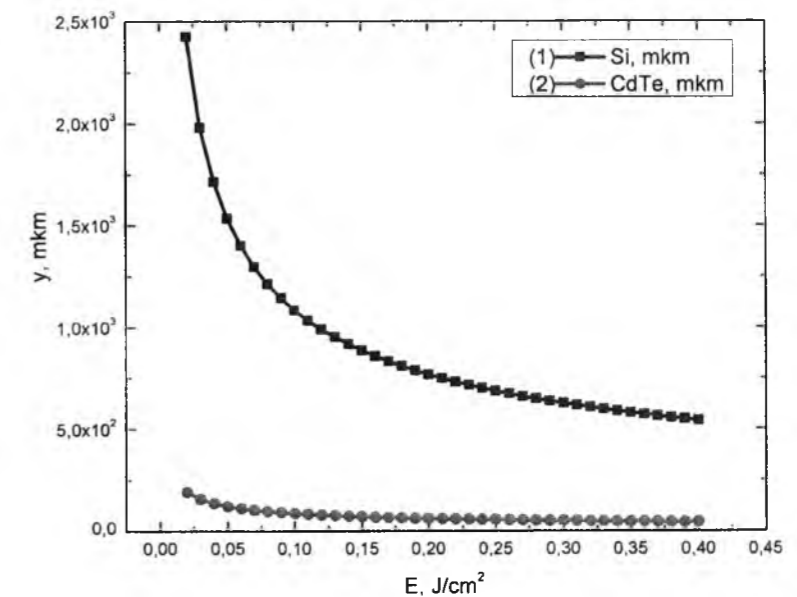


Рис. 3. Залежність глибини утворення УХ від енергії лазерного імпульсу для Si (крива 1) та CdTe (крива 2).

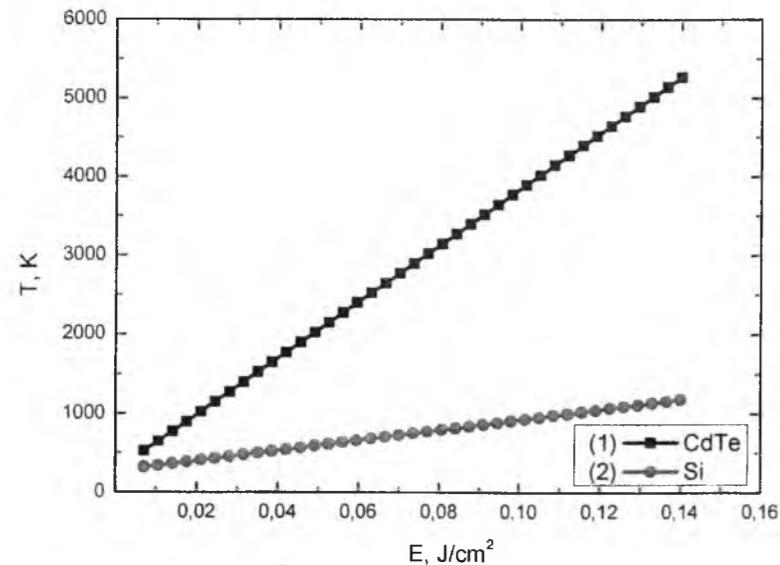


Рис. 4. Залежність температури поверхні Si (крива 2) та CdTe (крива 1) при опроміненні одиночним імпульсом Nd:YAG лазера наносекундної тривалості.

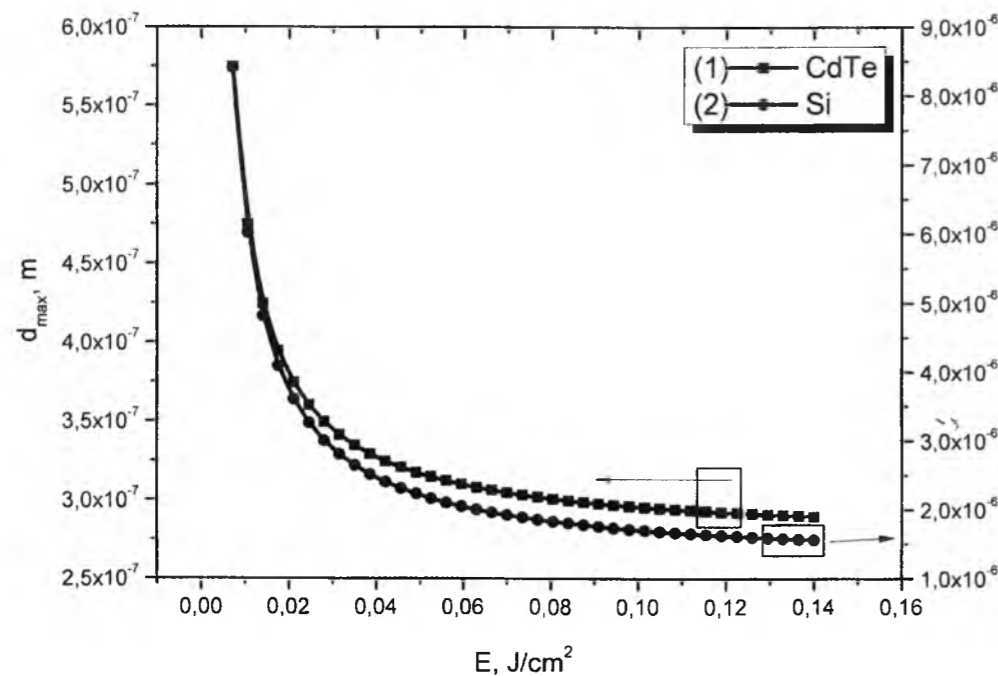


Рис. 5. Залежність глибини плавлення Si (крива 2) та CdTe (крива 1) при опроміненні одиночним імпульсом Nd:YAG лазера наносекундної тривалості.

$$\Delta T \approx \frac{(1-R)q}{c\rho} \sqrt{\frac{t_f}{2\chi}}, \quad (5)$$

де c - теплоємність речовини, ρ - його густина. Швидкості нагрівання речовини за рахунок поглинання лазерного випромінювання і його охолодження за рахунок відводу тепла вглиб матеріалу - $\Delta T/t_f$ можна вважати приблизно рівними.

Різні густини енергії можуть приводити до різних значень температури зони опромінення та товщини

розплавленого шару d_{m1} . Оцінимо ці величини. Температура поверхні зразків при опроміненні їх світловим променем лазера з гаусовим профілем інтенсивності визначається виразом:

$$T_{i1} \dot{a}(t) = \frac{2E_I(1-R)t}{\pi c \rho t_f \sqrt{\pi \chi}} \int_0^t \frac{p(t')}{\sqrt{t-t'} [r^2 - 4\chi(t-t')]} dt', \quad (6)$$

де E_I - енергія в імпульсі, r - радіус променя, $p(t')$ - розподіл імпульсу в часі.

Максимальну глибину плавлення d_{max} можна

визначити наступним чином. Так, як $d_{max} \sim \sqrt{\chi t_{\dot{a}i}}$, де $t_{\dot{a}i}$ - момент досягнення температури випаровування $T_{vип}$, яку визначаємо з виразу:

$$T_{\dot{a}i} \approx \frac{2q}{k} \sqrt{\frac{\chi t_{\dot{a}i}}{\pi}}, \quad (7)$$

де k - коефіцієнт теплопровідності.

Отже, із вище наведених виразів і впливає формула для оцінки максимальної глибини плавлення[11-12]:

$$d_{max} \approx \frac{\sqrt{\pi k T_{\dot{a}i}}}{2q}. \quad (8)$$

На рис. 4, 5 наведені дані розрахунку температури поверхні та оцінка глибини плавлення для Si та CdTe при опроміненні одиночним імпульсом

Nd:YAG лазера наносекундної тривалості.

Слід відмітити, що глибина проникнення світла в зразок дорівнює α^{-1} , а для напівпровідників в типових випадках α вище краю поглинання має порядок $10^4 + 10^6 \text{ см}^{-1}$. При таких великих коефіцієнтах поглинання світло буде зондувати тільки дуже тонкий шар поблизу поверхні зразка (біля 1 мкм або менше).

Таким чином, проведені дослідження показали, що під час лазерного опромінення відбувається лазерно-стимульовані структурні зміни приповерхневого шару монокристалічного Si та CdTe, утворюється нова фаза в приповерхневому шарі з комплексним показником заломлення, який відрізняється від комплексного показника заломлення об'єму матеріалу, що приводить до збільшення відбиваючої здатності досліджуваних кристалів при даній лазерній обробці.

- [1] Ю.П. Кардона М., Основы физики полупроводников (Физматлит., Москва, 2002).
- [2] Д.В. Корбутяк, С.В. Мельничук, Є.В. Корбут, М.М. Борисюк, Телурид кадмію: домішково-дефектні стани та детекторні властивості («Іван Федоров», Київ, 2000).
- [3] В.І. Хіврич. Ефекти компенсації та проникаючої радіації в монокристалах CdTe: моног. (Інститут ядерних досліджень, Київ, 2010).
- [4] В.І. Гавриленко, А.М. Грехов, Д.В. Корбутяк, В.Г. Литовченко, Оптические свойства полупроводников. Справочник (Наукова думка, Київ, 1987).
- [5] В.А. Янушкевич, Физика и химия обработки материалов 5, 9 (1957).
- [6] Л.И. Иванов, Л.И. Литвинова, В.А. Янушкевич, Квантовая электроника, 4(1), 204 (1977).
- [7] Л.И. Иванов, Ю.Н. Никифоров, В.А. Янушкевич, ЖЭТФ 67(1), 147 (1974).
- [8] А.Ф. Банишев, В.С. Голубев, А.Ю. Кремнев, Журнал технической физики 71(8), 33 (2001).
- [9] М.Н. Либенсон, Физика и химия обработки материалов 2, 3 (1968).
- [10] Г.Р. Левинсон, В.И. Смилга, Квантовая электроника 3(8), 1637 (1967).
- [11] В.Г. Кириченко, А.И. Кирдин, Т.А. Коваленко, А.В. Остапов, Вісник харківського університету, 777, 41 (2007).
- [12] Ю.А. Быковский, В.Н. Неволин, В.Ю. Фоминский, Ионная и лазерная имплантация металлических материалов (Атомиздат, Москва, 1991).

P.O. Gentsar, O.I. Vlasenko, S.M. Levytskyi, I.B. Yanchuk, S.R. Lavoryk

Laser-Stimulated Increase Reflectivity of Semiconductors Influence of Laser Radiation on the Optical Properties of Thin Layers $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$

V. Lashkoryov Institute of Semiconductors Physics, prospect Nauki, 41, Kyiv, 03028, e-mail: rastneg@isp.kiev.ua

In this paper presents the results of optical reflection spectra of single crystals of n-Si (100) and CdTe (111) in the range 0.2 - 1.7 microns before and after laser irradiation in the range of energies 66 - 164 mJ/cm². It is experimentally shown to increase reflectivity of the studied crystals at a given laser irradiation. This cumulative effect is explained by differences in the optical characteristics of the surface layer and volume of the material (complex refractive index of the surface layer $\tilde{n}_s = n_s + i\chi_s$ is different from the complex refractive index of volume of the material $\tilde{n}_v = n_v + i\chi_v$). Examined the mechanisms of laser irradiation. Calculated depending on the depth of the formation of a shock wave, surface temperature, depth of melting Si and CdTe during laser irradiation.

Keywords: Si, CdTe, laser irradiation, reflectance spectrum, shock wave, the surface temperature, depth of melting.

УДК 536.331:536.42

ISSN 1729-4428

О.О. Гаврилюк, О.Ю. Семчук

Розповсюдження температурних профілів в нестехіометричних плівках SiO_x при лазерному відпалі двома пучками

Інститут хімії поверхні ім.О.О.Чуйка НАН України,
вул. Генерала Наумова, 17, 03164, Київ, Україна, e-mail: oleksandr_gavrylyuk@mail.ru

Проведено теоретичне дослідження розповсюдження температурних профілів в нестехіометричних плівках SiO_x при відпалі двома лазерними променями однакової інтенсивності. Розраховано розподіл температури на поверхні плівок SiO_x, опромінених лазерними променями на різних відстанях один від одного. Показано, що при лазерному відпалі з інтенсивністю 52 МВт/м² температура на поверхні плівок SiO_x може досягати 1800 К. Температура на поверхні зразка в міжлазерному проміжку недостатня, щоб стимулювати фазовий перехід плівки SiO_x в нанокompatитну плівку SiO₂(Si) з кремнієвими нанокристаллами. Наночастинки кремнію утворюються точно по позиціях пікової інтенсивності лазерного випромінювання.

Ключові слова: нестехіометричні плівки, теплопровідність, нанокристали, лазерний відпал.

Стаття постуила до редакції 25.04.2014; прийнята до друку 15.09.2014.

Вступ

Лазерна обробка матеріалів останнім часом набула широкого застосування в промисловості, особливо в мікроелектроніці. Відомі лазерні методи очищення поверхні та створення мікронних, субмікронних та наноструктурованих періодичних структур на поверхні напівпровідників, полімерів, металів тощо [1]. Зокрема, для відновлення структури тонких напівпровідникових шарів, домашкового легування, обробки тонкоплівкових матеріалів застосовується лазерний відпал. Вплив лазерного випромінювання на напівпровідники може

приводити до зміни їх кристалічної структури, електрофізичних та оптичних властивостей [2]. При описанні процесу лазерного нагріву речовини, суттєвими є дві обставини. По-перше, внаслідок проникнення світла в глибину середовища оптичні теплові джерела є, як правило, об'ємними, а не локалізованими, наприклад, на його межах, як це буває в задачах про звичайний температурний нагрів. По-друге, виділення оптичної енергії відбувається неоднорідно по об'єму взаємодії через зменшення інтенсивності світла при його проникненні в глибину середовища. Остання обставина призводить до просторово-неоднорідного нагріву речовини та викликає процеси тепло- та масо- переносу між

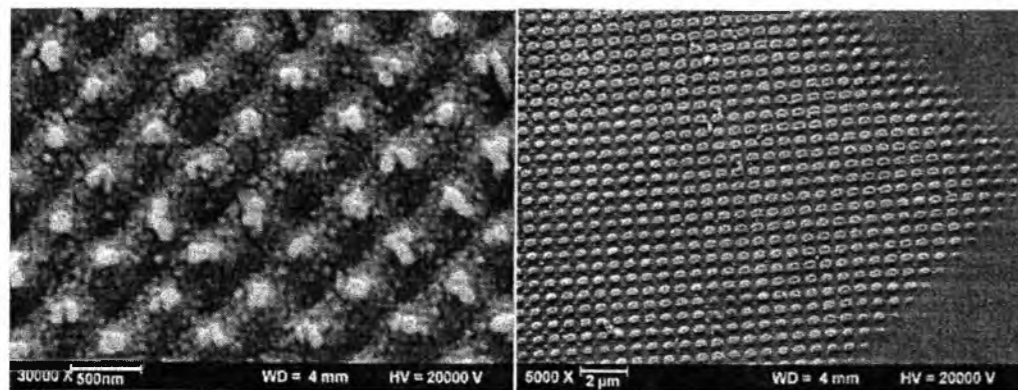


Рис.1. СЕМ-зображення інтерференційної картини утвореної на плівці SiO_x товщиною 400 нм в повітрі за допомогою лазерного випромінювання з такими параметрами: λ=193нм, I=100 мДж/см², ν=5 Гц, n=2000 імпульсів [3].

різними ділянками середовища.

Структури з кремнієвими наночастинками (пс-Si-нанокристалічний кремній), вирощеними всередині SiO₂, привертають увагу дослідників перспективами створення на їх основі функціонально нових пристроїв наноелектроніки. Розробка технології отримання кремнієвих нанокристалів і нанокompatитних плівок SiO_x, що містять нанокристали кремнію в діелектричній матриці є важливим і актуальним завданням наноелектроніки.

Останнім часом для створення лазер-індукованих поверхневих структур використовується інтерференційна картина, яка створюється інтерференцією двох або декількох лазерних пучків. Так в роботі [3] (рис. 1) було експериментально створена інтерференційна картина на плівці SiO_x. Зерна утворюються точно по позиціях пікової інтенсивності лазерного випромінювання.

В даній статті нами побудовано розподіл температури в нестехіометричних плівках SiO_x, опромінених двома лазерними джерелами з наносекундним випромінюванням.

1. Теорія

Для розподілу інтенсивності лазерного пучка приймемо гауссівський розподіл.

Розглянемо процес розповсюдження тепла в твердому тілі при нагріванні його лазерними пучками, які утворюють на його поверхні двовимірну інтерференційну картину, схематично зображеній на рис. 2.

Розповсюдження температурного поля в твердому тілі при його нагріванні лазерним випромінюванням можна описати диференціальним рівнянням параболічного типу (рівнянням Фур'є) [5]:

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

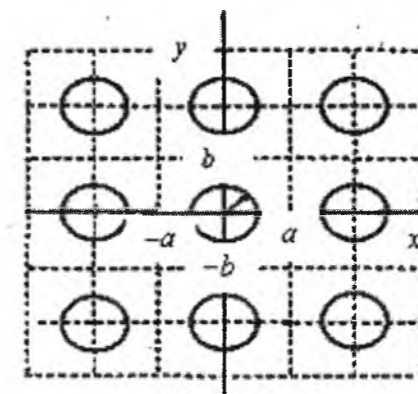


Рис. 2. Інтерференційна картина від двох когерентних світлових пучків, що освітлюють поверхню плівки SiO_x. [4].

де $\chi = \frac{\kappa}{\rho c_p}$ – температуропровідність, T –

температура зразка,

Будемо вважати, що лазерний пучок розповсюджується вздовж осі OZ і падає на поверхню (x,y) твердого тіла, створюючи об'ємне джерело теплоти з густиною потужності

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial t} \right)_{\vec{r}} = \alpha J(\vec{r}, t) \quad (J(\vec{r}, t) - \text{розподіл}$$

інтенсивності лазерного випромінювання в середовищі, α – коефіцієнт поглинання лазерного випромінювання поверхнею середовища). Для найпростішого випадку пучка з гаусовим розподілом інтенсивності маємо [6]:

$$J(\vec{r}, t) = J_0 (1 - R) \exp(-\alpha z) \exp\left\{-\frac{x^2 + y^2}{a^2}\right\} f\left(\frac{t}{\tau_p}\right), \quad (2)$$

де J_0 – інтенсивність лазерного випромінювання, що падає на поверхню твердого тіла, R – коефіцієнт відбивання світла поверхнею, a – радіус гаусівського

світлового пучка. Функція $f\left(\frac{t}{\tau_p}\right)$ описує часову

залежність лазерного імпульсу, що має тривалість τ_p .

