

Міністерство освіти і науки України  
ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»  
Фізико-хімічний інститут  
Навчально-дослідний центр напівпровідникового матеріалознавства

Ministry of Education and Science of Ukraine  
Vasyl Stefanyk Precarpathian National University  
Physical-Chemical Institute  
Research & Education Center of Semiconductor Material Science

ISSN 1729-4428

## ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА

## PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE

№ 2  
2017  
Том 18  
Vol. 18

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

Рекомендовано до друку Вченою радою ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»

Свідоцтво про державну реєстрацію  
КВ № 3816 від 30.11.1999

Certificate of State Registration  
KB No. 3816 from 30.11.1999

Передплатний індекс: 22938

Subscription index: 22938

© ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника», 2017  
Фізико-хімічний інститут, 2017

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

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

E-mail: [fcss@pu.if.ua](mailto:fcss@pu.if.ua)

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

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

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

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

E-mail: [fcss@pu.if.ua](mailto:fcss@pu.if.ua)

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

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

Науковий журнал  
“Фізика і хімія твердого тіла”

---

---

РЕДАКЦІЙНА КОЛЕГІЯ

ГОЛОВНИЙ РЕДАКТОР

Прокопів В.В. (к.ф.-м.н., Івано-Франківськ, Україна)

РЕДАКТОРИ

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

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

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

ЧЛЕНИ РЕДАКЦІЙНОЇ КОЛЕГІЇ

Ащеулов А.А. (д.т.н., Чернівці), Бойчук В.І. (д.ф.-м.н., Дрогобич), Борисова А.Л. (д.т.н., Київ), Будзуляк І.М. (д.ф.-м.н., Івано-Франківськ), Галушак М.О. (д.ф.-м.н., Івано-Франківськ), Гасюк І.М. (д.ф.-м.н., Івано-Франківськ), Гладишевський Р.Е. (д.х.н., Львів), Горічок І.В. (к.х.н., Івано-Франківськ), Готра З.Ю. (д.т.н., Львів), Гуцуляк Б.М. (д.х.н., Івано-Франківськ), Дмитрук М.Л. (д.ф.-м.н., Київ), Зінченко В.Ф. (д.х.н., Одеса), Кіндрачук М.В. (д.т.н., Київ), Когут І.Т. (д.т.н., Івано-Франківськ), Корбутяк Д.В. (д.ф.-м.н., Київ), Крючин А.А. (член-кор. НАНУ, Київ), Лакомський В.Й. (член-кор. НАНУ, Київ), Миронюк І.Ф. (д.х.н., Івано-Франківськ), Неділько С.А. (д.х.н., Київ), Никируй Л.І. (к.ф.-м.н., Івано-Франківськ), Новосядлий С.П. (д.т.н., Івано-Франківськ), Панчук О.Е. (д.х.н., Чернівці), Переш Є.Ю. (д.х.н., Ужгород), Проценко І.Ю. (д.ф.-м.н., Суми), Ромака В.А. (д.т.н., к.ф.-м.н., Львів), Салій Я.П. (д.ф.-м.н., Івано-Франківськ), Сизов Ф.Ф. (член-кор. НАНУ, Київ), Сіренко Г.О. (д.т.н., Івано-Франківськ), Томашик В.М. (д.х.н., Київ), Стасюк З.В. (д.ф.-м.н., Львів), Фодчук І.М. (д.ф.-м.н., Чернівці), Фочук П.М. (д.х.н., Чернівці), Чуйко Г.П. (д.ф.-м.н., Херсон), Шийчук О.В. (д.х.н., Івано-Франківськ), Штеменко О.В. (д.х.н., Дніпропетровськ)

ЧЛЕНИ МІЖНАРОДНОЇ РЕДАКЦІЙНОЇ КОЛЕГІЇ

Анатичук Л. (Україна), Ахіска Р. (Туреччина), Беляєв О. (Україна), Бродин М. (Україна), Булавін Л. (Україна), Гранде Д. (Франція), Грігоніс А. (Литва), Гуревич Ю. (Мексика), Жуковські П. (Польща), Зломанов В. (Росія), Калінкін І. (Росія), Кікінеші О. (Угорщина), Коваленко О. (Україна), Литовченко В.Г. (Україна), Мазуренко Є. (Україна), Малашкевич Г. (Білорусь), Матолін В. (Чехія), Мігтова І. (Росія), Мовчан Б. (Україна), Находкін М. (Україна), Стріха М. (Україна), Харченко М. (Україна)

ВІДПОВІДАЛЬНИЙ СЕКРЕТАР

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

ТЕХНІЧНИЙ РЕДАКТОР

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

**Vasyl Stefanyk Precarpathian National University**  
**Physical-Chemical Institute**  
**Research & Education Center of Semiconductor Material Science**