Для знаходження розподілу температури в твердому тілі рівняння (1) можна переписати у наступному вигляді [4-7]:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \chi \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) + \frac{\alpha}{\rho c_p} J(x, y, z, t). \quad (3)$$

Для моделювання температурних профілів у відповідній плівці були використані наступні параметри лазерного випромінювання: тривалість імпульсу 10 нс, інтенсивність лазерного променя – 52 МВт/см², відстань між лазерними променями d = 100 мкм, 50 мкм, 25 мкм, діаметр лазерного пучка – 100 мкм.

Розповсюдження температурного поля по поверхні твердого тіла при нагріванні його лазерним імпульсом, описується рівнянням (3), яке для задачі, що розглядається в цій роботі, може бути переписане наступним чином [8, 9]:

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} - \nabla[k(T)\nabla T] = \alpha I_0(t)(1 - R) \exp(-\alpha y), \quad (4)$$

де, $\alpha = \frac{2\omega n}{c} = \frac{4\pi n}{\lambda} = \frac{1}{\delta}$, I_0 – інтенсивність

одиночного лазерного імпульсу, $k(T)$ – коефіцієнт теплопровідності, τ - тривалість лазерного імпульсу, λ – довжина хвилі лазерного випромінювання, n – коефіцієнт послаблення, c – швидкість світла, ω – частота, δ – глибина проникнення лазерного випромінювання в речовину.

Шуканий розподіл температури повинен

задовольняти наступним крайовим і початковим умовам.

Граничні умови на верхній і нижній гранях зразка описуються граничною умовою третього роду, яка характеризує конвективний теплообмін між поверхнею тіла і навколишнім середовищем при постійному потоці тепла. Дана гранична умова може бути використана при розгляді нагрівання або охолодження тіл, враховуючи закон Стефана-Больцмана, за яким, для нашої задачі, потік тепла між двома середовищами матиме вигляд [5]:

$$-n \cdot q = h(T - T_{amb}) + \sigma \sigma_{SB} (T^4 - T_{amb}^4), \quad (5)$$

де σ – коефіцієнт поверхневої емісії,

$$\sigma_{SB} = 5.67 \cdot 10^{-8} \frac{B\delta}{i^2 E^4} - \text{константа Стефана-Больцмана, } n - \text{вектор нормалі, } h - \text{коефіцієнт передачі тепла, } T_{amb} - \text{температура навколишнього середовища.}$$

Врахування потоку тепла від лазерного випромінювання внесено в модель в якості об'ємного джерела. Для однозначного опису потоку енергії потрібно також задати імпульсний характер лазерного випромінювання в гаусівській формі [10]:

$$I_0(t) = \frac{F_0}{\tau} \cdot \exp\left\{-\frac{4(t-\tau)^2}{\tau^2}\right\}, \quad (6)$$

де F_0 – густина потоку лазерного випромінювання.

У силу періодичності задачі на границях періодичної структури зразка, джерела і теплові потоки повинні обертатися в нуль, тобто задаються симетричні умови теплоізоляції, які можна записати [5]:

$$\frac{\partial T}{\partial n} = 0 \quad (7)$$

За початкові умови прийнято, що початкова температура зразка, рівна температурі навколишнього середовища:

$$T = T_{amb} \quad (8)$$

Таким чином система рівнянь (4-8) описує процес імпульсного лазерного відпалу плівки SiO_x

Нестационарне рівняння теплопровідності (4) для поставленої задачі розв'язувалось чисельно методом кінцевих елементів.

II. Результати і обговорення

В якості досліджуваного зразка використовувалась плівка SiO_x товщиною 138 нм, з показником стехіометрії рівним 0,8.

Моделювання процесу розповсюдження тепла в нестехіометричній плівці SiO_x при її нагріванні лазерним променем проводилось в двовимірному режимі (рис. 3).

Провівши розрахунки розподілу температури по координаті x у різні проміжки часу і при різних відстанях між лазерними променями, нами було отримано залежності, зображення на рис. 4, 5. Як і

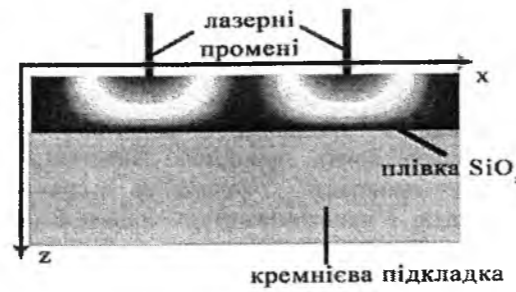


Рис. 3. Фізична модель для розрахунку температурних профілів в плівці SiO_x .

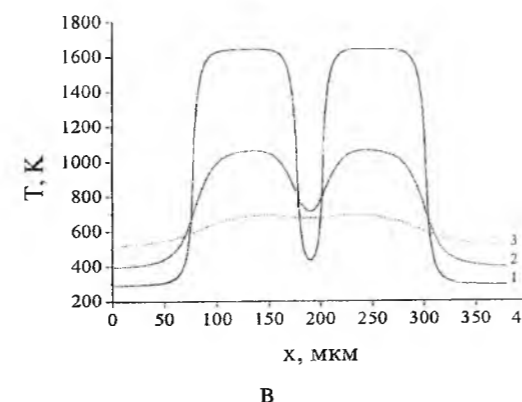
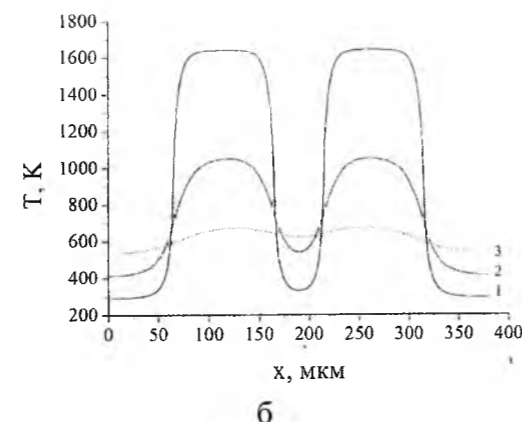
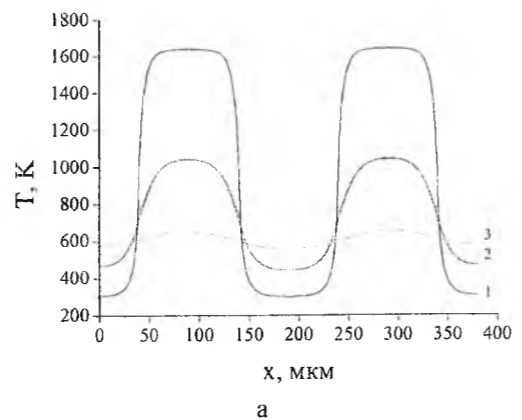


Рис. 4. Залежності розрахованої температури на поверхні зразка по координаті x в різні проміжки часу при інтенсивності опромінення 52 МВт/см^2 . Відстань між лазерними променями: а) 100 мкм, б) 50 мкм, в) 25 мкм. (1 – 10 нс, 2 – 20 нс, 3 – 30 нс).

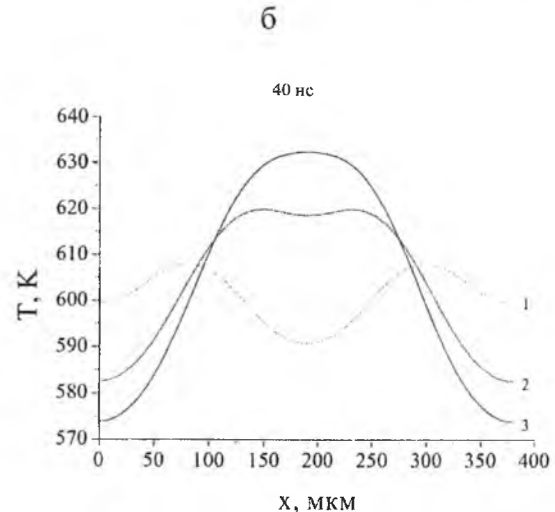
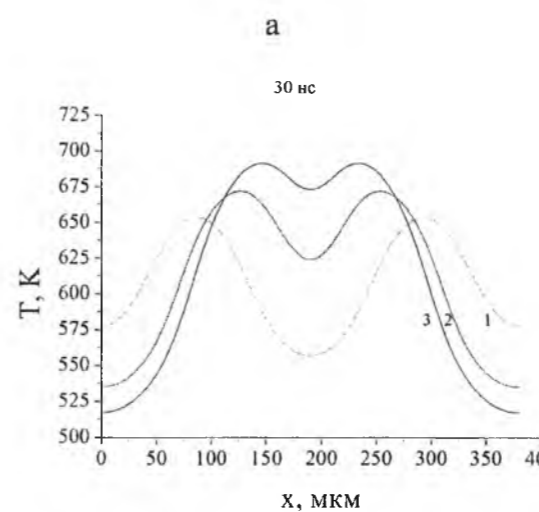
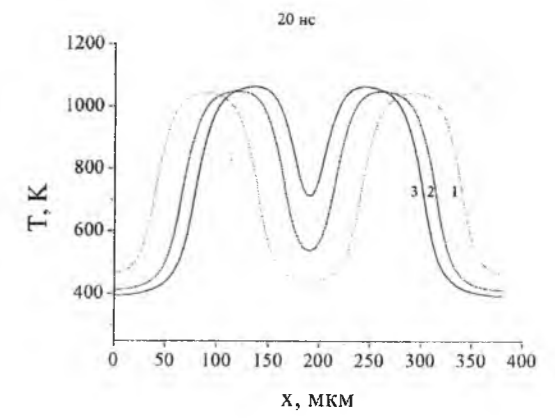
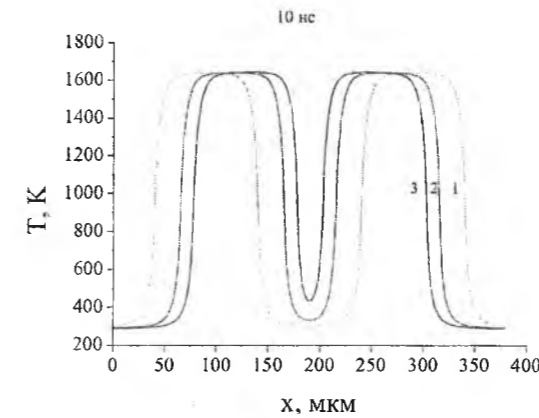


Рис. 5. Залежності розрахованої температури на поверхні зразка по координаті x при різних відстанях між лазерними випромінюваннями при інтенсивності опромінення 52 МВт/см^2 в різні проміжки часу: а) 10 нс, б) 20 нс, в) 30 нс, в) 40 нс. (1 – 100 мкм, 2 – 50 мкм, 3 – 25 мкм).

очікувалось, після закінчення лазерного відпалу, температура в центрі дії лазерних променів набагато вища, ніж в інших ділянках зразка, не зважаючи на відстань між променями. Після завершення лазерного імпульсу ($\tau = 10 \text{ нс}$), температура стрімко починає падати внаслідок великого градієнту температури в зразку, відтоку тепла з поверхні плівки, а також внаслідок передачі тепла в кремнієву підкладку (рис. 4, рис. 5,а). В подальшому температура на поверхні плівки характеризується повільним спадом в зв'язку з зменшенням градієнту температури в зразку в наслідок прогрівання зразка після лазерного імпульсу (рис. 4, рис. 5, б-г).

Також варто зауважити, що максимальна температура, після завершення лазерного імпульсу, в центрі дії лазерного променя не залежить від відстані між лазерними променями, що добре видно на рис. 5,а. Зі змінною відстані між лазерними променями змінюється, відповідно, і температура в міжлазерному проміжку на поверхні зразка. Відповідно чим ближче один до одного знаходяться лазерні промені, тим більшою буде температура на поверхні зразка між цими променями (рис. 5).

Температура зразка в центрі лазерного променя при високій інтенсивності лазерного випромінювання, достатня, щоб стимулювати фазовий перехід плівки SiO_x в нанокompatитну плівку $\text{SiO}_2(\text{Si})$ з кремнієвими нанокристаллами [10]. Було показано [11], що при температурах 1200 і $1350 \text{ }^\circ\text{C}$ нанокристали кремнію формуються протягом 1 с і 20 мс відповідно.

Динаміку розповсюдження температурних профілів в різні проміжки часу при різних відстанях між лазерними променями, зображено на рис. 6. З рисунка видно, що при відстані між лазерними променями рівними діаметру лазерного пучка температурні профілі не накладаються один на одного (рис. 6, а,б), при менших відстанях температурні профілі через деякий час накладаються один на одного (рис. 6, г,ж).

Хоча температура на поверхні зразка в міжлазерному проміжку і збільшується при зменшенні відстані між променями, але її недостатньо, щоб стимулювати фазовий перехід плівки SiO_x в нанокompatитну плівку $\text{SiO}_2(\text{Si})$ з кремнієвими нанокристаллами (рис. 7), що добре узгоджується з експериментальними даними

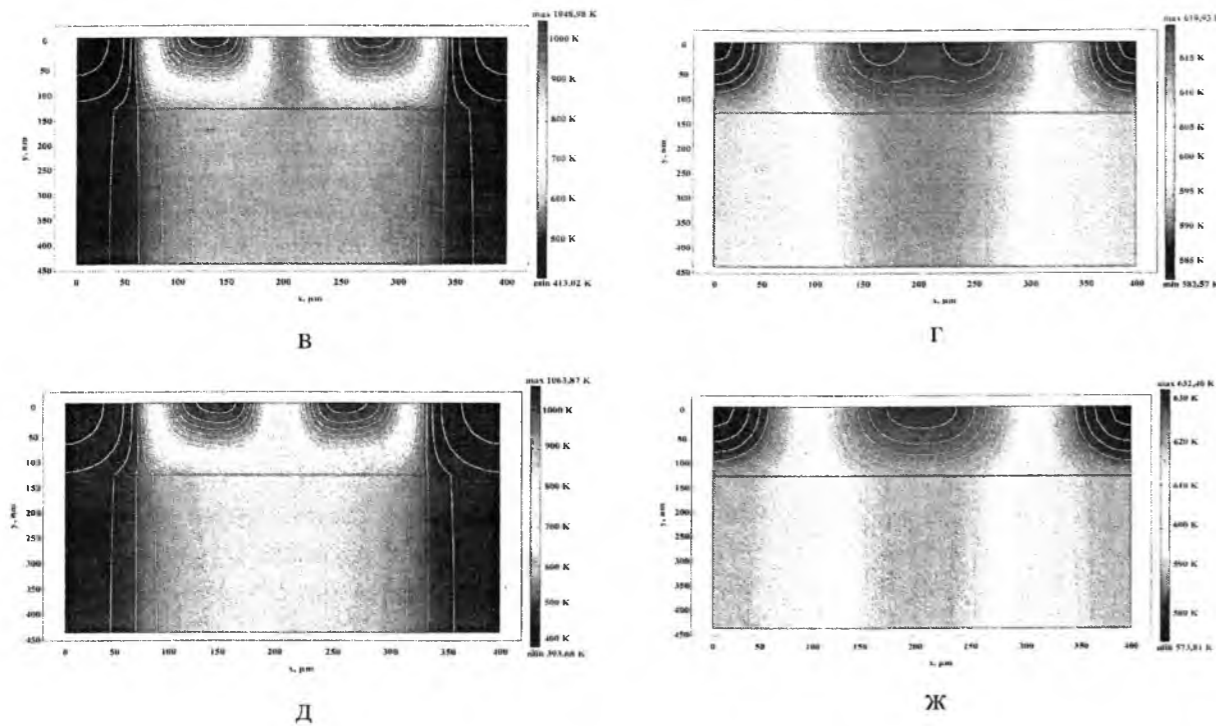


Рис. 6. Температурний профіль в зразку в різні проміжки часу при різних відстанях між лазерними променями: а) $d = 100$ мкм, $t = 20$ нс; б) $d = 100$ мкм, $t = 40$ нс; в) $d = 50$ мкм, $t = 20$ нс; г) $d = 50$ мкм, $t = 40$ нс; ; д) $d = 25$ мкм, $t = 20$ нс; ж) $d = 25$ мкм, $t = 40$ нс.

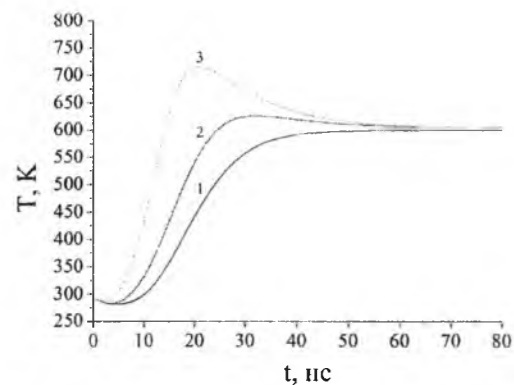


Рис. 7. Залежності розрахованої температури на поверхні плівки між лазерними променями при різній відстані між ними. (1- 100 мкм, 2 – 50 мкм, 3- 25мкм).

отриманими в роботі [3]. Внаслідок цього наночастинки кремнію будуть утворюватись точно по позиціях пікової інтенсивності лазерного випромінювання.

Висновки

В результаті теоретичного моделювання лазерного відпалу нестехіометричних плівок SiO_x було показано, що температура на їх поверхні може досягати 1800 К. Така висока температура достатня для розділення фаз плівки SiO_x на оксид кремнію і кремнієві нанокристали. Внаслідок розповсюдження тепла після лазерного відпалу прогривається об'єм зразка, але температура в області дії лазерного променя залишається вищою, порівняно з іншими частинами зразка, що дозволяє прогнозувати області формування наночастинок кремнію. Максимальна температура, після завершення лазерного імпульсу, в центрі дії лазерного променя не залежить від відстані між лазерними променями. Наночастинки кремнію будуть утворюватись точно по позиціях пікової інтенсивності лазерного випромінювання.

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

- [6] Н.И.Коротеев, И.Л. Шумай, Физика мощного лазерного излучения (Наука, Москва, 1991).
 [7] Г.Карслоу, Д. Егер, Теплопроводность твердых тел (Наука, Москва, 1964).
 [8] O.Yu. Semchuk, V.N.Semioshko, L.G. Grechko, M. Willander and M.Karlsteen, Appl. Surf. Sci., 252(13), 4759 (2006).
 [9] О.О. Гаврилюк, О.Ю. Семчук, Фізика, хімія та технологія поверхні. 3(3), 352 (2012).
 [10] O.O.Gavrylyuk, O.Yu.Semchuk, O.L.Bratus, A.A.Evtukh, O.V.Steblova, L.L.Fedorenko, Appl. Surf. Sci., 302, 213(2014).
 [11] C.F. Tan, X.Y. Chen, Y.F. Lu, Y.H. Wu, J. Cho and J.N., J. Laser Appl., 16(1), 40 (2004).

O.O. Gavrylyuk, O.Yu. Semchuk

Distribution of Temperature Profiles in Nonstoichiometric SiO_x Films by Laser Annealing of the Two Beams

Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine 17 General Naumov Str.,
 Kyiv, 03164, Ukraine, e-mail: oleksandr_gavrylyuk@mail.ru

Theoretical study of temperature distribution profiles in nonstoichiometric SiO_x films by annealing two laser beams of equal intensity. Temperature distribution on the surface of the films SiO_x , irradiated laser beams at different distance from each other are calculated. It is shown that laser annealing with the intensity of the laser beam 59 MW/m^2 , the temperature on the surface of the SiO_x films can reach 1800K. The temperature at the surface of the sample between the lasers is insufficient to generate a phase transition in nanocomposite film SiO_x film SiO_2 (Si) of silicon nanocrystals. Silicon nanoparticles formed precisely positions the peak intensity of the laser radiation.

Keywords: nonstoichiometric films, thermal conductivity, nanocrystals, nanocrystal, laser annealing.

- [1] A.Pereira, A.Cross, P.Delaporte, Appl. Phys. A. 79, 1433 (2004).
 [2] В.Н.Лисовченко, З.В.Конакова, Б.Г. Коноплев, Физика и техника полупроводников. 44(3), 326(2010).
 [3] J.Richter, J.Meinertz, J. Ihlemann, Appl. Phys. A. 104, 759 (2011).
 [4] О.О.Гаврилюк, О.Ю. Семчук, Оптико-електронні інформаційно-енергетичні технології. 2(14), 127 (2012).
 [5] А.В. Лыков, Теория теплопроводности (Высшая школа, Москва, 1967)

УДК 539.374.1

ISSN 1729-4428

Е.П. Штапенко, В.О. Заблудовський, В.В. Дудкіна

Поверхнева дифузія при електрокристалізації

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

Розглянута поверхнева дифузія ад-атомів нікелю, міді та заліза на власних підкладках при електрокристалізації. За допомогою квантово-механічного підходу визначено енергії активації для двох напрямків перескоку при різних потенціалах підкладки. Енергія активації поверхневої дифузії визначалася як різниця повної енергії кристала з ад-атомом в рівноважному адсорбційному стані, в якому енергія мінімальна і в перехідній седловій точці. Показано, що при збільшенні потенціалу поверхні відбувається збільшення енергії активації поверхневої дифузії.

Ключові слова: поверхнева дифузія, енергія активації, повна енергія кристала, ад-атом, квантово-механічний підхід.

Стаття постуила до редакції 14.07.2014; прийнята до друку 15.09.2014.

Вступ

Поверхнева дифузія, яка полягає у масопереносі по поверхні твердого тіла, є важливим етапом у багатьох поверхневих процесах, особливо при кристалізації [1-4].

При електрокристалізації, поверхнева дифузія відбувається по поверхні електрода, який є екіпотенційною поверхнею і рушійною силою такого процесу є не тільки тепловий рух, а й надлишкова енергія ад-атома.

Результати експериментальних і теоретичних досліджень свідчать, що поверхнева дифузія може протікати за рахунок різних атомних механізмів [5]. Виділяють наступні механізми дифузії: стрибковий механізм, механізм атомного обміну, механізм тунелювання, вакансійний механізм, поверхнева дифузія кластерів. Найбільш вірогідним при електрокристалізації є стрибковий механізм.

Найважливішим параметром поверхневої дифузії є енергія її активації (E_s). Розрахунок E_s є надзвичайно складним завданням, так як для його вирішення необхідно знати поверхневий енергетичний рельєф системи «підкладка - ад-атом». В даний час найбільш популярним теоретичним методом розрахунку E_s для металів є метод впровадженого атома (embedded atom method, або EAM) [6], який заснований на локальному методі функціонала густини та поданні повної енергії системи у вигляді суми так званої енергії впровадження (залежної тільки від локальної густини електронів) і короткодійної електростатичної енергії. Для визначення характеристичних параметрів даний

метод вимагає процедури підгонки [6, 7]. Однак і цей метод не вільний від недоліків і призводить часом до якісно неправильних результатів [8].

В роботі [9] на підставі когезійного наближення до розрахунку адсорбційних властивостей атомів був запропонований підхід, що дозволяє обчислити енергію активації поверхневої дифузії без використання підгонки. Результати розрахунку E_s для дифузії атомів всіх перехідних, а також рідкоземельних металів по поверхні (110) вольфраму виявилися у досить хорошій відповідності з наявними вкрай малочисленими експериментальними даними. Сутність даного методу полягає в експериментально спостережуваній кореляції між енергією ад-атомів і енергією когезії кристалів, утворених цими ж атомами. Однак і цей метод має ряд недоліків. Так цей метод не враховує потенціал поверхні, що має велике значення при електрокристалізації.

У даній статті наведені результати розрахунку енергії активації поверхневої дифузії з використанням квантово-механічного підходу (КМП).

I. КМП визначення енергії активації поверхневої дифузії

Розглянемо тепловий рух ад-атома на кристалічній поверхні. В атомному масштабі поверхня являє собою періодичний масив адсорбційних положень, які відповідають положенням мінімумів енергії. Завдяки термічним збудженням ад-атоми можуть перескакувати з одного

адсорбційного положення в інше.

Перескок атома з одного адсорбційного положення в інше вимагає подолання потенційного бар'єру, тобто це активаційний процес. Енергію активації поверхневої дифузії визначали через повну енергію кристала, яку в свою чергу пропонується розраховувати квантово-механічним методом функціонала густини.

В теорії функціонала густини (ТФГ) повна енергія системи (W) визначається наступним чином:

$$W = U + T_s \{ \phi_i(r) \}_{i=1}^{N_{\text{електронів}}} + V_{ne}[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho]. \quad (1)$$

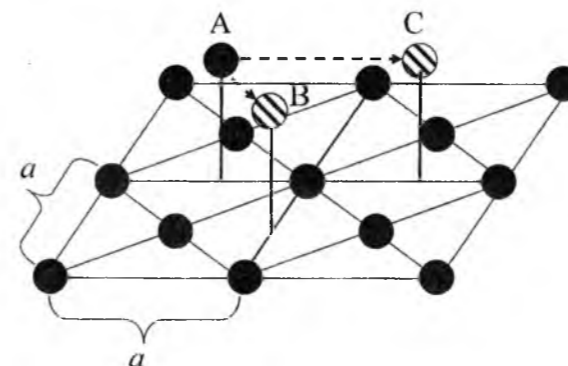


Рис. 1. Схема дифузії по поверхні ГЦК кристала, площина (100): А - початкове положення ад-атома, В і С - кінцеві положення ад-атома.

У правій частині рівняння (1) перший член U - потенційна енергія взаємодії ядер, другий - T_s описує електронну кінетичну енергію, третій V_{ne} - тяжіння електронів до ядер, четвертий J - класичний вклад в енергію міжелектронного відштовхування, і останній внесок E_{xc} - обмінно-кореляційний функціонал, що включає статичну електронну кореляцію. Електронна густина визначається виразом:

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

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

Подальший розвиток ТФГ обумовлений появою узагальненого градієнтного наближення (УГН) [10], в якому обмінно-кореляційний функціонал крім електронної густини, як такої, використовує інформацію про її неоднорідності шляхом включення абсолютного значення градієнта густини.

Гібридні функціонали, що представляють рівняння (2) у вигляді лінійної комбінації обмінного і кореляційного функціоналів з різними ваговими множниками, які визначаються емпірично, забезпечують баланс між усуненням самовзаємодії і врахуванням нединамічної кореляції.

Одним з таких функціоналів є гібридний функціонал Бейкера-Пердью - ВР86, що складається з обмінного слейтерівського функціоналу Бейкера - В [10], який включає градієнт густини, і кореляційного функціоналу Пердью - Р86 [11]. Вибір даного функціоналу обумовлений наявністю обмеженого числа емпіричних параметрів і використовується для врахування різних видів електронної кореляції в

розрахунках металевих комплексів.

Процес поверхневої дифузії розглядався як переміщення ад-атома металу, що осаджується, по поверхні підкладки. Положення ад-атома змінювалося від одного вузла кристалічної решітки до іншого через рівні відстані. Для визначення енергії активації розраховували повну енергію кристала (підкладки) з ад-атомом в кожному з цих положень. Для розрахунку будувалася геометрична модель кристала з ад-атомом, число атомів у кристалічній решітці бралася з розрахунком необхідності взаємодії ад-атома з атомами підкладки, як мінімум в п'яти координаційних сферах. Так само варто відзначити, що в даних розрахунках використовується не абсолютне значення повної енергії, а її зміна, що в кінцевому підсумку вплинуло на вибір базису в квантово-механічних розрахунках. Тоді енергія активації поверхневої дифузії дорівнює різниці повної енергії кристала з ад-атомом в

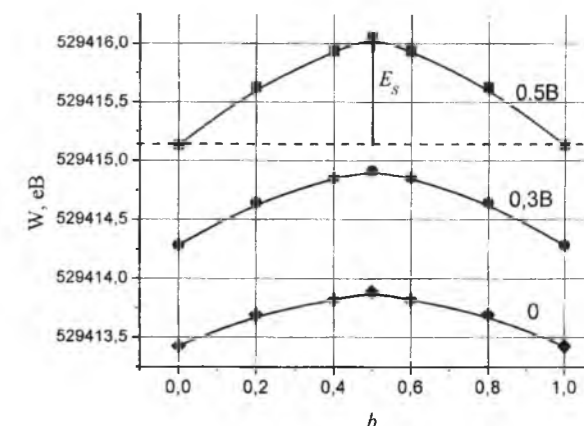


Рис. 2. Залежності значень повної енергії кристала нікелю (W) від довжини перескоку (b) для різних положень ад-атома, що дифундує, при дифузії з положення А в В

рівноважному адсорбційному стані, в якому енергія мінімальна (W_{min}) і в перехідній седловій точці (W_{max}):

$$E_{an} = W_{max} - W_{min}. \quad (3)$$

II. Енергія активації на кристалах з кубічними решітками

Розглянемо поверхневу дифузію ад-атомів металу по гладкій підкладці, яка не має ступенів росту того ж металу, на прикладі нікелю, міді, які мають ГЦК решітку і заліза з ОЦК решіткою. Дані випадки реалізуються при електрокристалізації, як при початкових стадіях кристалізації, так і при зростанні плівок.

На рис. 1 показана поверхня ГЦК кристала, площина (100). Ад-атом розташовується у вузлі кристалічної решітки А в площині (200) на відстані $0,5a$ (a - параметр кристалічної решітки). Дифузія може проходити у найближче положення В, що відповідає вузлу, в якому довжина перескоку

дорівнює $b = a\sqrt{0,5}$, а також розглядається переміщення в вузол з довжиною перескоку $b = a$ (положення С). Самодифузія заліза, що протікає в аналогічних умовах, відрізняється кількістю зв'язків з найближчими сусідами через те, що залізо має ОЦК решітку. Під час найкоротшого перескоку з А в В його довжина дорівнює параметру кристалічної решітки, а під час перескоку з А в С довжина його дорівнює $b = a\sqrt{2}$.

Розглянемо самодифузію ад-атомів нікелю на нікелевій підкладці, яка відбувається під час електрокристалізації при потенціостатичному режимі, при якому на підкладці підтримується постійна перенапряга (η), що забезпечує заряд підкладки. На рис. 2 наведено залежності значень повної енергії кристала нікелю (W), розраховані за формулою (1) для різних положень ад-атома нікелю, що дифундує, при дифузії з положення А в В.

Значення енергії активації для цієї геометрії поверхневої дифузії, розраховані за формулою (3), для перенапряги підкладки 0,5 В і 0,3 В, відповідно дорівнюють: 0,92 еВ, 0,63 еВ. Енергія активації поверхневої дифузії для незаряджених підкладок дорівнює 0,46 еВ.

Розглянемо самодифузію ад-атомів нікелю з положення А в положення С при тих же потенціостатичних умовах. На рис. 3 наведено залежності значень повної енергії кристала нікелю (W), розраховані за формулою (1), для різних положень ад-атома нікелю, що дифундує, при дифузії з положення А в С.

Даний перескок має велику довжину і проходить над атомом, розташованим у вузлі кристалічної решітки, це призводить до збільшення повної енергії кристала і як наслідок до збільшення енергії активації такого перескоку. Значення енергії активації для даного перескоку для перенапряги підкладки 0,5 В і 0,3 В відповідно дорівнюють: 2,63 еВ і 2,39 еВ. Для незарядженої підкладки енергія активації дорівнює 2,07 еВ.

Аналогічні дослідження були проведені з дослідження самодифузії міді та заліза по власним підкладкам. У таблиці наведено результати таких досліджень та проведено порівняння з результатами інших дослідників, які використовували інші методи.

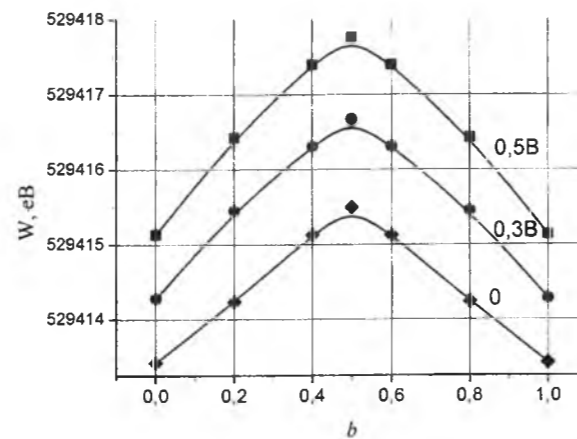


Рис. 3. Залежності значень повної енергії кристала нікелю (W) від довжини перескоку (b) для різних положень ад-атома, що дифундує, під час дифузії з положення А в С.

III. Обговорення результатів

З даних представлених в таблиці можна зробити висновок, по-перше, що значення енергії активації поверхневої дифузії залежить від потенціалу поверхні (підкладки у випадку електрокристалізації): зі збільшенням потенціалу значення енергії активації також зростає. Так наприклад, при збільшенні перенапряги від 0,3 В до 0,5 В значення енергії активації зростає для нікелю від 0,6303 еВ до 0,9215 еВ для перескоку АВ і від 2,39 еВ до 2,63 еВ для перескоку АС; для міді при збільшенні перенапряги від 0,1 В до 0,2 В E_s зростає від 0,1942 еВ до 0,2618 еВ для перескоку АВ і від 1,756 еВ до 2,107 еВ для перескоку АС; для заліза при збільшенні перенапряги від 0,2 В до 0,3 В E_s зростає від 0,0947 еВ до 0,1417 еВ для перескоку АВ і від 0,3472 еВ до 0,5264 еВ для перескоку АС.

По-друге, на значення енергії активації впливає довжина перескоку. При рівній кількості найближчих сусідів із збільшенням довжини перескоку енергія активації також збільшується. Так для перескоків АВ і АС ($b_{AC} = \sqrt{2}b_{AB}$) значення E_s : для нікелю при потенціалах 0,5 В, 0,3 В і 0, відповідно: 0,9215 еВ і

2,63 еВ, 0,6303 еВ і 2,39 еВ, 0,4627 еВ і 2,07 еВ; для міді при потенціалах 0,2 В, 0,1 В і 0-0,2618 еВ і 2,107 еВ, 0,1942 еВ і 1,756 еВ, 0,1562 еВ і 1,125 еВ; для заліза при потенціалах 0,3 В, 0,2 В і 0-0,1417 еВ і 0,5264 еВ, 0,0947 еВ і 1,756 еВ, 0,0628 еВ і 0,2245 еВ.

Збільшення енергії активації поверхневої дифузії при збільшенні потенціалу поверхні, в першу чергу, пов'язано із збільшенням енергії зв'язку ад-атома з

підкладкою. Варто зазначити відмінність у значеннях енергії активації для металів з ГЦК і ОЦК решітками, що так само пов'язано з відмінностями довжини перескоку та кількості найближчих атомів.

Отримані значення енергії активації добре узгоджуються з результатами інших дослідників [1, 2, 6, 12].

[1] A.G. Naumovets, Yu.S. Vedula, Surf. Sci. Rep. 4, 7.8, 365(1985).
 [2] T.T. Tsong, Rep. Prog. Phys. 51, 6, 759 (1988).
 [3] R. Gomer, Rep. Prog. Phys. 53, 7, 917 (1990).
 [4] E.S. Seebauer, C.E. Allen, Prog. Surf. Sci. 49, 3, 267 (1995).
 [5] К. Оура, В.Г. Лифшиц, А.А. Саранин, А.В. Зотов, М. Катаяма, Введение в физику поверхности (М.: Наука, 2006).
 [6] C.M. Chang, C.M. Wei, S.P. Chen, Phys. Rev. B54, 23, 17 083(1996).
 [7] C.L. Liu, J.M. Cohen, J.B. Adams, A.F. Voter, Surf. Sci. 253, 3, 334 (1991).
 [8] P.J. Feibelman, J.S. Nelson, G.L. Kellogg, Phys. Rev. B49, 15, 10 548 (1994).
 [9] S.Yu. Davydov, S.K. Tikhonov, Surf. Sci. 371, 1, 157 (1997).
 [10] A.D. Becke, Phys. Rev. A 38, 3098 (1988).
 [11] J. P. Perdew, Phys. Rev. B 33, 8822 (1986).
 [12] Ю. Давыдов, Физика твердого тела. 1, 41 (1999).