---

**Scientific Journal**  
**“Physics and Chemistry of Solid State”**

---

---

**EDITORIAL BOARD**

**EDITOR-IN-CHIEF**

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

**EDITORS**

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

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

**Zagorodnyuk A.** (Dr.Phys.Math.Sci., Ivano-Frankivsk, Ukraine)

**EDITORIAL BOARD MEMBERS**

**Ascheulov A.** (Dr.Techn.Sci., Chernivtsy), **Boychuk V.** (Dr.Phys.Math.Sci., Drogobych), **Budzulyak I.** (Dr.Phys.Math.Sci., Ivano-Frankivsk), **Borisova A.** (Dr.Techn.Sci., Kyiv), **Chuyko G.** (Dr.Phys.Math.Sci., Kherson), **Dmytruk M.** (Dr.Phys.Math.Sci., Kyiv), **Fodchuk I.** (Dr.Phys.Math.Sci., Chernivtsi), **Fochuk P.** (Dr.Chem.Sci., Chernivtsi), **Galuschak M.** (Dr.Phys.Math.Sci., Ivano-Frankivsk), **Gasyuk I.** (Dr.Phys.Math.Sci., Ivano-Frankivsk), **Gladyshevskii R.** (Dr.Chem.Sci., Lviv), **Gotra Z.** (Dr.Techn.Sci., Lviv), **Gorichok I.** (Cand.Chem.Sci., Ivano-Frankivsk), **Gutsulyak B.** (Dr.Chem.Sci., Ivano-Frankivsk), **Kindrachuk M.** (Dr.Techn.Sci., Kyiv), **Kogut I.** (Dr.Techn.Sci., Ivano-Frankivsk), **Korbutyak D.** (Dr.Phys.Math.Sci., Kyiv), **Kryuchyn A.** (Corr.-Member NASU, Kyiv), **Lakomsky V.** (Corr.-Member NASU, Kyiv), **Myronyuk I.** (Dr.Chem.Sci., Ivano-Frankivsk), **Nedilko S.** (Dr.Chem.Sci., Kyiv), **Novosyadlyy S.** (Dr.Techn.Sci., Ivano-Frankivsk), **Nykyruy L.** (Cand.Phys.Math.Sci., Ivano-Frankivsk), **Panchuk O.** (Dr.Chem.Sci., Chernivtsi), **Peresh E.** (Dr.Chem.Sci., Uzhgorod), **Protsenko I.** (Dr.Phys.Math.Sci., Sumy), **Romaka V.** (Dr.Techn.Sci., Cand.Phys.-Math.Sci., Lviv), **Saliy Ya.** (Dr.Phys.Math.Sci., Ivano-Frankivsk), **Schtemenko O.** (Dr.Chem.Sci., Dnipropetrovsk), **Shyichuk O.** (Dr.Chem.Sci., Ivano-Frankivsk), **Sirenko G.** (Dr.Techn.Sci., Ivano-Frankivsk), **Stasyuk Z.** (Dr.Phys.Math.Sci., Lviv), **Syzov F.** (Corr.-Member NASU, Kyiv), **Tomashyk V.** (Dr.Chem.Sci., Kyiv), **Zinchenko V.** (Dr.Chem.Sci., Odessa)

**INTERNATIONAL EDITORIAL BOARD MEMBERS**

**Akhiska R.** (Turkey), **Anatychuk L.** (Ukraine), **Belyaev O.** (Ukraine), **Brodyn M.** (Ukraine), **Bulavin L.** (Ukraine), **Grande D.** (France), **Grigonis A.** (Lithuania), **Gurevich Yu.** (Mexico), **Kalinkin I.** (Russia), **Kharchenko M.** (Ukraine), **Kikineshi O.** (Hungary), **Kovalenko O.** (Ukraine), **Litovchenko V.** (Ukraine), **Malashkevich G.** (Belarus), **Matolin V.** (Czech Republic), **Mazurenko E.** (Ukraine), **Mittova I.** (Russia), **Movchan B.** (Ukraine), **Nakhodkin M.** (Ukraine), **Strikha M.** (Ukraine), **Zlomanov V.** (Russia), **Zukowski P.** (Poland)

**EXECUTIVE SECRETAR**

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

**TECHNICAL EDITOR**

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

Зміст

Фізико-математичні науки

<b>Коефіцієнт міжзонного поглинання світла надграткою квантових точок InAs/Ga<sub>x</sub>In<sub>1-x</sub>As при низьких температурах</b>	<b>151</b>
<i>В.І. Бойчук, І.В. Білинський, Р.І. Пазюк</i>	
<b>Кінетика диспергування при відпалі у вакуумі титанових наноплівоч, нанесених на неметалеві матеріали</b>	<b>158</b>
<i>Ю.В. Найдіч, І.І. Габ, Т.В. Стецюк, Б.Д. Костюк, Д.Б. Шахнін</i>	
<b>Квантові точки CdTe та їх біокон'югати із альбуміном крові людини для флуоресцентної візуалізації</b>	<b>166</b>
<i>І.Д. Столярчук, Р. Войнаровська-Новак, Я. Полім, Є. Шерегій, С. Новак, М. Ромерович-Місілак</i>	
<b>Вплив зовнішніх дій на механічні напруження і електронні параметри гетеросистем з C<sub>60</sub> фулеренами</b>	<b>173</b>
<i>Л.О. Матвеева, Є.Ф. Венгер, Р.В. Конакова, О.Ю. Колядіна, П.Л. Нелюба, В.В. Шинкаренко</i>	
<b>Дослідження структур ZnO:Al/SiO<sub>x</sub>/PorSi/p-Si/Al</b>	<b>180</b>
<i>В.В. Кідалов, А.Ф. Дяденчук, С.Л. Хрипко, О.С. Хрипко</i>	
<b>Зміна структури та електропровідних характеристик тонких плівок під час довготривалого старіння</b>	<b>184</b>
<i>Б.П. Яцишин, Н.І. Доманцевич</i>	
<b>Дослідження електронної структури напівпровідникового твердого розчину ZrNiSn<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub></b>	<b>187</b>
<i>Л.П. Ромака, Ю.В. Стадник, В.В.Ромака, В.Я. Крайовський, П.-Ф. Рогль, А.М. Горинь</i>	
<b>Магнітоопір ниткоподібних кристалів Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> за низьких температур</b>	<b>194</b>
<i>Н.С. Лях-Кагуї, А.О. Дружинін, І.П. Островський, Ю.М. Ховерко</i>	
<b>Трансформація структури при нагріванні та механізм термічного розширення евтектики Sn-Bi</b>	<b>198</b>
<i>І.І. Штаблавий, С.І. Мудрий, У.І. Людкевич</i>	
<b>Вплив умов експлуатації на структуру та фізичні властивості полімерних матеріалів</b>	<b>206</b>
<i>Н. І. Доманцевич, О. В. Шунькіна, П. Яцишин</i>	
<b>Термоелектричні властивості твердих розчинів PbSnAgTe</b>	<b>211</b>
<i>М.О.Галушак, І.В. Горічок, Т.О. Семко, С.І. Мудрий, С.В. Оптасюк, Р.О. Дзумедзей</i>	
<b>Синтез, електричні та магнітні властивості композитів йодид міді/магнетит-поліхлортрифторетилен</b>	<b>215</b>
<i>Р.В. Мазуренко, М.В. Абрамов, Г.М. Гуня, С.М. Махно, П.П. Горбик</i>	
<b>Структурутворення та корозійні властивості квазікристалічних сплавів Al-Ni-Fe</b>	<b>222</b>
<i>О.В. Сухова, В.А. Полонський, К.В. Устінова</i>	
<b>Дослідження впливу режимів електронно-променевої безтигельної зонної плавки металургійного кремнію на рафінування та структурутворення зливоків</b>	<b>228</b>
<i>О.Р. Гохман, Ю.А. Асніс, Н.В. Піскун, І.І. Статкевич, О.А. Великоіваненко, Г.Ф. Розинка, О.С. Міленін, В.М. Бабич</i>	
<b>Вплив гідростатичного тиску на релаксацію квазіодновимірною сегнетоелектрика GPr</b>	<b>236</b>
<i>І.Р. Зачек, Р.Р. Левицький, А.С. Вдович</i>	