E. Ph. Shtapenko, V.A. Zabludovsky, V.V. Dudkina

Surface Diffusion at Electrocrystallisation

Dnepropetrovsk national university of railway transport

Surface diffusion of ad-atoms of nickel, copper and iron on its own substrates at electrocrystallisation was investigated. With the help of quantum-mechanical approach the activation energies for the two directions of hopping at different potentials of the substrate. The activation energy for surface diffusion is determined as the difference between the total energy of the crystal with the ad-atom in the equilibrium adsorption state in which energy is minimal and in the transition point of the saddle. It is shown that an increase in the surface potential is an increase in the activation energy of surface diffusion.

Keywords: surface diffusion activation energy, the total energy of the crystal, ad-atom quantum-mechanical approach.

Таблиця

Значення E_s для нікелю, міді та заліза для різних перенапряг на підкладці та різних напрямків перескоку

Ni	η, V		0	0,3	0,5	Посилання
	E_s, eV	AB	0,46	0,63	0,92	
AC		2,07	2,39	2,63		
Cu	η, V		0	0,1	0,2	0,01 eV [2], 0,38 eV [1]
	E_s, eV	AB	0,16	0,19	0,26	
		AC	1,13	1,76	2,11	
Fe	η, V		0	0,2	0,3	
	E_s, eV	AB	0,063	0,095	0,14	
		AC	0,23	0,35	0,53	

УДК 621.315.592.

ISSN 1729-4428

С.П. Новосядлий, С.М. Марчук, В.М. Варварук, Л.В. Мельник

Моделі напівізолюючих шарів арсеніду галію при їх формуванні багатозарядною іонною імплантацією

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

Розроблена технологія багатозарядної імплантації домішок, які дозволяють формувати латеральні та вертикальні ізолюючі шари. Проведені експериментальні дослідження по створенню високоомних та термостабільних ізолюючих шарів в іонно-легованих n^+-n^- -структурах на напівізолюючому GaAs.

Ключові слова: арсенід-галієва технологія, багатозарядна імплантація, фонові домішки.

Стаття поступила до редакції 11.03.2013; прийнята до друку 15.09.2013.

Вступ

В статті представлені дво-, три- та чотирирівневі моделі електропровідності напівізолюючого арсеніду галію і на їх основі розроблена технологія багатозарядної імплантації домішок, які дозволяють формувати латеральні та вертикальні ізолюючі шари, що робить арсенід-галієву технологію подібною до кремнієвої в частині формування субмікронних К-МОН-структур великих інтегральних схем. Відповідно проведені експериментальні дослідження по створенню високоомних та термостабільних ізолюючих шарів в іонно-легованих n^+-n^- -структурах на напівізолюючому GaAs. Вияснено, що локалізацію активних областей (кишень) можна формувати імплантацією компенсуючих багатозарядних домішок H_1^+ , H_2^{++} , V_{11}^{++} , BF_2^{++} , O_{16}^{++} , In^{++} з врахуванням їх особливостей.

1. Моделі напівізолюючих шарів GaAs

В силу високого рівня чистоти багатьох напівпровідникових матеріалів подальше їх очищення вже зв'язане з великими затратами та технологічними труднощами. Тому для нейтралізації фонових домішок і досягнення оптимальних властивостей матеріалів використовують метод компенсації мілких рівнів залишкових домішок шляхом введення глибоких центрів.[1, 8]

Такий підхід дозволяє принципово покращити електрофізичні параметри напівпровідникових матеріалів, зокрема арсеніду галію. Тут умовою

стримання напівізолюючих властивостей GaAs є виконання нерівності:

$$N_{ди} > (N_A - N_D) > 0, \quad (1)$$

де $N_{ди}$ – концентрація глибоких донорів (в не-легованому напівізолюючому GaAs в ролі компенсаційного донорного рівня виступає рівень EL2); $N_A - N_D$ – різниця концентрації мілких залишкових акцепторів і донорів.

Раніше вважалося, що дефект EL2 обумовлено киснем, який заміщував місце миш'яку O_{As} . Проте були виявлені певні взірці GaAs, в яких вміст кисню складав меншу концентрацію, ніж EL2. В останні роки нами було досліджено вплив стехіометрії GaAs: збільшення вмісту As приводило до росту концентрації EL2. На цій основі рівень EL2 вже розглядається як дефект типу "атом не на своєму місці", або як "As на місці Ga" As_{Ga} . Зараз в [4, 5] вважається, що EL2 складається з 2-х або більше пасток, які є близькими за енергетичним станом. Ці пастки ідентифікуються як пастки, одна з яких виникає при легуванні GaAs киснем як O_{As} , а друга як As_{Ga} . Обидві пастки мають практично однакові енергетичні рівні в забороненій зоні (0,825 і 0,815 eV відповідно). Саме рівень EL2 виникає при формуванні бар'єрів Шоттки, тобто при взаємодії GaAs з різними перехідними чи тугоплавкими металами.

Тоді змінюючи співвідношення концентрації $N_{ди}$ і $(N_A - N_D)$ можна добитися оптимальних електрофізичних параметрів структур інтегральних схем. Подібний підхід був використаний нами для моделювання електропровідності напівізолюючих шарів GaAs, в яких розглядаються дво-, три-,

чотирирівневі моделі, при використанні багатозарядної імплантації домішок.

В роботах [4, 5] вперше була описана дворівнева модель з метою пояснення напівізолюючих властивостей так званих "нелегованих" монокристалів GaAs. Модель включає один мілкий донорний рівень та компенсуючий глибокий акцепторний рівень. Така модель дозволяє пояснити експериментальні дані, які показують, що напівізолюючий матеріал завжди має провідність p -типу, але вона вимагає дуже тонкої компенсації для того, щоб отримати низьке значення концентрації електронів (високий питомий опір). Можливість змішаної провідності при цьому не розглядається. Тут розглядається лише механізм так званої "автокомпенсації", що дозволяє забезпечити необхідне майже рівне число мілких донорних і глибоких акцепторних рівнів. В такому випадку концентрація електронів згідно дворівневої моделі визначиться як:

$$n \cong \frac{1}{x-1} N_c e^{(E_A - E_c)/kT}, \quad (2)$$

де $x = N_A / N_D$.

Згідно цього виразу приймається, що рівень Фермі розміщений далеко від зони провідності, а спінове виродження є незначним ($\beta = 1$).

Але в даному варіанті моделі такий механізм автокомпенсації не дозволяє пояснити провідності p -типу в напівізолюючому матеріалі, вона визначає i -тип провідності.

Тоді взамін цієї моделі була запропонована вже триврівнева модель, яка вже містить мілкий донорний рівень. Тут для напівізолюючого матеріалу вимагається, щоб виконувалась умова:

$$N_A > N_D, \quad N_{ди} > (N_A - N_D). \quad (3)$$

Сам матеріал не може мати провідність p -типу, бо $N_{ди} > N_A$. Така модель була підтверджена багатьма дослідженнями, в яких був встановлений рівень $E_c - 0,75$ eV. Саме за допомогою даної моделі інтерпретуються результати для чистого нелегованого GaAs.[6, 8]

Згідно даної моделі концентрація електронів визначається виразом:

$$n = \frac{N_c N_{ди} e^{-E_A/kT}}{2n + N_c e^{-E_A/kT}} + \frac{n_i^2}{n} - (N_A - N_D), \quad (4)$$

яке може бути апроксимовано для високоомного напівпровідника як:

$$n = \frac{N_c N_{ди}}{2(N_A - N_{ди})} e^{-E_A/kT}, \quad (5)$$

де E_d – енергетичний зазор (щілина) між зоною провідності і глибоким донорним рівнем.

Для того щоб встановити, що для GaAs, легованого хромом, останній дає глибокий акцепторний рівень, використовувалась інверсна модель, для якої виконується умова:

$$N_D > N_A, \quad N_{AA} > (N_D - N_A). \quad (6)$$

Але використання такої моделі для GaAs, легованого хромом, було сумнівним для багатьох дослідників на тій основі, що присутність кисню (або інших елементів, відповідальних за рівень $E_c - 0,75$ eV) було дуже незначним, а експерименти вказували на присутність глибоких донорних і акцепторних рівнів. Тому була запропонована інша тривірнева модель, яка містить один мілкий донорний, глибокий донорний (O_2) та глибокий акцепторний рівень (Cr). Але і ця модель була сумнівною із-за таких доводів:

а) коли концентрація глибоких акцепторних рівнів наближається до нуля, модель не переходить плавно в модель з мілкими акцепторними рівнями;

б) застосування моделі до монокристалів з різними концентраціями Cr приводить в кожному випадку до різних значень енергетичного рівня.

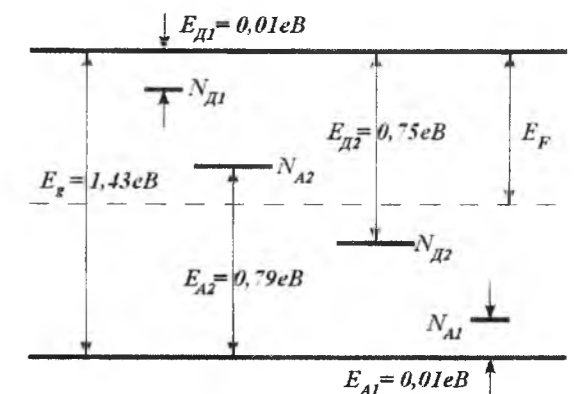


Рис. 1. Чотирирівнева модель зонної діаграми напівізолюючого GaAs: A_2 – рівень Cr; D_2 – глибокий донорний рівень EL2.

Тим не менше ясно, що адекватна модель для системи GaAs-Cr повинна вимагати глибокий акцепторний рівень та характерний глибокий донорний рівень $E_c - 0,75$ eV. Це протиріччя виклав у своїй 4-рівневій моделі Ліндквіст, яка подана на рис.1. Модель включає як глибокий донорний і глибокий акцепторний рівні, так і мілкі донорні і акцепторні рівні. Модель легко зводиться до описаних раніше, якщо концентрації домішок наближаються до нульового значення. Недоліком такої моделі є те, що не існує зручного аналітичного виразу, за виключенням граничних випадків, так що таке рішення задачі може бути отримано наближено за допомогою ЕОМ. Так як рівень Фермі напівізолюючого GaAs знаходиться приблизно посередині забороненої зони, то мілкі рівні повністю є іонізованими, а глибокі – іонізовані частково. Положення рівня Фермі визначається із умови нейтральності:

$$n + \sum_i N_A^{(-)} = p + \sum_j A_D^{(+)} \quad (7)$$

Іонізована частина глибоких донорних і акцепторних рівнів визначається відповідно виразами:

$$\frac{N_{d_i}^{(+)}}{N_{d_i}} = \left[1 + \frac{1}{\beta_d} \exp\left(\frac{E_{d_i} - E_F}{kT}\right) \right]^{-1};$$

$$\frac{N_{A_i}^{(-)}}{N_{A_i}} = \left[1 + \frac{1}{\beta_A} \exp\left(\frac{E_F - (E_q - E_{A_i})}{kT}\right) \right]^{-1}. \quad (8)$$

Для глибоких домішкових рівнів коефіцієнти виродження β_d і β_A є невідомими, але для розрахунку можна допустити рівними 1/2 і 4 відповідно, як для випадку мілких рівнів. Ефективний коефіцієнт виродження для Cr в GaAs розрахований за результатами порівняння даних електронних вимірювань і хімічного аналізу, складає 9,65. Це говорить про те, що весь хром є електрично активним.

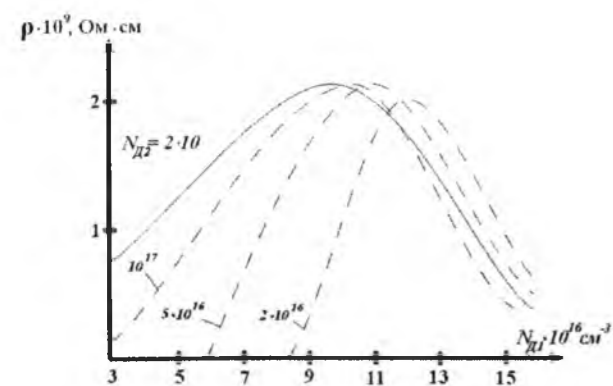


Рис. 2. Залежність питомого опору GaAs від рівня легування для 4-рівневої моделі при $N_{A1}=10^{17}$, $N_{A2}=1,8 \cdot 10^{17}$.

Для типових концентрацій глибоких рівнів 10^{16} - 10^{17} см^{-3} рівняння (8) показують, що більшість центрів в напівізолюючому GaAs при $T=300 \text{ K}$ знаходяться в нейтральному стані. Тому розсіювання на нейтральних домішках повинно враховуватися при розрахунку рухливості електронів.

Якщо відоме положення рівня Фермі за допомогою виразу (7) і знайдені дрейфові рухливості електронів і дірок, то питомий опір і холлівська рухливість визначаються виразами:

$$\rho = [q(n\mu_n + p\mu_p)]^{-1}, \quad \mu_x = r_x \left[\frac{n\mu_n^2 - p\mu_p^2}{n\mu_n + p\mu_p} \right], \quad (9)$$

де r_x – ефективний коефіцієнт Холла.

Зазвичай об'ємний напівізолюючий GaAs, який легований хромом, має питомий опір, близький до $10^9 \text{ Ом}\cdot\text{см}$. Холлівська рухливість такого матеріалу лежить в діапазоні $560\text{-}1000 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$, що вказує на те, що $p \geq n$, бо $\mu_n/\mu_p \cong 15$. А високочастотний нелегований GaAs має трохи нижчий питомий опір $< 10^9 \text{ Ом}\cdot\text{см}$, але більш високу рухливість, характерну

уже для матеріалу p-типу ($> 2800 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$). На рис. 2 подано графіки зміни питомого опору GaAs в залежності від концентрації домішки в 4-рівневої моделі. Такі залежності побудовані при фіксованих концентраціях акцепторних домішок $N_{A1}=10^{17}$ та $N_{A2}=1,8 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, питомий опір GaAs є вже функцією концентрації малих донорів N_{D1} , а концентрація домішок глибоких донорів є вже змінним параметром від $N_{D2}=2 \cdot 10^{16}$ до $2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Максимальні значення питомого опору, рівні десь в межах $2 \cdot 10^9 \text{ Ом}\cdot\text{см}$, спостерігається для $N_{D1} = N_{A1}$. Для $N_{D1} < N_{A1}$ питомий опір сильно вже залежить від концентрації домішки глибоких донорів. Глибокі донори допомагають підтримувати питомий опір на високому рівні, коли є надлишок мілких акцепторних рівнів, виходячи із 4-рівневої моделі, яка сьогодні є найбільш правильною, що підтверджено експериментальними результатами різних авторів.

Фоновими мілкими донорами в об'ємі GaAs є головним чином S і Si, в той же час переважаючими мілкими акцепторами є вуглець або вакансії. Таким чином, чотирирівнева модель найбільш реально описує теплові електричні властивості напівізолюючого GaAs в залежності від концентрації електрично активних домішок.

Наші дослідження направлені на уточнення даної моделі шляхом використання багатозарядної імплантації на легких і важких іонах, які по різному деформують кристалічну ґратку GaAs.

II. Технологія формування ізолюючих шарів в іонно-легованих n⁺-n-і-структурах GaAs

У виробництві польових транзисторів на бар'єрах Шоттки і в монолітних інтегральних схемах (ІС) на їх основі електрична ізоляція активних елементів може бути виконана створенням мезаструктури іонів H^+ , H_2^{++} , В_{11}^{++} , BF_2^{++} , O_{16}^{++} , Іп_{49} та H_{67}^{++} із збереженням при цьому планарної структури. В даній статті проводяться дослідження по створенню ізолюючих шарів в іонно-легованих n⁺-n-і-структурах (ІЛС). Такі ІЛС формувались на підкладці із напівізолюючого GaAs (легованого Cr) марки АГП4-2 товщиною 350 мкм з кристалографічною орієнтацією (100) шляхом суцільного іонного введення двозарядних іонів кремнію Si_{28}^{++} при кімнатній температурі на імплантаторі "Везувій-5" в двоступеневому режимі: $E_1 = 65 \text{ кеВ}$ і $D_1 = 10^{13} \text{ см}^{-2}$, $E_2 = 25 \text{ кеВ}$ і $D_2 = 2,5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$. Температурний відпал проводиться при $T = 800^\circ\text{C}$ в потоці H_2 протягом 15 хв. В ролі захисного покриття поверхні GaAs використовувалась низькотемпературна плавка SiO_2 товщиною 0,25 мкм, сформована в реакторі пониженого тиску окисленням моносилану в кисні, при температурі $T = 350^\circ\text{C}$ на установці "Ізотрон-3". Після відпалу плівка SiO_2 видалялась. Концентрація носіїв заряду в n⁻-шарі складала $(3\text{-}4) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ на глибині 0,22 мкм, а в p⁺-шарі – $2,7 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ на глибині 0,13 мкм. Загальна

товщина n⁻-шару складала 0,25 мкм на рівні $\leq 10^{16} \text{ см}^{-3}$.