<b>Динаміка тришарової циліндричної оболонки еліптичного перерізу з поздовжньо-поперечним ребристим дискретним наповнювачем</b>	<b>243</b>
<i>A.B. Павлюк</i>	

#### Хімічні науки

<b>Методи термохімічної та механічної активації наповнювачів полімерних композитних матеріалів</b>	<b>249</b>
<i>Г.О. Сіренко, Л.М. Солтис, І.В. Сулима, М.І. Мартинюк</i>	

#### Технічні науки

<b>Дисипативні структури, що супроводжують руйнування й необоротне деформування ґрунту і масиву гірських порід</b>	<b>252</b>
<i>Л.М. Захарова</i>	

#### Персоналії

<b>Беляєву Олександрю Євгеновичу – 70 років від дня народження</b>	<b>259</b>
--	------------

<b>Інформація для авторів</b>	<b>262</b>
-------------------------------	------------

### Physics and Chemistry of Solid State 2017. – V. 18. – N 2

#### Content

#### Physical-Mathematical Sciences

<b>Coefficient of Interband Light Absorption by InAs/Ga<sub>x</sub>In<sub>1-x</sub>As Quantum Dot Superlattice at Low Temperatures</b>	<b>151</b>
<i>V.I. Boichuk, I.V. Bilynskyi, R.I. Pazyuk</i>	
<b>Kinetics of Fragmentation During Annealing in Vacuum of Titanium Nanofilms Deposited Onto Non-Metallic Materials</b>	<b>158</b>
<i>Yu.V. Naydich, I.I. Gab, T.V. Stetsyuk, B.D. Kostyuk, D.B. Shakhnin</i>	
<b>CdTe Quantum Dots and Their Bioconjugate with Human Serum Albumin for Fluorescence Imaging</b>	<b>166</b>
<i>I.D. Stolyarchuk, R. Wojnarowska-Nowak, J. Polit, E. Sheregii, S. Nowak, M. Romerowicz-Misielak</i>	
<b>Effect of Microwave Radiation on the Band Structure and Electronic Parameters of the Heterosystems with Fullerenes</b>	<b>173</b>
<i>L.A. Matveeva, E.F. Venger, R.V. Konakova, E.Yu. Kolyadina, P.L. Neluba, V.V. Shynkarenko</i>	
<b>Investigation the Structures ZnO:Al/SiO<sub>x</sub>/PorSi/p-Si/Al</b>	<b>180</b>
<i>V.V. Kidalov, A.F. Dyadenchuk, S.L. Khrypko, O.S. Khrypko</i>	
<b>The Changes of Structure and Electrical Properties of Thin Films During Long-Term Aging</b>	<b>184</b>
<i>B.P. Yatsyshyn, N.I. Domantsevych</i>	
<b>Investigation of Band Structure of ZrNiSn<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub> Semiconductor Solid Solution</b>	<b>187</b>
<i>L.P. Romaka, Yu.V. Stadnyk, V.V. Romaka, V.Ya. Krayovskyy, P.-F. Rogl, A.M. Horyn</i>	
<b>Magnetoresistance of Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> whiskers at low temperatures</b>	<b>194</b>
<i>N.S. Liakh-Kaguy, A.A. Druzhinin, I.P. Ostrovskii, Yu.N. Khoverko</i>	

<b>The Transformation of the Structure at Heating and Mechanism of Thermal Expansion of Sn-Bi Eutectic Alloy</b>	<b>198</b>
<i>I.I. Shtablavyi, S.I. Mudry, U.I. Liudkevych</i>	
<b>Influence of Operating Conditions on Structure and Physical Properties of Polymeric Materials</b>	<b>206</b>
<i>N.I. Domantsevych, O.V. Shunkina, B.P. Yatsyshyn</i>	
<b>Thermoelectric Properties of Solid Solutions PbSnAgTe</b>	<b>211</b>
<i>M.O. Haluschak, I.V. Horichok, T.O. Semko, S.I. Mydryi, S. Optasyuk, R.O. Dzumedzey</i>	
<b>Synthesis, Electrical and Magnetic Properties of Composites Copper Iodide/Magnetite-Polychlorotrifluoroethylene</b>	<b>215</b>
<i>R.V. Mazurenko, M.V. Abramov, S.M. Makhno, G.M. Gunya, P.P. Gorbik</i>	
<b>Structure Formation and Corrosion Behaviour of Quasicrystalline Al-Ni-Fe Alloys</b>	<b>222</b>
<i>O.V. Sukhova, V.A. Polonskyy, K.V. Ustinova</i>	
<b>Investigation of the Effect of the Electron-Beam Crucible Zone Melting of Metallurgical Silicon on Refining and Structure Formation of Ingots</b>	<b>228</b>
<i>O.R. Gokhman, Yu.A. Asnis, N.V. Piskun, O.A. Velykoivanenko, G.F. Rozyuka, A.S. Milenin, V.M. Babych</i>	
<b>Hydrostatic Pressure Effect on Relaxation of Quasi-One-Dimensional GPI Ferroelectric</b>	<b>236</b>
<i>I.R. Zachek, R.R. Levitskii, A.S. Vdovych</i>	
<b>Dynamics of Three-layer Cylindrical Shells Elliptical Cross-Section With a Longitudinal-Transverse Discrete Ribbed Filler</b>	<b>243</b>
<i>A.V. Pavliuk</i>	
<b>Chemical Sciences</b>	
<b>Methods of Thermochemical and Mechanical Activation of Fillers of Polymer Composite Materials</b>	<b>249</b>
<i>H.O. Sirenko, L.M. Soltys, I.V. Sulyma, M.I. Martynyuk</i>	
<b>Technical Sciences</b>	
<b>Dissipative Structures Following Damaging and Irreversible Deforming of the Ground and Rock Mass</b>	<b>252</b>
<i>L.M. Zakharova</i>	
<b>Personnel</b>	
<b>Oleksandr Belyaev - 70</b>	<b>259</b>
<b>Information for Authors</b>	<b>262</b>

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

## Коефіцієнт міжзонного поглинання світла надграткою квантових точок $\text{InAs}/\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$ при низьких температурах

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

У роботі розглянуто надграткову систему  $\text{InAs}/\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$  квантових точок малих розмірів (до 10 нм) кубічної форми. Для надграток різних вимірностей обчислено закони дисперсії для електронних та діркових підзон. Досліджено залежність коефіцієнта міжзонного поглинання від частоти світла, розмірів квантових точок та відстаней між ними. Показано, що вимірність надгратки впливає на форму смуг поглинання, збільшення відстані між квантовими точками спричиняє звуження піків поглинання для всіх трьох типів надгратки.