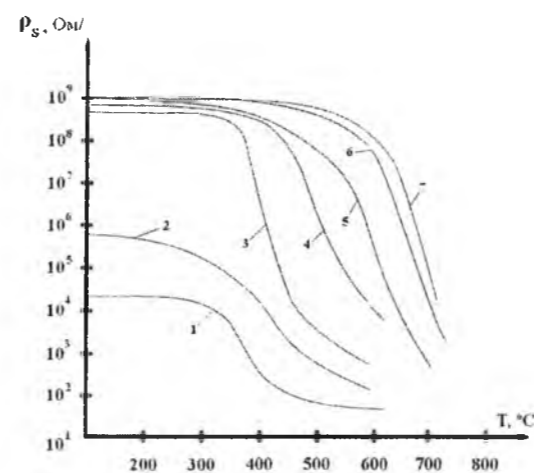


Рис. 3. Залежність поверхневого опору ρ_s ізолюючих шарів, сформованих імплантацією протонів H^+ з енергією 50 кеВ від температури відпалу при дозі, см^{-2} : 1 – $6,25 \cdot 10^{12}$; 2 – $1,25 \cdot 10^{13}$; 3 – $5 \cdot 10^{13}$; 4 – 10^{14} ; 5 – $1,875 \cdot 10^{14}$; 6 – $4,675 \cdot 10^{14}$; 7 – 10^{15} .

На отриманих таким чином структурах по всій поверхні проводилась імплантація іонів H^+ , H_2^{++} , В_{11}^{++} , BF_2^{++} , O_{16}^{++} , Іп_{49} з енергією від 50 до 120 кеВ в залежності від маси і заряду іона і дозами від $5 \cdot 10^{12}$ до 10^{15} см^{-2} . Відпал імплантованих шарів, як і відпал ІЛС, проводився в потоці H_2 під захисною плівкою SiO_2 . Всі структури піддавались ізохронному відпалу в діапазоні температур 200-800°C.

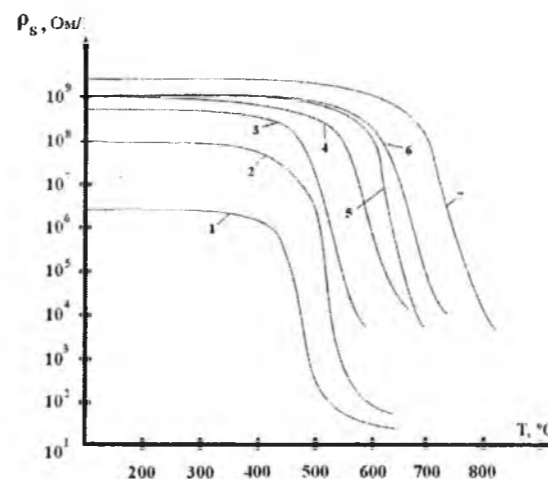


Рис. 4. Залежність поверхневого опору ρ_s ізолюючих шарів, сформованих двозарядною імплантацією молекул водню H_2^{++} від температури обробки-відпалу при енергії $E = 50 \text{ кеВ}$ і дозі, см^{-2} : 1 – $6,25 \cdot 10^{12}$; 2 – $1,25 \cdot 10^{13}$; 3 – $5 \cdot 10^{13}$; 4 – 10^{14} ; 5 – $1,875 \cdot 10^{14}$; 6 – $4,675 \cdot 10^{14}$; 7 – 10^{15} .

Основним параметром ізолюючих шарів є поверхневий опір ρ_s , що вимірюється методом Ван-дер-Пау на основі тестових структур [2].

Досліджувались залежності ρ_s ізолюючих шарів від дози імплантації компенсуючих домішок і температури відпалу.

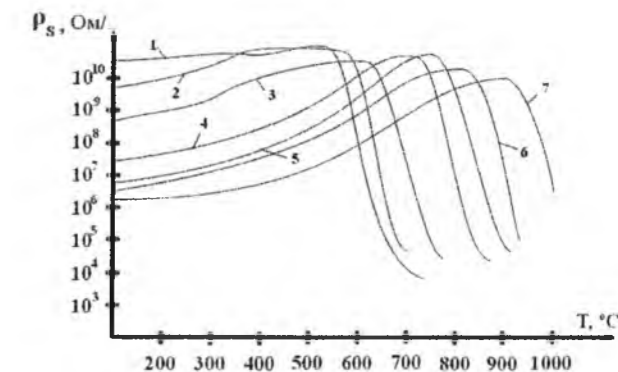


Рис. 5. Залежність ρ_s ізолюючих шарів, сформованих імплантацією В_{11}^{+} з енергією $E = 120 \text{ кеВ}$ від температури відпалу, при дозі, см^{-2} : 1 – $5 \cdot 10^{12}$; 2 – $7,5 \cdot 10^{12}$; 3 – $1,25 \cdot 10^{13}$; 4 – $3 \cdot 10^{13}$; 5 – $1,8 \cdot 10^{14}$; 6 – $4,8 \cdot 10^{14}$; 7 – 10^{15} .

Імплантація протонів (H^{++}) в GaAs створює порушення кристалічної ґратки, які забезпечують захоплення електронів і дірок. В результаті зменшується провідність активного шару на напівізолюючих підкладках GaAs. Число захоплених із зони провідності електронів збільшується із дозою імплантації (рис. 3) і вже при дозах $\leq 5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ досягає значення не менше $2 \cdot 10^8 \text{ Ом}/\square$ (рис. 3, крива 3). При подальшому збільшенні дози опір ізолюючих шарів практично не збільшується вище $(2\text{-}3) \cdot 10^9 \text{ Ом}/\square$, що свідчить про насичення дефектів в імплантаційному шарі.

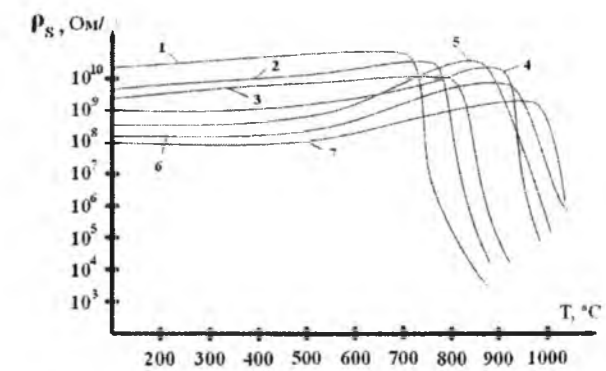
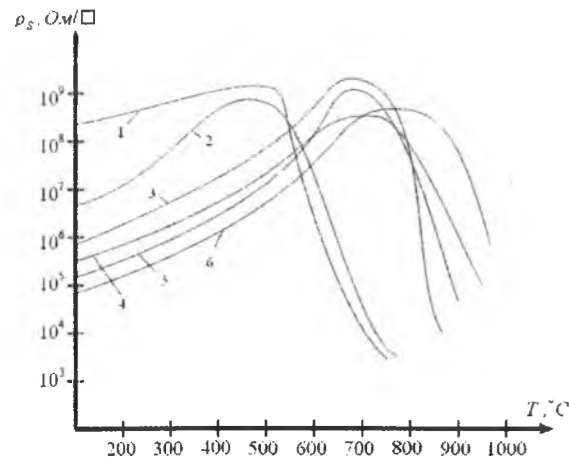


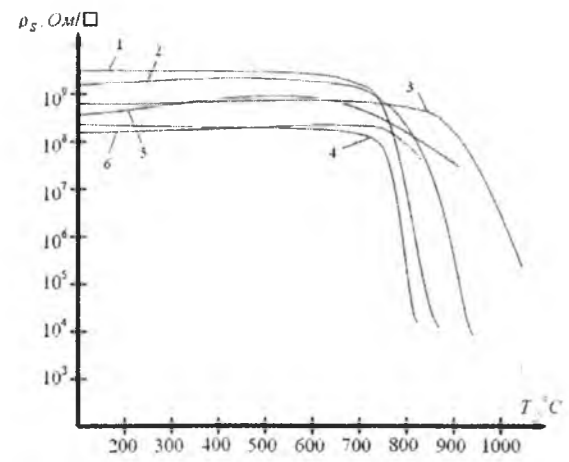
Рис. 6. Залежність ρ_s ізолюючих шарів, сформованих імплантацією BF_2^{++} з енергією $E = 100 \text{ кеВ}$ від температури відпалу, при дозі, см^{-2} : 1 – $3 \cdot 10^{12}$; 2 – $4 \cdot 10^{12}$; 3 – $0,8 \cdot 10^{13}$; 4 – $1,5 \cdot 10^{13}$; 5 – $0,9 \cdot 10^{14}$; 6 – $2,4 \cdot 10^{14}$; 7 – 10^{14} .

При дозах імплантації $D < 5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ імплантовані H^+ шари відрізняються низьким опором ізоляції, який складає $\leq 10^6 \text{ Ом}/\square$ (рис. 3, криві 1, 2). В той же час із аналізу отриманих результатів випливає, що термостабільність ізолюючих шарів залежить від ступені компенсації мілких донорів,

зокрема Si^- , чи Si^{++} , тому шари з різною компенсацією відпалюються при різних температурах. Так, якщо при дозі імплантації H^+ $D = 5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ термостабільність ізолюючих шарів зберігається до температури 350°C (рис. 3, крива 3), а, починаючи з дози $D = 4,675 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ і вище, ізолюючі шари вже термостабільні до температури $T = 650^\circ\text{C}$ (рис. 3, криві 6, 7). При цьому опір ізоляції імплантованих шарів залишається високим $> 10^9 \text{ Ом/}\square$. Очевидно, що імовірність відпалу дефектів, що вносяться протонним іонним легуванням, буде залежати від початкового розподілу електронів в структурах n^+-n .



а)



б)

Рис. 7. Залежність питомого поверхневого опору ρ_s ізолюючих шарів, створених імплантацією одно- і двозарядних іонів з енергією 120 кеВ і 65 кеВ від температури відпалу, при дозі, см^{-2} : 1 – $6 \cdot 10^{12}$; 2 – $1,2 \cdot 10^{13}$; 3 – $3 \cdot 10^{13}$; 4 – 10^{14} ; 5 – $3 \cdot 10^{14}$; 6 – $6 \cdot 10^{14}$: а) для O_{16}^+ ; б) для O_{16}^{++} .

Використання молекулярних іонів H_2^{++} рівносильне імплантації двома окремими протонами із подвійним зарядом, бо $E_n = E \cdot n$, $D_n = D \cdot n$. Тут поверхневий опір є дещо вищим, ніж при імплантації протонів H^+ . А при імплантації $D > 4,675 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ і вище, коли проходить насичення дефектів від дії

поля двозарядних іонів, порогова температура стабільної ізоляції теж зростає на $75-100^\circ\text{C}$. Як бачимо двозарядні іони H^{++} є більш ефективними для зростання поверхневого опору і температурної стабільності ізолюючих шарів.

При імплантації бора B_{11}^+ та BF_2^{++} найбільший опір ізоляції ($5 \cdot 10^9 \text{ Ом/}\square$) досягається при дозах $5 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$ (рис. 5, крива 1) і при зростанні дози до $1,25 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ поверхневий опір знижується до $5 \cdot 10^8 \text{ Ом/}\square$ (рис. 5, крива 2, 3).

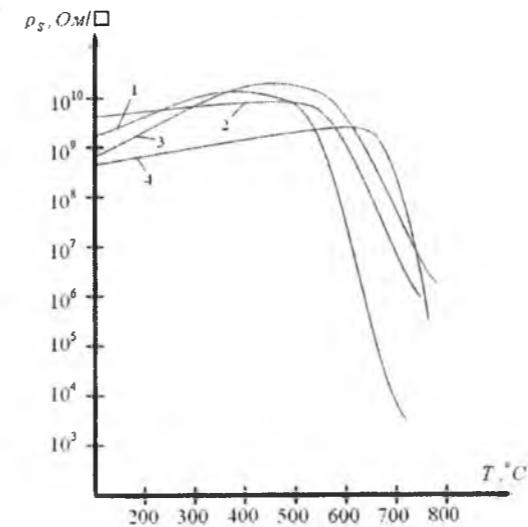
Аналогічну дію ми спостерігаємо при дії компенсуючих іонів молекул BF_2^{++} , але при енергіях і дозах майже в 2 рази нижчих, ніж для однозарядних іонів бору. Тут спостерігається вже значний ріст як поверхневого опору і його термостабільності. Тут зменшення ρ_s від дози є дещо меншим, майже на порядок. Це вказує на той факт, що формування якісних ізолюючих шарів імплантацією є більш ефективним, для двозарядних іонів молекулярних іонів, бо це зменшує і товщину деформованого шару. Така деформація проходить як через механічні напруження ґратки, так і під дією електричного поля двозарядних іонів. При температурі відпалу $T > 950^\circ\text{C}$ опір ізолюючих шарів різко падає і ефект компенсації зникає.

Тут ми вже допускаємо, що ефект збіднення носіями струму в імплантованих бором шарах зумовлений заміщенням атомів Si атомами бору, а утворенням глибоких пасток. Саме формування бором як B_{11}^{++} , так і BF_2^{++} забезпечує найбільш високоомні шари $> 5 \cdot 10^9 \text{ Ом/}\square$ вже при досить малих дозах з високою температурою відпалу $> 600^\circ\text{C}$.

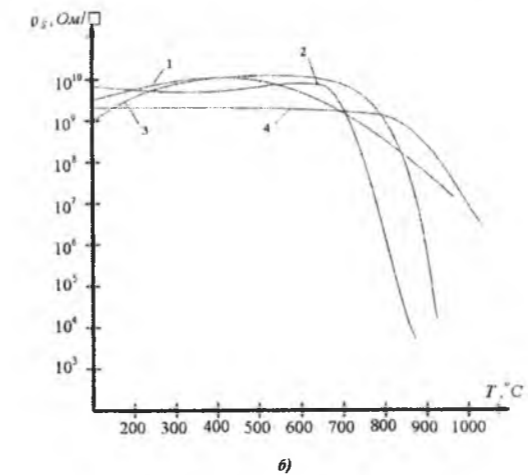
Як і при імплантації бором B_{11}^{++} із збільшенням дози одно- і двозарядних іонів (O_{16}^+ , O_{16}^{++}) опір ізоляції зменшується за рахунок наведених радіаційних, зарядових та механічних дефектів і формуванням різних компенсаційних рівнів у забороненій зоні. Між цими графіками є велика різниця. При однозарядній імплантації з ростом дози ізолюючі властивості шарів пігрітуються і вони можуть бути використані як ізолюючі при температурах відпалу $400-800^\circ\text{C}$ в залежності від дози. Тут якраз і є недолік такого легування. Навпаки, при двозарядній імплантації, коли є зменшена енергія і доза імплантованих іонів майже в 2 рази, та ізолюючі властивості імплантованих двозарядних іонів кисню забезпечують власні ізолюючі властивості в діапазоні температур відпалу $200-750^\circ\text{C}$ і досить мало залежить від дози. Очевидно компенсація рівнів тут забезпечується не тільки полем механічних напружень, але і електричним полем зарядів. Перше поле напружень створюється великими іонами кисню O_{16}^{++} , а друге поле двозарядними іонами. Тут доцільно було б визначити і порівняти енергії активації створених рівнів в забороненій зоні GaAs .

В такому випадку вважається, що імплантаційна киснева домішка має компенсуючі властивості по відношенню до GaAs і є глибокою двійною або трійною домішко-пасткою, яка створюється за рахунок утворення комплексів Si-O_x , коли атоми Si

разом з атомами кисню розміщуються на місцях атомів галію. При двозарядних іонах кисню при менших енергіях і дозах іонів кисню O_{16}^{++} можливі утворення Ga_xO_y і As_xO_y , які і створюють додаткові компенсуючі пастки.



а)



б)

Рис. 8. Залежність питомого поверхневого опору ρ_s , створених багатозарядною імплантацією In_{49}^{++} та Ho_{165}^{++} як ізвалентних домішок до галію при енергії $E = 85 \text{ кеВ}$ від температури відпалу-активації, при дозі, см^{-2} : 1 – $5 \cdot 10^{12}$; 2 – 10^{13} ; 3 – $2 \cdot 10^{14}$; 4 – $5 \cdot 10^{14}$: а) для In_{115}^{++} ; б) для Ho_{165}^{++} .

Цікавим в цьому плані виглядають графіки залежності поверхневого опору ρ_s ізолюючих шарів, створених двозарядною імплантацією іонів індію та гольмію, які є ізвалентними домішками по відношенню до галію.

Даний результат можна пояснити гетеруючою дією багатозарядних іонів індію та рідкісноземельного металу – голонію, а також більш ефективною компенсуючою дією для досить широкого інтервалу температур, що робить даний [1] С.П. Новосядлий. Фізико-технологічні основи субмікронної технології великих інтегральних схем. (Сімик, Івано-Франківськ, 2009р., 351с.).

процес високоефективним для формування латеральних і вертикальних шарів в субмікронних структурах на GaAs .

Висновки

1. Проведені експериментальні дослідження по створенню високоомних та термостабільних ізолюючих шарів в іонно-легованих структурах n^+-n і структурах на напівізолюючому GaAs (легованого Cr) показали можливість локалізації активних областей (кишень) при створенні ПТБШ або монолітних субмікронних ВІС можна формувати методом багатозарядної іонної імплантації компенсуючих домішок H^+ , H_2^{++} , B_{11}^{++} , BF_2^{++} , O_{16}^+ , O_{16}^{++} , In_{49}^{++} , Ho_{165}^{++} з врахуванням їх особливостей при активації.

2. При імплантації іонів водню (H^+ та H_2^{++}) формуються високоомні (порядку $10^9 \text{ Ом/}\square$) ізолюючі шари при дозах імплантації $> 5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$, а термостабільність отриманих шарів зберігається до температури 700°C і має перевагу багатозарядна імплантація молекулярних іонів H_2^{++} .

3. Багатозарядна імплантація зменшує як енергію іонів так і їх дозу, що мінімізує радіаційні дефекти в GaAs -структурах.

4. При імплантації бору як B_{11}^{++} , так і BF_2^{++} оптимальною є мала доза до $2 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$, яка забезпечує високоомні та термостабільні ізолюючі шари. Звичайно, перевагу тут мають також багатозарядні молекулярні іони BF_2^{++} , які підтверджують, що компенсуючі гетеруючі властивості даної домішки зумовлені як полем механічних напружень, так і полем електричних зарядів.

5. При імплантації одно- і двозарядними іонами кисню O_{16}^+ та O_{16}^{++} отримуються теж високоомні шари, але висока термостабільність забезпечується також двозарядною імплантацією при зменшеній енергії та дозі імплантації. В цьому випадку створюються додаткові центри компенсації – пастки за рахунок утворення комплексів SiO_x , Ga_xO_y , As_xO_y .

6. Найбільш перспективними елементами при формуванні високоомних та термостабільних ізолюючих шарів для арсенід-галієвої технології є ізвалентні по відношенню до галію домішки B_{11} , In_{49} та Ho_{165} , які необхідно імплантувати багатозарядними молекулярними іонами.

7. Для багатозарядної імплантації важливими є заміна високотемпературного відпалу на ліквідний хвдний імпульсний відпал, що не вносить радіаційних дифузій.

- [2] С.П. Новосядлий, В.М. Вівчарук, С.М. Вертепний. Моделирование субмикронной та нанотехнологии на основе тестовых структур. (Східноєвропейський журнал передових технологій, 2009р., №1/7 (37), с. 26-39).
- [3] С.П. Новосядлий, Ю.В. Возняк, Т.Р. Сорохтей. Фізико-технологічні особливості формування комплементарних арсенід-галієвих субмикронних структур ВІС. (Збірник наукових праць 2-ї міжнародної конференції "Електронная компонентная база. Состояние и перспективы развития", Харків, 2009р., с. 111-113).
- [4] D' Avanzo D. Proton isolation for GaAs integrated circuits. (EEE Trans. Electron Devices, v. 29 (№7), 1982, p. 1051-1059).
- [5] P. Van Daele, R. Raets et all. Characterization of devices in GaAs MESFET circuits by boron implantation. (J. Electrochem. Soc., v. 134 (№3), 1987, p. 711-714).
- [6] P.M. Favennec. Semi-insulation layers of GaAs by oxygen implantation. (J. Appl Phys., v. 37 (№6), 1986, p. 2532-2536).
- [7] А.В. Двурегенський, Р.А. Кагурин и др. (Импульсный отжиг полупроводниковых материалов, Москва, Наука, 1982, 256 с.).
- [8] А.В. Марпов, Ю.Н. Большева, В.Б. Освенский. Некоторые аспекты получения монокристаллов полупроводящего арсенида галлия высокой чистоты (Высокочистые вещества (№2), 1998, с. 86-89).

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

Models Semiinsulating Layers of Gallium Arsenide in Their Formation of Multiply Charged Ion Implantation

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

The technology multiply implantation of impurities, which allow lateral and vertical insulating layers. Experimental study on the creation of high-and thermostable insulating layers in ion-doped n⁺-n⁻ - i-semiinsulating structures on GaAs.

Keywords: gallium arsenide technology, multiply implantation, background impurities.

PACS: 81.05.uj, 82.47.Uv

ISSN 1729-4428

Z.D. Kovalyuk¹, I.P. Mykytyuk¹, N.S. Yurtsenyuk², and S.P. Yurtsenyuk¹

A Porous Carbon Material of Organic Raw Materials of Vegetable Nature as an Electrode Component for Electric Double-Layer Capacitors

¹Chernivtsi Department of the Institute of Materials Science Problems of the National Academy of Sciences of Ukraine, Iryna Vilde St., 5, Chernivtsi, 58001, Ukraine

²Yu.Fed'kovych Chernivtsi National University, Kotsyubyn'sky St., 2. Chernivtsi, 58012, Ukraine

In this paper we present investigations of nanoporous carbon materials from organic raw materials of vegetable nature appropriate to be used as an electrode component in supercapacitors with an aqueous electrolyte. For such materials the principal energy - capacity characteristics are determined. Some types of supercapacitors based on the obtained materials are developed and their parameters are investigated.

Keywords: vegetable raw material, supercapacitor, electrode, capacity.

Стаття поступила до редакції 03.10.2013; прийнята до друку 15.09.2014.

Introduction

In comparison to conventional primary and secondary power sources, electric double-layer capacitors (EDLCs) are a rather new kind of power sources and initially for practical applications. The important feature of the principle of the operation of EDLCs, a charge accumulation occurs at a double electrical layer [1], in comparison to conventional systems, enabled to consider such power sources as a separate group.

Nevertheless, the basic principle, underlying the operation of EDLCs, remains the same as for the conventional systems: positive charge accumulates at one electrode and a negative charge at another separated from the first by an insulating layer. Thus the accumulation of electrical energy occurs in static form like to a conventional capacitor system. Three main factors, which determine the amount of energy capable to be accumulated in EDLCs, also are the same: the area of electrodes, the distance between them, and electrical properties of an insulating layer between the electrodes. The ways to improve parameters of capacitors were related to these three factors: to increase the area of electrodes, to decrease the distance between them and to improve electrical properties of the insulating layer. The same is correct for EDLCs. Therefore, the capacitance of EDLCs also can be described by the classical formula for planar capacitors:

$$C = \epsilon S / d, \quad (1)$$

where C is the capacitance of EDLCs, ϵ is the permittivity of the insulating layer, S is the electrode

area, and d is the distance between the electrodes. A difference is that in the case of two identical electrodes an EDLC can be considered as two capacitors serially connected through electrolyte and the total capacitance of the EDLC is

$$1/C = 1/C_1 + 1/C_2, \quad (2)$$

And if $C_1 = C_2$, then

$$C = C_1/2 \quad (3)$$

According to (1), increasing specific area of electrodes leads to an increase of specific capacitance. As a result, developers give great consideration to materials for electrodes [2 - 4]. The criteria determining the suitability any material for electrode component in EDLCs are as follows: high specific inner surface, high conductivity, and its indifference with respect to electrolyte. Porous carbon materials [5, 6] and carbon nanotubes [7 - 9] best of all meet these criteria. There are many techniques for preparation of porous carbon materials not only due to various technological processes and their conditions but also because of available wide raw materials sources. Organic raw materials of vegetable nature are very promising for this purpose. Because of their variety, natural reproducibility, availability, cheapness, ecological purity the raw materials of vegetable nature have great attention for development of EDLCs [5, 8, 10 - 12].

I. Experimental

In this paper we investigate parameters of a porous carbon material, which was obtained from corn stigmas,

an organic raw material of vegetable nature as well those of EDLCs with electrodes based on this material and a 6M aqueous solution of KOH as the electrolyte. The main technological details for obtaining the carbon material were described earlier in [13]. Operating samples of the EDLCs were manufactured in a dismountable cell with the area of each electrode equal to 2.7 cm² at the weight of the active carbon material equal 0.02 g. The electrodes were prepared by scattering the powdered material immediately on Ni foil electrode leads and then it was uniformly distributed over the surface. Two layers of an asbestos paper for chemical power sources (BAHIT-48) about of 48 μm thick were applied as the separator. Investigations of direct current (d.c.) characteristics of the EDLCs at their charging/discharging have been carried out by using a "SERIES 2000 BATTERY TEST SYSTEM" (MACCOR, USA). The impedance spectra were measured in the frequency range 0.01 to 10⁵ Hz by means of a "Schlumberger 1255 H.F. Frequency Response Analyzer" coupled to a "Solartron 1286 Electrochemical Interface".

Taking into account that an electric double-layer capacitor consists, in fact, of two capacitors serially connected through the resistance of electrolyte, the

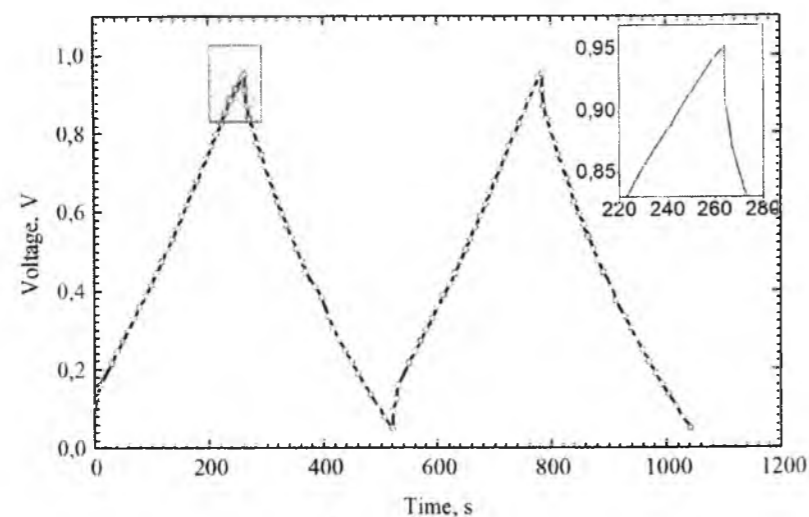


Fig. 1. A typical charge-discharge cyclogram for an EDLC in a d.c. mode

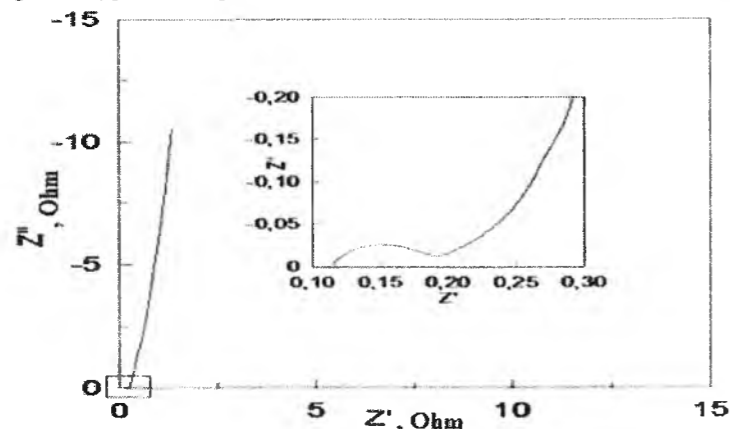


Fig. 2. A Nyquist plot for a 2325-sized EDLC

specific capacitance of the material was determined from the relationship

$$C_S = \frac{2C_m}{m_1}, \quad (4)$$

where C_S is the specific capacitance of a material, C_m is the capacitance measured at a discharge and m_1 is the mass of active material for one electrode. The discharge capacitance at a d.c. discharge was established from the technique described in [14], i.e. from the discharge curve part between $0.8 U_{\max}$ and $0.4 U_{\max}$, where U_{\max} is the maximum charge voltage. In the case of an aqueous alkali electrolyte $U_{\max} = 1$ V.

II. Results and discussion

2.1. Investigation of the carbon material

Fig. 1 shows typical charge – discharge dependences obtained at d.c. conditions for samples of EDLCs with two identical electrodes. It is found that in the used charge – discharge cyclogram the EDLCs are not charged completely at a current density above 0.6 mA/cm². It follows from a voltage step ΔU at a charge-to-discharge transition. From values of ΔU an

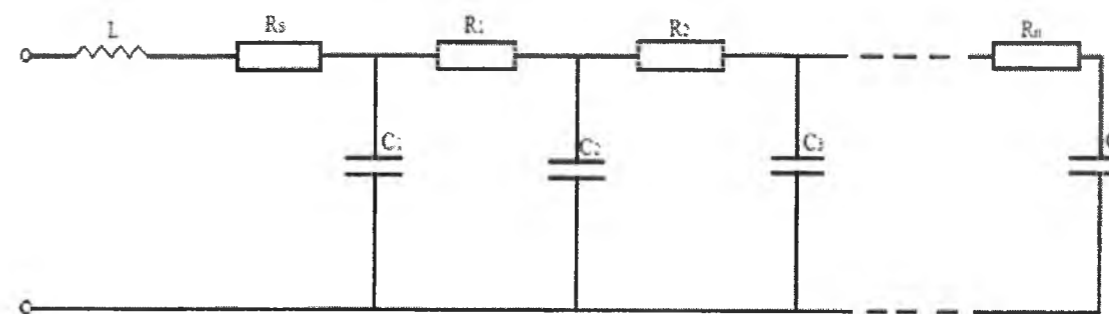


Fig. 3. A typical equivalent circuit for an EDLC with two identical electrodes based on the carbon material prepared from corn stigmas

estimation of the internal resistance r_i of the EDLCs was carried out and in the case of undercharging the inaccuracy in determination of r_i essentially increases. In order to minimize such errors at determination of parameters of the electrode material as well energy parameters of the EDLCs, it is necessary to carry out their two-step charge – a d.c. constant value charge followed by that at a direct voltage constant value. A time necessary to complete a charge is determined from a decrease of charge current density to values below 0.3 mA/cm².

Fig. 2 shows a typical Nyquist plot in the frequency range 10⁻² to 10⁵ Hz. As it is seen from the plot, a sample manufactured on the basis of two identical electrodes from our material and with a 6 M KOH aqueous solution as the electrolyte is a capacitor having low values of active resistance.

An equivalent circuit including elements characterizing the electrode – electrolyte interface was drawn starting from the impedance spectroscopy data. These elements describing processes at the interface were determined from a least-square fitting procedure by means of the Zview-2 software. The general view of the equivalent scheme is shown in Fig. 3. The elements of the scheme are as follows: R_S – the series active resistance caused preferably by the electrolyte resistance as well the resistance due to the structural elements' resistance and possibly because of the resistance between the grains of the electrode material, L – the inductance depending on the structural elements of the sample, $R_1, C_1 \dots R_n, C_n$ – distributed resistances and capacitances because of porous structure of the electrode material.

At the Nyquist plot (Fig. 2) of the material under investigation one can distinguish three parts – high-, middle-, and low-frequency ranges. The high-frequency range has the form of an arc close to semicircle and corresponds to a parallel RC-circuit that describes charge transfer through the electrode-electrolyte interface. In most cases this resistance can be considered as an equivalent series resistance (ESR). The middle-frequency part has the form of a straight-line with a slope about of 45° to the abscissa axis and is caused by the distribution of resistances and capacitances in pores of the electrode material and diffusion processes (Warburg's range). So, on contrary to a normal capacitor, the EDLCs can be considered as a capacitor in which another resistance, named equivalent distributed resistance (EDR), is added

to the usual ESR. The low-frequency part is a straight-line with a slope close to 90°. This part is caused by capacitance of the double electrical layer, i.e. a polarizability degree of the electrode. Some shift of the Nyquist plot to the right along the abscissa axis is caused by the series resistance of the electrolyte and the structural elements of the sample. As one can see, this Nyquist plot is typical for a capacitive system with porous electrodes. The determined specific capacitance of the electrode material determined from a d.c. discharge is equal 254 – 256 F/g. Being compared to the specific capacitances for 30 materials listed in Ref. [14], it is only inferior to a material MAXSORB (PX-21) with the specific capacitance of 322 F/g.

2.2. Investigation of experimental samples of electric double-layer capacitors.

On the basis of the obtained carbon material we have manufactured EDLCs of prismatic type with an aqueous (6M KOH) electrolyte. Perforated nickel plates (Ni NP-2) with the electrode material pressed on them were used as electrodes. The area of the plates was 95×95 mm², and the electrodes' thickness was about of 1 mm. The total amount of the plates was equal to 6 and the total area of the electrodes was about of 300 cm². Two layers of BAHIT-48 about were applied as the separator. It follows from the investigation that a d.c. capacitance of these EDLCs is 920 F at the maximum charge voltage 1 V. The capacitance was determined at a discharge current density $j_d \approx 0.01$ A/cm² with respect to the electrode's area, i.e. at a total current $I_d = 3$ A. Starting from the impedance spectra measurements an equivalent circuit of the EDLCs was proposed and numerical values of its elements were determined. The maximum current obtained at a discharge through an external load $R_L = 0.006$ Ohm was 83 A.

Electric double-layer capacitors of a coin-type (2325 in size) were also investigated. The electrodes for them were prepared embedding a dose of the active carbon material (≈ 0.17 g) into a Ni grid. Their area was about of 2.8 cm² and the thickness was ≈ 0.95 mm. Such EDLCs have the average capacitance 10.6 F at an internal resistance 0.06 to 0.07 Ohm that corresponds to a specific internal resistance 0.21 to 0.25 Ohm·cm⁻² with respect to the electrode area.

Conclusions

From the carried out investigations one can conclude that porous carbon materials prepared by pyrolysis of organic raw materials of vegetable nature and subjected to an appropriate subsequent activation procedure may be used as high-effective electrode materials for EDLCs with an aqueous electrolyte. Previous investigations of such materials indicate on opportunity for them to be used in EDLCs with electrolytes based on organic aprotic solutions. Starting from the specific energy - capacitance

parameters of the obtained carbon material one can suppose about the existence of nanostructure inclusions in it caused by the natural structure of the initial vegetable raw materials.

Ковалюк З.Д. - д.ф.-м.н, професор, керівник ЧВ ІПМ НАНУ;
Микитюк І.П. - аспірант;
Юрценюк Н.С. - аспірант;
Юрценюк С.П. - гол. конструктор. ЧВ ІПМ НАНУ

- [1] H. Helmholtz, Wied. Ann. Phys. 7, 337 (1879).
- [2] Q. Deyang, J. Power Sources 109, 403 (2002)
- [3] Yu. M. Vol'fkovich, V.M. Mozin, N.A. Urison, J. Electrochem. 34, 740 (1998).
- [4] Z.D. Kovalyuk, S.P. Yurtsenyuk, V.A. Buharov, A.I. Savchuk, E-MRS IUMRS ICESM 2006 Spring Meeting, (Nice, France, 2006)
- [5] O.N. Baklanova, G.V. Plaksin, V.A. Drozdov, Ros. khim. zh. (Zh. Ros. khim. ob-va im.D.I. Mendeleeva) 3, 89 (2004).
- [6] V.A. Bukharov, Z.D. Kovalyuk, V.V. Netyaga, S.P. Yurtsenyuk, Elektrokhim. Energetika. (in Russian) 8, 111 (2008).
- [7] Z.D. Kovalyuk, S.P. Yurtsenyuk, V.M. Bodnarashek, V.V. Netyaga, N.S. Yurtsenyuk, 12 Int. Conf. on Physics and Technology of Films and Nanosystems (Ivano-Frankivs'k, Ukraine, 2009), p. 335.
- [8] Ch. Du, N. Pan, J. Power Sources 160, 1487 (2006).
- [9] Z.D. Kovalyuk, F.V. Motsnyi, O.S. Zinets, S.P. Yurcenyuk, E. Tamburri, S. Orlanducci, V. Gudlielmotti, M.L. Terranova, F. Toschi, M. Rossi, J. Nanosci, Nanotechnology 9, 2124 (2009).
- [10] Zh. Kang, E. Wang, B. Mao, Zh. Su, L. Chen, and L. Xu, Nanotechnology 16, 1192 (2005).
- [11] Z.D. Kovalyuk, S.P. Yurtsenyuk, In: Actual Problems of Solid State Physics (Izd. BGY, Minsk, 2005), p. 329.
- [12] A.K. Tsvetnikov, A.A. Popovich, V.G. Kuryavyi, D.V. Onishchenko, Elektronnyy nauchn. zhurn. "Issledovano v Rossii" 10, 248 (2007)
- [13] Z.D. Kovalyuk, S.P. Yurtsenyuk, V.M. Bodnarashek, V.V. Netyaga, N.S. Yurtsenyuk, Elektrokhim. Energetika (in Russian) 10, 208 (2010).
- [14] T.A. Centeno, F. Stoeckli, Electrochimica Acta 52, 560 (2006).