**Ключові слова:** квантова точка, надгратка, електронні стани, коефіцієнт поглинання.

*Стаття постуила до редакції 07.04.2017; прийнята до друку 05.06.2017.*

### Вступ

Надгратки на плоских квантових ямах вже достатньо добре досліджені і знайшли своє застосування у приладах оптоелектроніки [1, 2]. Зокрема, лазери на квантових ямах  $\text{InGaAs}/\text{GaAs}$  широко використовуються для волоконного зв'язку. Досить великі порогові струми, низька робоча температура і невисока температурна стабільність таких лазерів не завжди відповідають тим вимогам, що потрібні для високошвидкісних комунікаційних пристроїв. Прогрес у виготовленні багатощарових структур самоорганізованих квантових точок сполук  $\text{A}_3\text{B}_5$ , що досить однорідні за розмірами та за формою і характеризуються великою поверхневою густиною, привів до створення напівпровідникових лазерів на квантових точках. Такі лазери можуть генерувати випромінювання з актуальною довжиною хвилі  $\lambda = 1,3$  мкм з надзвичайно низькими пороговими струмами і великою вихідною потужністю. Надзвичайно важливими для високошвидкісної обробки сигналів є оптичні підсилювачі на основі квантово-точкових структур. Вони дозволяють проводити обробку сигналів зі швидкістю понад 40 Гбіт/с.

Для подальшого удосконалення оптоелектронних приладів необхідно проводити як експериментальні, так і теоретичні дослідження фізичних властивостей структур просторово впорядкованих квантових точок (КТ). Тому надгратки квантових точок привертають

велику увагу дослідників протягом останніх років. Автори роботи [3] розглянули надгратки кубічних квантових точок  $\text{GaAs}/\text{AlAs}$ , які широко застосовуються в інфрачервоних фотоприймачах. Використавши наближення обвідної функції в моделі Кроніга-Пенні, автори показали, що врахування інтегралів перекриття при зменшенні відстаней між КТ приводить до утворення тривимірних мінізон. Однак, автори обмежились лише розглядом енергетичного спектра цих електронних 3D-підзон, констатувавши, що він чутливіший до параметрів надгратки кубічних квантових точок (НККТ), ніж до форми самих КТ.

У роботі [4] методом приєднаних плоских хвиль виконано розрахунок електронної зонної структури у надгратці сферичних квантових точок (НСКТ) в наближенні ефективних мас. Досліджено, як впливають розміри КТ та відстані між ними на положення енергетичних зон та їх ширину.

Теоретичне обґрунтування електронної зонної структури над гратки  $\text{GaAs}/\text{AlAs}$  з рівномірно розподіленими тунельно-зв'язаними КТ проведено в [5, 6]. Отримано залежність енергії електрона від хвильового вектора. Досліджено також оптичні властивості НСКТ. Зокрема, обчислено матричний елемент та густину станів міжпідзонних переходів з основного в перші збуджені стани електрона НГ для різних радіусів КТ та відстаней між ними. Отримані обчислення дали змогу дослідити залежність коефіцієнта міжпідзонного поглинання гетеро систем  $\text{GaAs}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  з періодично розташованими

сферичними квантовими точками від частоти падаючого світла.

Дослідження оптичних властивостей систем невазємодіючих квантових точок [7, 8] показали, що надзвичайно важливим параметром є середній розмір квантових точок. Поряд з цим важливу роль відіграє також і їх форма. Очевидно, що для тунельно-зв'язаної системи квантових точок їх розмір, форма та відстань між точками будуть важливими параметрами. У запропонованій роботі розглянуто надграткову систему  $\text{InAs}/\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$  квантових точок малих розмірів (до 10 нм) кубічної форми. Для надграток різних вимірностей обчислено закони дисперсії для електронних та діркових підзон. Досліджено залежність коефіцієнта міжзонного поглинання від частоти світла, розмірів квантових точок та відстаней між ними.

### I. Постановка задачі

Дослідження спектрів поглинання є одним з важливих методів визначення фізичних характеристик гетеро систем з квантовими точками. Для їх визначення розглянемо систему просторово впорядкованих кубічних квантових точок однакового розміру, що знаходяться у матриці, як показано на рис.1, – надгратку кубічних квантових точок.

Якщо  $a_1 = a_2 = a_3$ , то НККТ будемо називати 3D-надграткою, коли ж  $a_3 = a_1 = a_2$  – 2D-надграткою, а для  $a_3 = a_1 = a_2$  – 1D-надграткою. Зрозуміло, що вектор трансляції над гратки:

$$\vec{n} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3,$$

де  $n_i$  ( $0, \pm 1, \pm 2, \dots$ ),  $\vec{a}_i$  ( $i = 1, 2, 3$ ) – основні вектори трансляції, які за напрямками збігаються з осями декартової системи координат.

Теоретичне дослідження наногетеросистеми широкозонних напівпровідників призводить до потреби розв'язання рівняння Шредінгера для електрона. Для розв'язання задачі можна скористатися методами: скінчених елементів [9], приєднаних плоских хвиль [10] чи псевдопотенціалу [11]. Розглянемо надгратку з напівпровідникових квантових точок малих розмірів (2 - 10 нм), для яких характерне значне розмірне квантування квазічастинок. Через те при визначенні енергій та

хвильових функцій не лише електронів, але й дірок (важких дірок) використаємо однозонне наближення та наближення ефективної маси.