УДК 532.64:539.696

ISSN 1729-4428

І.М. Касьяненко, В.Ю. Крамаренко

Взаємозв'язок крайового кута змочування та кута скочування краплі з похилої поверхні

Національний технічний університет - "Харківський політехнічний інститут"
вул. Фрунзе, 21, м. Харків 61002, e-mail: kram.cap@gmail.com

Розглянуто задачу Френкеля щодо визначення взаємозв'язку між рівноважним крайовим кутом змочування та кутом скочування крапель з похилої поверхні. Встановлено, що між зворотнім синусом кута змочування та масою краплі у ступені 2/3 повинна виконуватися прямолінійна залежність, значення тангенса кута якої можна представити у вигляді добутку двох констант, одна з яких характеризується значеннями фізичних сталих рідини, а інша є тригонометричною функцією від рівноважного кута змочування. На основі запропонованого підходу показано можливості моделювання поведінки крапель на похилих поверхнях.

Ключові слова: поверхневі властивості, кут змочування, гідрофобність.

Стаття поступила до редакції 14.11.2013; прийнята до друку 15.09.2014.

Вступ

Задача оцінки характеру взаємодії рідин з твердими поверхнями є ключовою проблемою для багатьох технологічних процесів одержання та подальшої експлуатації різноманітних композиційних матеріалів та покриттів. Стосовно будь-якого лакофарбового матеріалу спрямоване регулювання явищ змочування та розтікання є необхідною умовою формування якісного покриття та міцного адгезійного контакту [1, 2]. Одночасно деякі покриття або композиційні матеріали з попередньою поверхневою обробкою можуть виконувати спеціальні функції, пов'язані з їх поверхневими властивостями. Тому, проблеми "супергідрофобізації" або "супергідрофілізації" поверхонь є сучасними напрямками фізики твердого тіла, вирішення яких розглядається в розрізі використання нанотехнологій [3, 4].

Найбільш поширеною та простою є оцінка поверхневих властивостей за значенням рівноважного крайового кута змочування (θ), який зв'язаний з роботою адгезії краплі (W_a) та її поверхневим натягом (σ) відомим рівнянням Дюпре-Юнга:

$$W_a = \sigma(1 + \cos \theta) \quad (1)$$

Відомо, що експериментальне визначення рівноважного крайового кута, наприклад, простим оцінюванням радіуса (r) та висоти (h) краплі, завжди потребує врахування гістерезисних явищ, які, у свою чергу, залежать як від властивостей твердої поверхні,

так і від способу потрапляння краплі на неї та наступного часу спостереження. Ці ефекти можуть бути легко встановлені експериментально, якщо оцінити розміри краплі та відповідні кути змочування (θ_a , θ_r) в так званому режимі "натікання" - "відтікання", або визначити максимальне та мінімальне значення крайового кута (θ_{max} , θ_{min}) розгляданням краплі на похилій поверхні. Слід відмітити, що при цілком зрозумілому знаходженні рівноважного крайового кута в межах нерівності $\theta_a > \theta > \theta_r$ або $\theta_{max} > \theta > \theta_{min}$ не існує підходів щодо знаходження його значення за цими параметрами. Тому у сучасній практиці дослідження поверхневих властивостей, спрямоване регулювання яких на мікро- та нанорівні здійснюють різноманітними методами - від хімічної модифікації поверхонь перфторированими апретами [5] до використання плазми [6], лазерних [7] та інших технологій [4], у якості критерію "супергідрофобності" використовують або дуже високі та близькі значення θ_a та θ_r [8], або дуже низькі та практично незалежні від маси краплі кути скочування [5]. Саме математичному опису останнього типу експериментів присвячено цю роботу.

1. Теоретичний розгляд

Механізм скочування краплі рідини з похилої поверхні розглядався видатним радянським вченим у галузі кінетичної теорії рідини Я.І. Френкелем ще

наприкінці 40-х років ХХ ст. [9]. За Френкелем у момент відриву краплі виконується рівність:

$$2rW_a = mg \sin \alpha^* \quad (2)$$

де r , m – радіус і маса краплі; W_a – робота адгезії; g – прискорення вільного падіння; α^* – критичний кут скокування краплі.

З урахуванням залежності роботи адгезії від рівноважного кута змочування та поверхневого натягу рідини за рівнянням (1), повинна виконуватися залежність:

$$\frac{1}{\sin \alpha^*} = \frac{g}{\sigma(1 + \cos \theta)} \frac{m}{2r} \quad (3)$$

Перевірка можливості спрямлення експериментальних залежностей $1/\sin \alpha^*$ від $m/2r$ була здійснена як безпосередньо Френкелем [10], так і в наступні роки для різних типів полімерів та рідин [11]. Саме цей підхід є основним щодо встановлення взаємозв'язку між кутом скокування та масою крапель (рис. 1).

Подібний експеримент передбачає вимірювання трьох експериментальних величин: m , r , α^* , що і здійснювалося раніше. Але цей підхід має очевидну складність, оскільки, геометричні параметри краплі можуть бути залежними як від умов її потрапляння на поверхню (натікання - відтікання), так і змінюватися з часом внаслідок гістерезисних явищ. Тому деякі сучасні підходи щодо подібних експериментів передбачають спрямлення у більш складній формі [4, 5, 12]:

$$\frac{1}{\sin \alpha^*} = \frac{g}{k\sigma(\cos \theta_r - \cos \theta_a)} \frac{m}{R} \quad (4)$$

де: θ_r , θ_a – крайові кути відтікання та натікання; R , k – константи, перша з котрих характеризує лінійну розмірність краплі (зазвичай, радіус за аналогією з рівнянням (3)), а друга – її форму (зазвичай, розглядається як емпіричний, підгінний параметр).

Основна мета запропонованого підходу полягала в оцінюванні можливості скорочування експериментальних та підгінних параметрів. Для цього були зроблені наступні припущення:

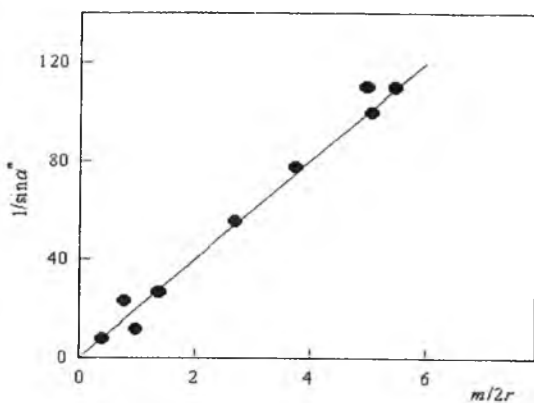


Рис. 1. Залежність критичного кута скокування α^* з похилої поверхні поліетилену в координатах рівняння (3) [1].

Крапля має форму правильного сферичного сегменту з крайовим кутом θ , який відповідає рівноважному значенню.

Робота адгезії краплі відповідає рівнянню Дюпре-Юнга.

Тверда поверхня є гладкою, та ефекти, що пов'язані з можливою сорбцією рідини та гетерогенністю твердої поверхні, є незначущими.

У рамках першого припущення можна представити об'єм краплі через її висоту та радіус контакту:

$$V = \frac{\pi h}{6} (h^2 + 3r^2) \quad (5)$$

Оскільки h можна виразити через значення r введенням крайового кута θ :

$$h = r \operatorname{tg}(\theta/2) \quad (6)$$

Об'єм краплі визначається рівнянням:

$$V = \frac{\pi r^3}{6} \left(\operatorname{tg}^3(\theta/2) + 3\operatorname{tg}(\theta/2) \right) \quad (7)$$

Якщо замінити об'єм краплі відношенням маси (m) до густини (ρ), радіус краплі дорівнює:

$$r = \left(\frac{6m}{\pi \rho \left(\operatorname{tg}^3(\theta/2) + 3\operatorname{tg}(\theta/2) \right)} \right)^{1/3} \quad (8)$$

Таким чином, рівняння (2) набуває вигляду:

$$\frac{1}{\sin \alpha^*} = \frac{g}{\sigma} \left(\frac{\pi \rho}{6} \right)^{1/3} \frac{\left(\operatorname{tg}^3(\theta/2) + 3\operatorname{tg}(\theta/2) \right)^{1/3}}{2(1 + \cos \theta)} m^{2/3} \quad (9)$$

Враховуючі, що за ізотермічних умов вимірювання значення поверхневого натягу та густини рідини є постійними, рівняння (9) можна представити:

$$\frac{1}{\sin \alpha^*} = C_1 C_2 m^{2/3} \quad (10)$$

де C_1 – константа, що залежить від фізичних властивостей рідини:

$$C_1 = \frac{g}{\sigma} \left(\frac{\pi \rho}{6} \right)^{1/3} \quad (11)$$

а константа C_2 залежить тільки від рівноважного кута змочування:

$$C_2 = \frac{\left(\operatorname{tg}^3(\theta/2) + 3\operatorname{tg}(\theta/2) \right)^{1/3}}{2(1 + \cos \theta)} \quad (12)$$

Таким чином, в рамках зроблених припущень між кутом скокування та масою краплі повинна спостерігатися прямолінійна залежність в координатах $1/\sin \alpha^*$ від $m^{2/3}$, а з тангенсу кута нахилу можна визначити значення θ .

II. Експериментальна частина

Як зразки використовували гідрофобні покриття двох типів з близькими значеннями поверхневих

властивостей: 1) покриття хімічно чистого парафіну фракції C_{20} - C_{30} , яке було одержане нанесенням 10 %-го розчину в *o*-ксилолі; 2) покриття на основі стирол-акрилатного латексу Acronal 290D та воскової добавки Aquaseg 539 (BASF, Німеччина) спливаючої дії, яка використовується для гідрофобізації поверхні фасадних лакофарбових покриттів. Як рідину використовували дистильовану воду. Експерименті здійснювали за температури 20 ± 1 °С, для якої розрахункове значення константи C_1 дорівнює $1092,4 \text{ кг}^{3/2}$.

Спочатку за профілем крапель води різної маси були визначені контактні кути за рівнянням (6) та їх середні значення, які дорівнювали 98 ± 6 ° та 103 ± 4 ° для парафінового та латексного покриття, відповідно. Ці значення добре співпадають з літературними даними з урахуванням ефектів натікання-відтікання ($\theta = 100 \div 110$ ° [4]).

Для апробації рівняння (12) використовували саморобну установку, в якій за допомогою мікрогвинта зі швидкістю приблизно 5°/хв. змінювався кут нахилу зразка від 0° до 90°. Краплі води різної маси наносили мікрошприцом із візуальним оцінюванням початку скокування краплі. Результати вимірювань представлені на рис. 2.

Як свідчать наведені на рис. 2 дані, всі експериментальні значення суттєво перевищують залежності, які передбачаються моделлю Френкеля (лінії 1 та 1'). Це може бути пов'язане тільки з неточністю теоретичної моделі. Для з'ясування цього ефекту теоретична робота Френкеля [9] була ретельно переглянута щодо значення коефіцієнта "2" у початковому рівнянні (2). Цей коефіцієнт був уведений Френкелем з урахуванням максимальної адгезії краплі, яка за умови повної реалізації взаємодії з твердою поверхнею повинна не стікати, а розтікатися по поверхні (умова повного змочування). Саме це припущення відповідає у рамках рівняння Дюпре-Юнга максимальній роботі адгезії $W_a = 2\sigma$ за $\theta = 0$ °, або умові $(\cos \theta_{\min} - \cos \theta_{\max}) = 2$, якщо відтікання та натікання здійснюється для кутів 0° та 180°, відповідно рівнянню (4). Але у випадку скокування реальних крапель, цей коефіцієнт повинен бути менше 2, урахування цього зменшення можна здійснити простим введенням додаткового множника $(1 + \cos \theta)$ замість коефіцієнта 2. Тому, кінцеве рівняння залежності кута скокування від маси краплі буде мати вигляд:

$$\frac{1}{\sin \alpha^*} = \left[\frac{\pi \rho}{6} \right]^{1/3} \frac{g}{\sigma} \frac{\left(\operatorname{tg}^3(\theta/2) + 3\operatorname{tg}(\theta/2) \right)^{1/3}}{(1 + \cos \theta)^2} m^{2/3} \quad (13)$$

Введення цієї поправки суттєво наближає положення теоретичних залежностей до експериментальних значень (лінії 2 та 2' на рис. 2).

III. Моделювання

Не зважаючи на досить складний вид

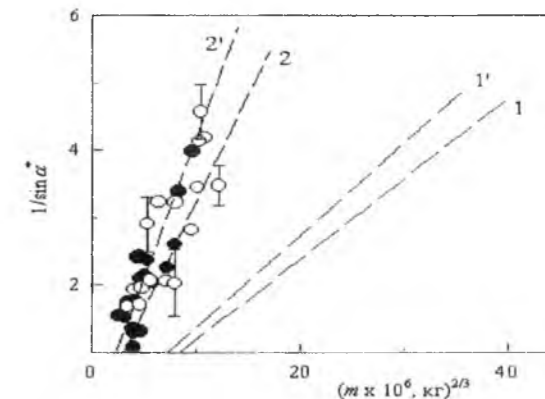


Рис. 2. Залежності в координатах рівняння (9) (1, 1') та (13) (2, 2') для рівноважних кутів змочування 105° (1, 1') та 110° (2, 2'). Темними та світлими символами показані експериментальні значення для парафінового та латексного покриття.

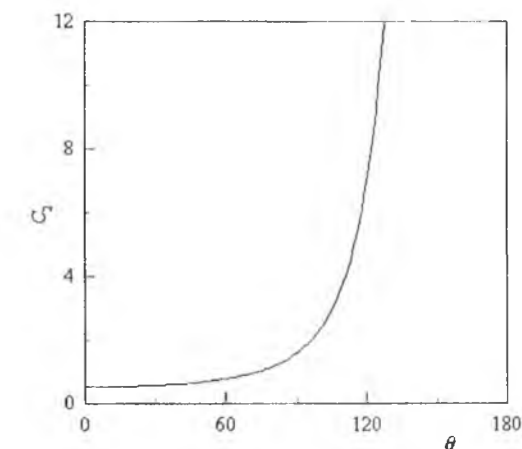


Рис. 3. Залежність константи C_2 від крайового кута змочування.

тригонометричної функції, якою описується залежність константи C_2 від крайового кута змочування, ця залежність легко моделюється чисельно та демонструє монотонне зростання з підвищенням θ (рис. 3).

За допомогою цієї залежності можливе рішення зворотної задачі визначення θ за значеннями кутових коефіцієнтів залежності в координатах рівняння (13) з урахуванням фізичних характеристик рідин та їхніх температурних залежностей.

З точки зору моделювання процесів, які пов'язані з явищами крапельної або плівкової конденсації [3, 4], може бути корисним введення параметра $m(90)$, який відповідає критичному значенню маси краплі, що буде стікати з вертикальної поверхні ($\alpha^* = 90$ °). Залежність цього параметра від крайового кута наведена на рис. 4.

Аналіз цих даних свідчить, що починаючи з кутів 120° (тобто граничних значень для найбільш гідрофобних гладких поверхонь [4]), скокування з вертикальних поверхонь повинне здійснюватися за

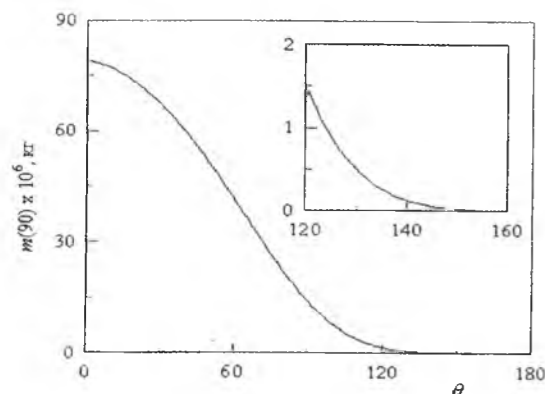


Рис. 4. Залежність $m(90)$ від крайового кута змочування води. На вставці показана залежність за високих значень θ .

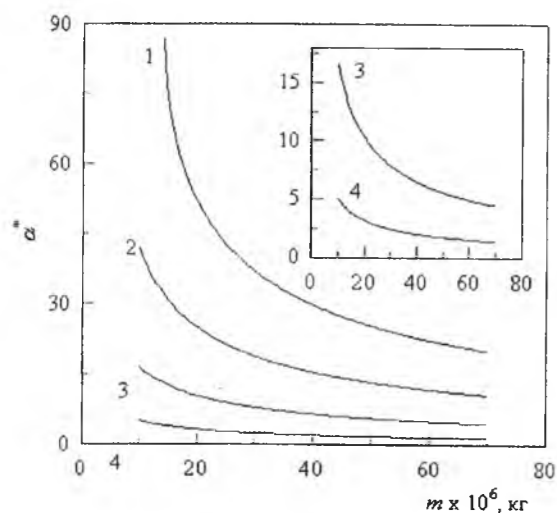


Рис. 5. Залежності кута скошування від маси крапель води за різних значень θ : 1 – 90°; 2 – 105°; 3 – 120°; 4 – 135°. На вставці показані залежності найбільш гідрофобних поверхонь.