Рівняння Шредінгера, що описує рух однієї зарядженої частинки (електрона чи дірки) в НККТ, можна записати в наступному вигляді:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2} \nabla \frac{1}{m(\vec{r})} \nabla + V(\vec{r}) \right] \Psi_v(\vec{r}) = E \Psi_v(\vec{r}) \quad (1)$$

$$\text{де } V(\vec{r}) = \begin{cases} 0, & \begin{cases} n_1 a_1 \leq x \leq n_1 a_1 + L \\ n_2 a_2 \leq y \leq n_2 a_2 + L \\ n_3 a_3 \leq z \leq n_3 a_3 + L \end{cases} \\ U_0, & \text{в іншій області простору,} \end{cases}$$

періодичний потенціал, який відповідає нескінченній послідовності кубічних квантових точок,  $m(\vec{r})$  – ефективна маса частинки.

Використавши для потенціальної енергії частинки наближення, запишемо потенціал  $V(\vec{r})$  у вигляді суми трьох незалежних періодичних функцій координат  $x, y$  і  $z$ :

$$V(\vec{r}) = V(x) + V(y) + V(z) \quad (2)$$

Такий вибір потенціалу дозволяє розділити рух зарядженої частинки по трьох осях координат. Тривимірне рівняння Шредінгера (1) в цьому випадку переписеться у вигляді трьох ідентичних одновимірних рівнянь. Тоді об'єднана хвильова функція рівняння (1) може бути представлена як добуток трьох одновимірних власних функцій:

$$\Psi_v(\vec{r}) = \Psi_{v_1, v_2, v_3}(x_1, x_2, x_3) = \Phi_{v_1}(x_1) \cdot \Phi_{v_2}(x_2) \cdot \Phi_{v_3}(x_3), \quad (3)$$

а енергія, як сума відповідних складових

$$E_v = E_{v_1} + E_{v_2} + E_{v_3} \quad (4)$$

Для визначення  $E_{v_i}$  та  $\Phi_{v_i}$  необхідно використати рівняння

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2} \frac{\partial}{\partial x_i} \frac{1}{m(\vec{r})} \frac{\partial}{\partial x_i} + V(x_i) \right] \Phi_{v_i}(x_i) = E_{v_i} \Phi_{v_i}(x_i), \quad (5)$$

$i = 1, 2, 3$

Рівняння (5) відповідають відомій моделі Кроніга-Пенні. Згідно цієї моделі розв'язок рівняння (5) відомий [12] і визначається з відповідних дисперсійних рівнянь в різних областях НГ [3].

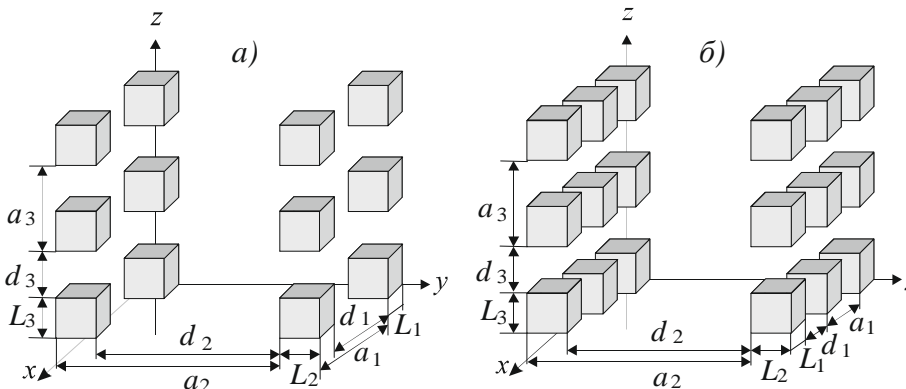
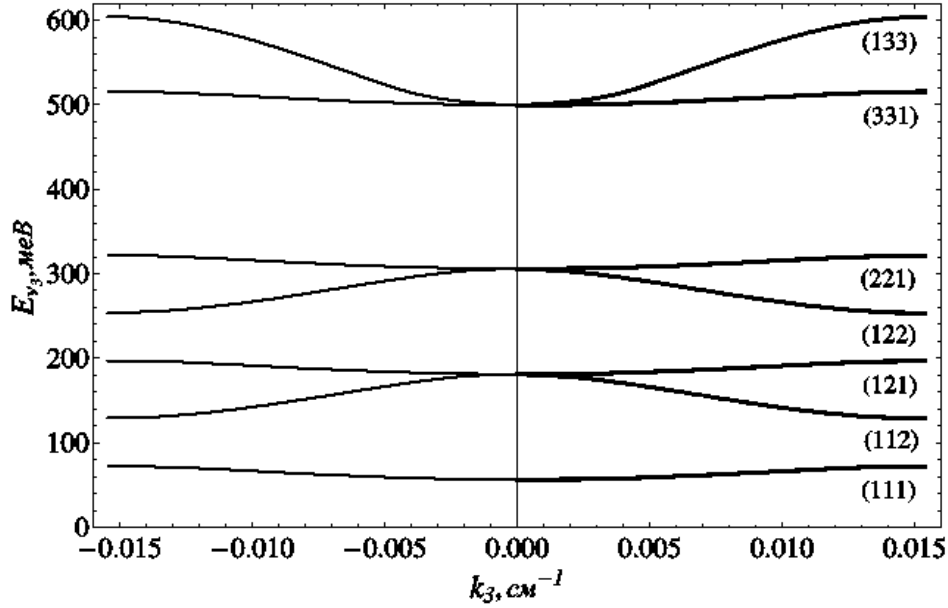


Рис. 1. Геометрична схема 1D-надгратки (а) та 2D-надгратки (б) кубічних квантових точок.




 Рис. 2. Енергії електронних станів НККТ  $L = 96 \text{ \AA}$ ,  $d = 12 \text{ \AA}$ .