дуже малих розмірів краплі. Цей ефект також пояснюється представленням результатів у формі залежностей, які використовують у сучасній експериментальній практиці вимірювання кутів скошування в залежності від маси або об'єму крапель

(рис. 5) [4, 5, 12].

Закордоном подібні експерименти з дуже високою точністю здійснюються за допомогою автоматичних реєстраторів моменту початку скошування крапель фіксованого об'єму, які відповідають експериментальному інтервалу від 5×10^{-6} до 70×10^{-6} кг. Порівняння наведених на рис. 5 залежностей свідчить, що вони, по-перше, якісно відповідають експериментальним залежностям α^* від m або V [4, 5, 12]. По-друге, трансформація цих даних у форму залежностей рівняння (13) ($1/\sin \alpha^*$ від $m^{2/3}$) характеризується дуже якісним спрямленням, що дозволяє розрахувати кутовий коефіцієнт та визначити θ , як єдиний параметр, що потребує визначення. По-третє, розрахункові залежності для найбільш гідрофобних поверхонь (показано на вставці рис. 5) передбачають дуже низькі значення кутів скошування навіть для найменших крапель, які використовуються в подібних експериментах, встановлюючи необхідність дуже високої точності вимірювальної техніки.

Висновки

Запропоновано математичний опис задачі Френкеля щодо скошування крапель з похилої поверхні твердого тіла. Показано, що в рамках зроблених припущень ця задача може бути представлена у формі спрямлення зворотного синуса кута скошування від маси краплі в ступені $2/3$, тангенс кута якої за ізотермічних умов залежить тільки від кута змочування. Можна очікувати, що потенційні відхилення від запропонованого рівняння внаслідок невідповідності зробленим припущенням, нададуть додаткову інформацію щодо розуміння явища "супергідрофобності" для поверхонь складної морфології.

Касьяненко І.М. – аспірант кафедри технології полімерних композиційних матеріалів та покриттів;
Крамаренко В.Ю. – доктор хімічних наук, доцент кафедри технології полімерних композиційних матеріалів та покриттів.

[12] E. Pierce, F.J. Carmona, A. Amirfazli, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 323(1-3), 73 (2008).

I.M. Kas'yanenko, V.Yu. Kramarenko

Relationship Between Contact Angle and Sliding Angle of Drop on Inclined Surface

National technical university – "Kharkiv state polytechnical institute" 21, Frunze Str., 61002, Kharkiv, Ukraine, e-mail: kram.cap@gmail.com

The Frenkel's task for relationship of equilibrium contact angle and sliding angle of drops on inclined surfaces has been considered. A linear dependency of inverse sinus of sliding angle and mass of the drop in power $2/3$ has been established. A tangent of this dependency could be presented as product of two constants, one of which is characterized by liquid physical coefficients and other is characterized by a trigonometric function of equilibrium contact angle. Capabilities of modeling drops behavior on inclined surfaces based on proposed approach have been shown.

Keywords: surface properties, contact angle, hydrophobicity.

- [1] Б.Д. Сумм, Ю.В. Горюнов, Физико-химические основы смачивания и растекания (Химия, Москва, 1976).
 [2] В.Л. Вакула, Л.М. Притыкин, Физическая химия адгезии полимеров (Химия, Москва, 1984).
 [3] S. Sepeur, N. Laryea, S. Goedicke, F. Gross, Nanotechnology. Technical basics and applications (Vinsentz Network, Hannover, 2008).
 [4] Л.Б. Бойнович, А.М. Емельяненко, Успехи химии 77(7), 619 (2008).
 [5] M. Miwa, A. Nakajima, A. Fujishima, K. Hashimoto, T. Watanabe, Langmuir 16(14), 5754 (2000).
 [6] M. Kiuru, E. Alakoski, Materials letters 58(16), 2213 (2004).
 [7] T. Baldacchini, J.E. Carey, M. Zhou, E. Mazur, Langmuir 22(11), 4917 (2006).
 [8] L. Gao, T.J. McCarthy, J. Am. Chem. Soc. 128(28), 9053 (2006).
 [9] Я.И. Френкель, ЖЭТФ 18(7), 659 (1948).
 [10] А.Б. Арон, Я.И. Френкель, ЖЭТФ 19(9), 807 (1949).
 [11] D.A. Olsen, P.A. Joyner, M.D. Olson, J. Phys. Chem. 66(5), 883 (1962).

Лоп'янку Михайлу Антоновичу

кандидату фізико-математичних наук, магістру економічних та юридичних наук, доценту кафедри фізики і хімії твердого тіла ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника», постійному члену організаційного комітету Міжнародних конференцій з фізики і технології тонких плівок та наносистем



55

Вельмишановний Михайло Антонович!

Щиро вітаємо Вас, знаного науковця, громадського діяча, талановитого педагога, багатогранного фахівця, прекрасну і чуйну людину із 55-річчям від дня народження!

Впевнені, що Вас, великого оптиміста і творця, ждуть ще значні досягнення. Зичимо Вам, Михайле Антоновичу, плідної праці на благо нашої рідної України!

Редакційна колегія.

Лоп'янку Михайло Антонович

Народився 16 жовтня 1959 р. у м. Калуш Івано-Франківської (Станіславської) області. 1967 року став першокласником Калуської СШ №1, яку на відмінно закінчив у 1977 р. Одночасно навчався у заочній фізико-математичній школі при Київському державному університеті ім. Т.Г. Шевченка.

Життєві вподобання: з п'яти років грає у шашки, з шести – у шахи, з тринадцяти – грає на гітарі та пише пісні, яких у доробку понад 50.

1977 року вступив на фізичний факультет Львівського державного університету ім. І.Я. Франка, який, спеціалізуючись на кафедрі теоретичної фізики, закінчив у 1982 р., отримавши кваліфікацію – фізик; викладач фізики. Паралельно з 1979 р. до 1981 р. навчався на факультеті громадських професій цього ж університету.

Після закінчення університету і до цього часу працює в ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника» (у минулому – Івано-Франківському педагогічному інституті) на посадах: 1982-1985 рр. – лаборант, старший лаборант, старший інженер, молодший науковий співробітник науково-дослідного сектору; 1985-1992 рр. – старший науковий співробітник науково-дослідного сектору, асистент кафедри математики; паралельно, з (1986-1988 рр.) заочно навчався і закінчив аспірантуру у ЛДУ; 1992-2001 рр. – старший науковий співробітник; 2001-2004 рр. – доцент кафедри фізики твердого тіла; 2004-2007 рр. – докторант очної цільової докторантури, а з 2007 р. і до цього часу – доцент кафедри фізики і хімії твердого тіла.

2000 року за наполегливого керівництва проф. Дмитра Фреїка захистив кандидатську дисертацію зі спеціальності „Фізика і хімія поверхні”, отримавши науковий ступінь кандидата фізико-математичних наук, дисертація "Оптимізація технології і моделювання фізичних процесів у тонких плівках $A^{IV}B^{VI}$ та структурах на їх основі". У відповідності з Рішенням Атестаційної колегії Міністерства освіти і науки України 28 квітня 2004 р. присвоєно вчене звання доцента.

20 січня 2005 р. на обласних установчих зборах обраний членом президії Івано-Франківського обласного осередку Громадської Ради освітян і науковців України (ГРОНУ) та делегатом I-го установчого з'їзду ГРОНУ. 28 січня 2005 р. на з'їзді обраний членом центральної лічильної комісії ГРОНУ.

1 вересня 2005 року став студентом II-го курсу економічного факультету Прикарпатського національного університету ім. Василя Стефаника зі спеціальності – „Фінанси”, магістратуру якого закінчив у 2009 р., а також, успішно здобув вищу юридичну освіту. 1 жовтня 2005 р. призначений помічником-консультантом народного депутата України А. Грязева.

Наукові інтереси Михайла Антоновича пов'язані, у першу чергу, із розробкою методів математичного планування і оптимізації багатofакторного експерименту стосовно технології напівпровідникових сполук $A^{IV}B^{VI}$ та $A^{IV}B^{VI}$. У цьому напрямку визначені умови формування тонких плівок наноструктур із наперед заданою топологією та фізичними властивостями, які необхідні для формування активних елементів мікро- та наноелектроніки. Під його керівництвом успішно захищено два дисертаційних дослідження на здобуття наукового звання кандидата фізико-математичних наук. Він успішно здійснює керівництво науковими роботами магістрів та аспірантів. Був учасником республіканських, всесоюзних та міжнародних наукових конференцій з фізики і технології тонких плівок, автор ряду навчальних посібників, оглядових і оригінальних статей із досліджувальних проблем, загалом є автором біля 100 наукових публікацій.

Михайло Лоп'янку – багатогранна і широко освічена людина із великими потенційними можливостями, політичний та громадський діяч, талановитий педагог. Великих Вам здобутків у житті Михайле Антоновичу!

*Нехай Вам завжди усміхається доля,
Несуть тільки радість з собою роки.
Хай щастя й здоров'я не зрадять ніколи,
Хай збудуться мрії, бажання й думки.*

Друзі, колеги.

Інформація для авторів

В журналі “Фізика і хімія твердого тіла” друкуються статті, які містять відомості про наукові дослідження та технічні розробки у напрямках:

- кристалохімія і термодинаміка твердого тіла;
- фізика, хімія і технологія кристалів та тонких плівок;
- фізика і хімія поверхні;
- наноструктури і нанотехнології;
- фазові діаграми рівноваги;
- гетерогенні системи та міжфазні взаємодії;
- композитні та конструкційні матеріали;
- інформаційні та електронні технології;
- фізика і техніка НВЧ.

Журнал “Фізика і хімія твердого тіла” визнаний Рішенням ВАК України фаховим виданням із фізико-математичних, хімічних та технічних наук.

Журнал “Фізика і хімія твердого тіла” видається один раз на квартал зі статтями українською або англійською мовами.

Рукопис подається автором українською чи англійською мовами у двох примірниках. До рукопису додається диск з текстовим файлом і малюнками. Електронна копія матеріалу може бути надіслана до редакції електронною поштою.

Загальний обсяг статті, включаючи рисунки, таблиці, не повинен перевищувати 8 сторінок, укладених згідно вимог журналу; обсяг оглядових статей – до 25 стор.

Електронна копія статті повинна задовольняти наступним вимогам:

1. Електронна копія матеріалу надсилається одночасно з твердою копією тексту та малюнків.
2. Текст статті приймається у форматі MS Word (*.rtf, *.doc)
3. Малюнки приймаються у форматах: TIFF, GIF, BMP, JPEG, CDR, MathCad, Microcal Origin (*.orj). Малюнки, виконані пакетами математичної та статистичної обробки, повинні бути конвертовані у вищевказані графічні формати.

Статті надсилаються за адресою:

Редакція журналу “Фізика і хімія твердого тіла”

Фізико-хімічний інститут

Прикарпатський національний

університет ім. Василя Стефаника

вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76000, Україна

E-mail: fcss@pu.if.ua, freik@pu.if.ua

Факс: (03422)3-15-74 тел.: (0342)59-60-82, 50-37-52

Статті повинні бути виконані згідно наступних правил:

На першій сторінці слід вказати:

1. Коди PACS або УДК.
2. Ініціали та прізвище (а) автора (ів).
3. Назва статті.
4. Установа, де виконано роботу (повна поштова адреса, номер телефону, адреса електронної пошти). Якщо колектив авторів включає співробітників різних установ, то слід вказати місце роботи кожного автора.

Анотація: об’єм – до 200 слів; пишеться українською і англійською мовами. Перед текстом резюме відповідною мовою вказуються: прізвища та ініціали всіх авторів, назва статті, адреса організації (для кожного з авторів).

Основні критерії якості анотації англійською мовою до україномовних статей

Анотації повинні бути:

1. Інформативними (не містити загальних слів).
2. Оригінальними (не бути калькою україномовної анотації).
3. Змістовними (відображати основний зміст статті і результати досліджень).

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 давати визначення величин, що з’являються в тексті вперше.

Таблиці: повинні бути виконані на окремих сторінках у табличних редакторах. Використання символів псевдографіки для оформлення таблиць не дозволяється.

Рисунки: шириною до 8 см або до 16 см кожен подаються на окремому аркуші. На зворотній стороні вказати номер рисунка, прізвище першого автора та підпис до рисунка (скорочено). Товщина осі на графіках повинна складати 0,5 pt, товщина кривої – 1,0 pt. Рисунки повинні бути якісні, розміри підписів до осей та шкали – 10 pt при вказаних вище розмірах рисунка.

Підписи до малюнків і таблиць: друкуються у рукописі після літературних посилань на окремому аркуші через два інтервали 10 кеглем.

Ілюстрації: приймаються до друку тільки високоякісні. Підписи і символи повинні бути вдруковані. Не приймаються до друку негативи, слайди.

Фотографії: повинні надаватися у вигляді оригінальних відбитків.

Посилання на літературу: повинні нумеруватись послідовно у порядку їх появи в тексті статті.

Для посилань використовуються наступні формати:

Книги: Автор(и) (ініціали, потім прізвища), Назва книги (Видавництво, місто, рік видання).

Приклад:

[1]. И.М. Цидилковский, Электроны и дырки в полупроводниках (Наука, Москва, 1972).

Журнали: Автор(и) (ініціали, потім прізвища), Назва журналу (використовуються аббревіатури тільки для відомих журналів), номер тому (номер випуску в дужках), номер початкової сторінки (рік видання в дужках).

Приклад:

[2]. N. Blutzer, A.S. Jensen, Opt. Eng. 26(3), 241 (1987).

Матеріали конференцій: Автор(и) (ініціали, потім прізвища), Назва конференції (видавництво, місто, рік), номер сторінки.

Приклад:

[3]. O. Sokolov, XIV International Conference on Physics and Technology of Thin Films and Nanostructures (Vyshha shkola, Lviv, 2013), p. 120.

Література повинна подаватись на мові оригіналу та транслітеровано латиницею окремим файлом!!!

До рукопису додаються:

1. **Угода про передачу авторських прав.**
2. **Рекомендація** до друку одного з членів редакційної колегії журналу або перелік можливих рецензентів з їхньою адресою.
3. **Експертний висновок:** висновок експертної комісії про можливість відкритої публікації даної роботи (для авторів з України і країн СНД). За відсутністю експертного висновку всю відповідальність за подану інформацію несуть автори.
4. **Відомості про авторів:** прізвище, ім’я, по-батькові, науковий ступінь, вчене звання, посада, повна поштова та електронна адреси кожного з авторів. Слід вказати адрес для листування.

Information for authors**The articles are published in this journal over the following fields:**

- Crystallochemistry and thermodynamics of Solid State;
- Physics, chemistry and technology of crystals and thin films;
- Physics and chemistry of surface;
- Nanostructures and nanotechnologies;
- The phase diagrams of equilibrium;
- Heterogenous systems and line-to-line interplays;
- Composite and structural materials;
- Information and electronic technologies;
- Physics and technics of Super High Frequency.

Journal "Physics and Chemistry of Solid State" is include to the list of High Attestation Commission of Ukraine at the physics-mathematics, chemical, and technical branches of science.

Articles would be published in Ukrainian or English and supplemented with a text file and figures on a diskette. An electronic copy may be submitted by E-mail.

All articles do not exceed 8 pages, including figures. The review articles should be no more 25 page, which form to these requests.

The rules for submission of electronic copies are as follows:

1. An electronic copy should be submitted on a diskette or by email simultaneously with sending a hard copy of the manuscript.
2. Acceptable text formats: MS Word (rtf, doc).
3. Acceptable graphic formats for figures: TIFF, GIF, BMP, JPEG, CDR, MathCad, Microcal Origin (*.opj). Figures created using software for mathematical and statistical calculations would be converted into one of these formats.

Address of Edition:

Journal "*Physics and Chemistry of Solid State*"
Physics-Chemical Institute
at the Vasyl Stefanyk National Precarpathian University,
57, Shevchenko Str.,
Ivano-Frankivsk, 76000,
Ukraine
Email: fcss@pu.if.ua, freik@pu.if.ua
Fax: +38 (03422) 3-15-74
Tel.: (0342) 59-60-82, 50-37-52

Authours 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 2015 рік!

Ф. СП-1

Державний комітет зв'язку та інформатизації України

АБОНЕМЕНТ

На _____
журнал

22938

„Фізика і хімія твердого тіла”

(індекс видання)

(найменування видання)

Кількість
комплектів

На 200 _____ рік по місяцях											
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12

Куди:

(поштовий індекс)

(адреса)

Кому:

(прізвище, ініціали)

ПВ	місце	літер
----	-------	-------

ДОСТАВНА КАРТКА - ДОРУЧЕННЯ

На _____
журнал

22938

„Фізика і хімія твердого тіла”

(індекс видання)

(найменування видання)

Вартість

передплати _____ грн. коп.

переадресування _____ грн. коп.

Кількість
комплектів

На 200 _____ рік по місяцях											
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12

Куди:

поштовий
індекс _____

код вулиці _____

буд. _____

корп. _____

кв. _____

місто/село _____

область _____

район _____

вулиця _____

прізвище, ініціали

Всеукраїнський науковий журнал
ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА

Ukrainian Scientific Journal
PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE

Том 15, № 4
Volume 15, № 4

Відповідальні за випуск:

фізико-математичні науки:
доктор фізико-математичних наук, професор **Рувінський М.А.**
хімічні науки:
доктор хімічних наук, професор **Томашик В.М.**
технічні науки:
доктор технічних наук, професор **Ащеулов А.А.**

Перевірте правильність оформлення передплати!

На абонементі повинен бути проставлений відтиск касового апарата.
При оформленні передплати (переадресування) без касового апарата на абонементі проставляється відтиск календарного штампа відділення зв'язку. У цьому разі передплатнику видається абонемент з квитанцією про оплату вартості передплати (переадресування).

Передплатник із сплачених ним коштів за передплату доручає Розповсюджувачу сплатити Видавцю суму в розмірі видавничої вартості передплаченого видання на умовах і в строки, визначені Розповсюджувачем.

Редактор
Комп'ютерна верстка

Соколов О.Л., Юрчишин Л.Д.
Юрчишин Л.Д., Соколов О.Л.

/підпис передплатника (фізичної особи або керівника юридичної установи, завірений печаткою)/

Підписано до друку 12.12.2014 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: vdvcit@pu.if.ua