Якщо  $0 < E_v < U_0$ , то дисперсійне рівняння має вигляд:

$$\cos(k_i a_{v_i}) - \cos(\chi_{v_i} L) \operatorname{ch}(\xi_{v_i} d) + \frac{(\chi_{v_i} m_2)^2 - (\xi_{v_i} m_1)^2}{2\chi_{v_i} m_2 \cdot \xi_{v_i} m_1} \sin(\chi_{v_i} L) \operatorname{sh}(\xi_{v_i} d) = 0, \quad (6, a)$$

Коли ж  $E_v > U_0$ , то

$$\cos(k_i a_{v_i}) - \cos(\chi_{v_i} L) \cos(\xi_{v_i} d_{v_i}) + \frac{(\chi_{v_i} m_2)^2 + (\xi_{v_i} m_1)^2}{2\chi_{v_i} m_2 \cdot \xi_{v_i} m_1} \sin(\chi_{v_i} L) \sin(\xi_{v_i} d_{v_i}) = 0 \quad (6, б)$$

де  $\chi_{v_i} = \sqrt{\frac{2m_1(U_0 + E_{v_i})}{\hbar^2}}$ ,  $\xi_{v_i} = \sqrt{\frac{2m_2|E_{v_i}|}{\hbar^2}}$ ,

$m_1, m_2$  – ефективні маси квазічастинки всередині та зовні КТ. Отже,

$$E_v(\mathbf{k}) = \sum_{i=1}^3 E_{v_i}(k_i), \quad \mathbf{v} = \{v_1, v_2, v_3\}, \quad (7)$$

Нехай на надгратку КТ падає монохроматична електромагнітна хвиля з векторним потенціалом

$$\mathbf{A} = -\frac{ic}{\omega} \xi \mathbf{A}_0 e^{i(\chi \mathbf{r} - \omega t)} \quad (8)$$

де  $\xi, \chi$  – вектор поляризації та хвильовий вектор падаючого світла відповідно. Запишемо оператор взаємодії електромагнітної хвилі (8) з електроном у вигляді

$$H' = \frac{e\hbar}{m_0\omega} e^{i(\chi \mathbf{r} - \omega t)} A_0 \left( \xi, \nabla \right). \quad (9)$$

Тут  $A_0$  – амплітуда векторного потенціалу,  $\omega$  – частота падаючої хвилі. Надалі будемо розглядати випадок лінійно поляризованого світла з вектором поляризації вздовж осі Oz.

Розглянемо ймовірності переходів електрона з валентної зони з квантовими числами початкового стану  $\lambda(v, \mathbf{k})$  в кінцевий стан (зона провідності)  $\lambda'(c, \mathbf{k}')$ , де  $v, v'$  – набір квантових чисел дірки та електрона відповідно. Коэффициент поглинання, який визначається різницею енергії поглинутого та випроміненого світла [13] запишеться

$$\alpha = \frac{4\pi e\hbar}{Vm_0^2 c n \omega} \sum_{\lambda, \lambda'} \left| \xi J_{\lambda, \lambda'} \right|^2 (f(\lambda) - f(\lambda')) \delta[E_{\lambda'} - E_{\lambda} - \hbar\omega] \quad (10)$$

$$f(\lambda) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E_{\lambda} - E_F}{k_0 T}\right) + 1}, \quad f(\lambda') = \frac{1}{\exp\left(\frac{E_F - E_{\lambda'}}{k_0 T}\right) + 1}$$

функції розподілу носіїв заряду у відповідних зонах. У дипольному наближенні та наближенні обвідної функції матричний елемент квантового переходу задається виразом:

$$J_{\lambda, \lambda'} = \int \Psi_{\lambda'}^* U_{\lambda'}^* \frac{\partial}{\partial z} (\Psi_{\lambda} U_{\lambda}) dV \quad (11)$$

$U_{\lambda}$  – блохівська оцилююча функція кристалу КТ в т.  $k=0$ .

Коэффициент поглинання НККТ (10) при низьких (гелієвих) температурах за умови повного заселення електронами валентної зони і вільної зони провідності прийме вигляд

$$\alpha = \frac{4\pi e\hbar K}{Nm_0^2 c n_0 \omega} \sum_{\lambda, \lambda'} \sum_k \left| I_{\lambda, \lambda'}(\mathbf{k}) \right|^2 \delta[E_{\lambda'}(\mathbf{k}) - E_{\lambda}(\mathbf{k}) - \hbar\omega] \quad (12)$$

де  $I_{\lambda, \lambda'}^2(\mathbf{k}) = \left| \int \Psi_{\lambda'}^*(\mathbf{r}) \Psi_{\lambda}(\mathbf{r}) dV \right|^2$  – квадрат матричного елемента інтеграла перекриття,

$$K = \left| \int_{\Omega} U_c^*(\mathbf{r}) \frac{\partial}{\partial z} U_v(\mathbf{r}) dV \right|^2$$
 – параметр Кейна.

## II. Аналіз отриманих результатів

Конкретні числові розрахунки проведено для надграток кубічних квантових точок гетеросистеми  $\text{InAs}/\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$  з наступними параметрами:

$$m_{1e} = 0.023 m_0, m_{2e} = (0.023 + 0.044x) m_0, \\ V_e = 0.77 \text{ \AA}$$

$$m_{1h} = 0.55 m_0, m_{2h} = (0.55 + 0.04x) m_0, V_h = 0.33 \text{ \AA}$$

Розглядаючи 3D-надгратку з кубічними квантовими точками вважаємо розміри КТ  $L = 96 \text{ \AA}$  та відстані між ними в різних напрямках  $\epsilon$

однаковими  $d_x = d_y = d_z = d$ . Коли розглядається 2D-надгратка, то повинні виконуватися умови, що  $d_3 = d_1 = d_2$ , і для 1D-надгратки:  $d_3 = d_1 = d_2$ .

На рис.3 подано залежності коефіцієнту поглинання 3D-НККТ  $\text{InAs}/\text{In}_{0.85}\text{Ga}_{0.15}\text{As}$  від енергії фотона. Розрахунки проводились для квантових точок різних розмірів  $L = 96 \text{ \AA}$ ,  $84 \text{ \AA}$ ,  $60 \text{ \AA}$  та відстані між ними  $d = 12 \text{ \AA}$ . З графічних залежностей видно, що для  $L = 96 \text{ \AA}$  (крива 1) маємо три смуги поглинання різної амплітуди і ширини, що зумовлено наявністю при таких розмірах відповідної кількості електронних підзон. Тоді як при  $L = 84 \text{ \AA}$  (крива 2) та  $L = 60 \text{ \AA}$  (крива 3) маємо відповідно дві і одну смуги

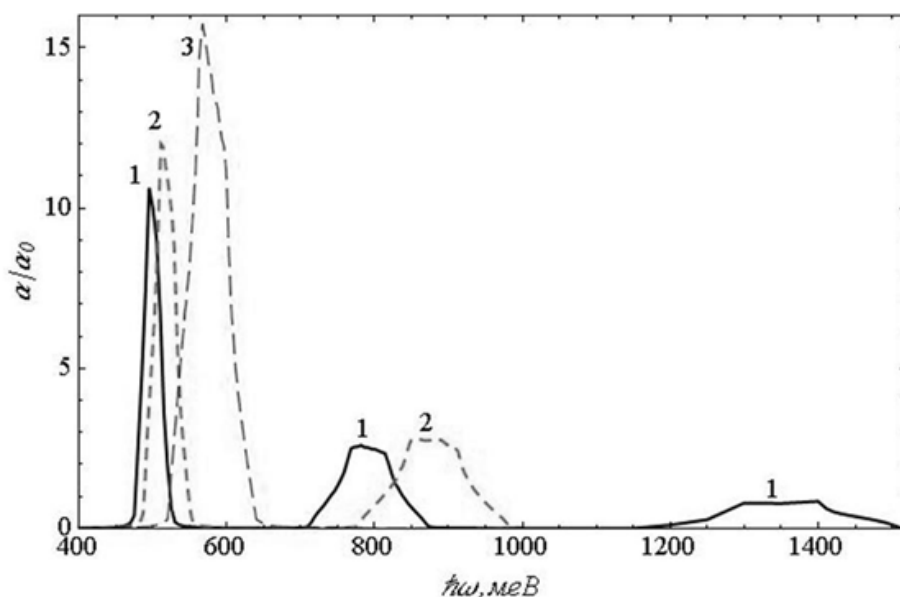


Рис. 3. Коефіцієнт поглинання світла в 3D-НККТ  $\text{InAs}/\text{In}_{0.85}\text{Ga}_{0.15}\text{As}$  для різних розмірів КТ:  $L = 96 \text{ \AA}$  – крива 1,  $L = 84 \text{ \AA}$  – крива 2,  $L = 60 \text{ \AA}$  – крива 3 та відстані між ними  $d = 12 \text{ \AA}$ .

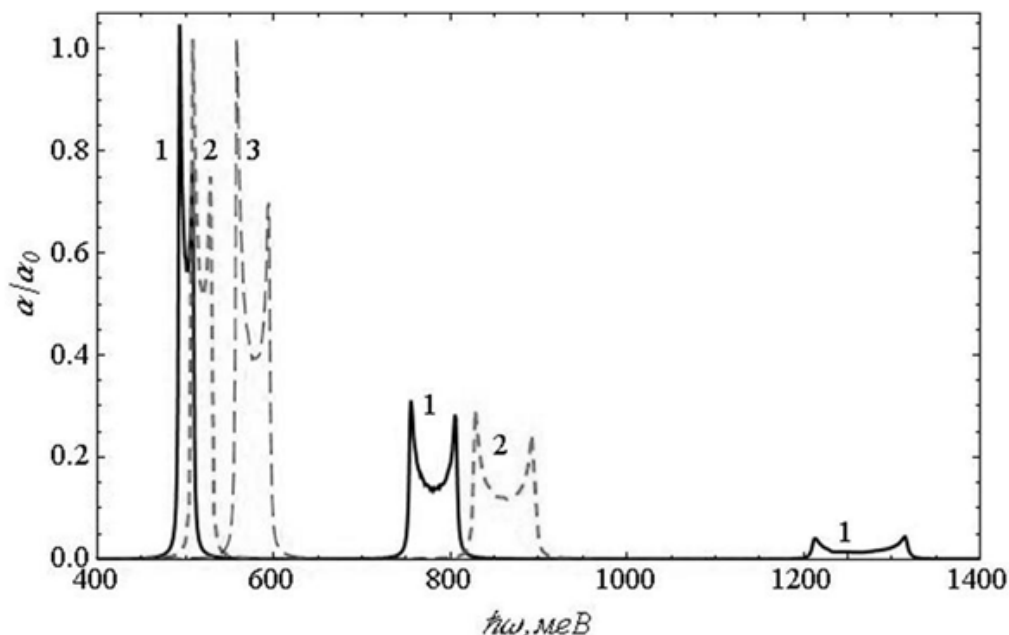
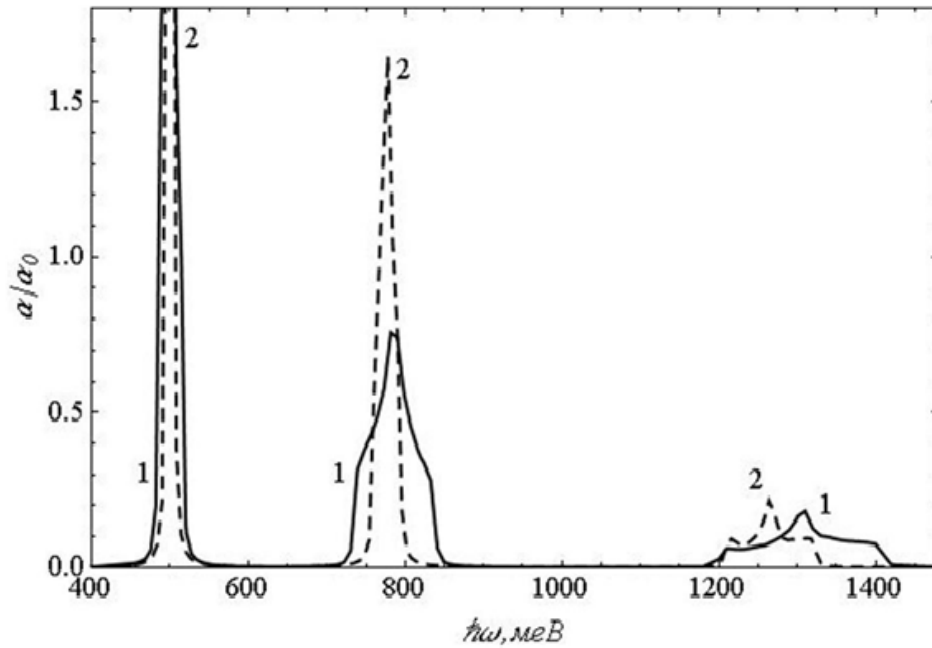
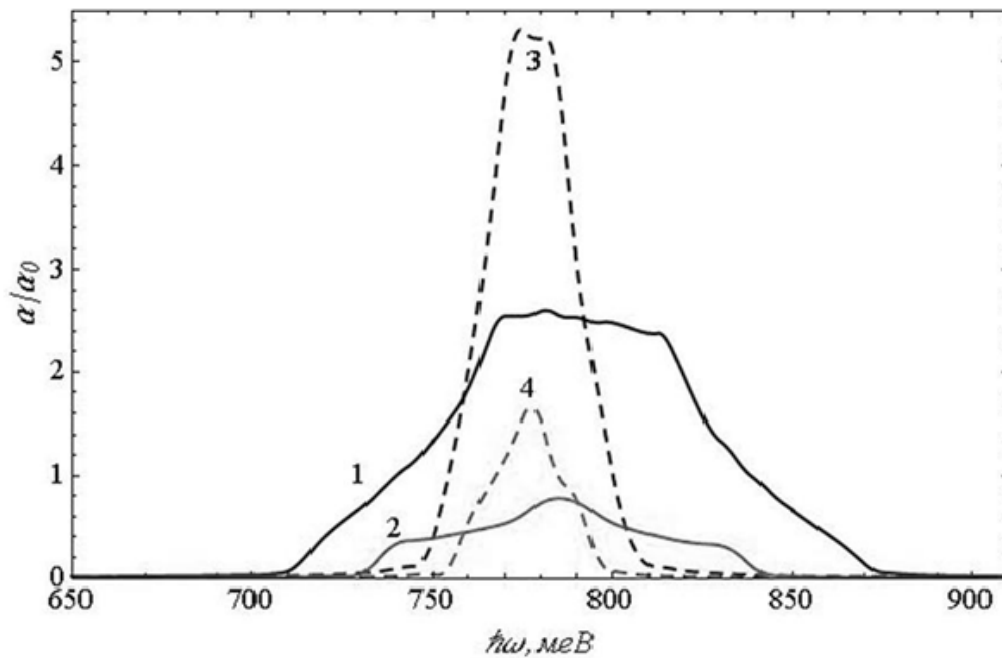


Рис. 4. Коефіцієнт поглинання світла в 1D-НККТ  $\text{InAs}/\text{In}_{0.85}\text{Ga}_{0.15}\text{As}$  для різних розмірів КТ:  $L = 96 \text{ \AA}$  – крива 1,  $L = 84 \text{ \AA}$  – крива 2,  $L = 60 \text{ \AA}$  – крива 3 та відстані між ними  $d = 12 \text{ \AA}$ .



**Рис. 5.** Коефіцієнт поглинання світла в 2D-НККТ InAs/In<sub>0.85</sub>Ga<sub>0.15</sub>As для  $L = 96 \text{ \AA}$  при різних відстанях між ними:  $d = 12 \text{ \AA}$  – крива 1,  $d = 24 \text{ \AA}$  – крива 2.

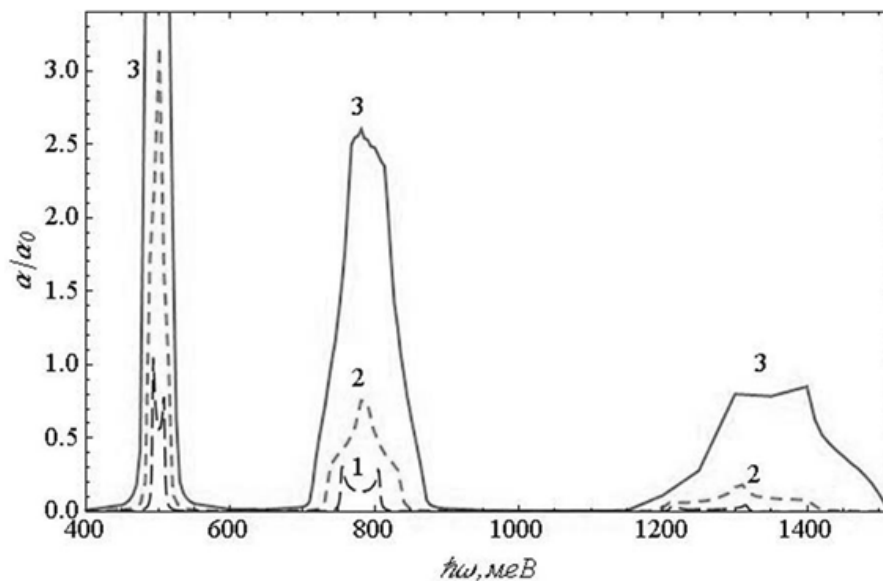


**Рис. 6.** Коефіцієнт поглинання світла в НККТ InAs/In<sub>0.85</sub>Ga<sub>0.15</sub>As різних вимірностей для  $L = 96 \text{ \AA}$  при різних відстанях між ними:  $d = 12 \text{ \AA}$  3D-НККТ – крива 1, 2D-НККТ – крива 2;  $d = 24 \text{ \AA}$  3D-НККТ – крива 3, 2D-НККТ – крива 4.

поглинання. Характерною особливістю кривих є наявність максимумів всередині смуги поглинання, як і для 2D-НККТ (рис. 3). При зменшенні розміру КТ спостерігається збільшення амплітуди коефіцієнта поглинання, розширення смуг та зсуву їх у сторону більших частот падаючого світла. Аналогічна картина спостерігається і для 1D-НККТ (рис. 4), але на відміну від тривимірної ґратки максимуми коефіцієнта поглинання досягаються на краях кожної з наявних смуг поглинання.

Зменшення вимірності над ґратки отримуємо за

рахунок значного збільшення відстаней між КТ у заданих напрямках при сталих розмірах квантових точок, коли тунелювання зарядів в цих напрямках стає неможливим. На рис. 5 наведені результати обчислень коефіцієнта поглинання для двовимірної надґратки кубічних квантових точок з розмірами  $L = 96 \text{ \AA}$  при різних відстанях  $d$  між ними. Як видно з кривих залежностей, незначне збільшення відстані  $d$  від  $12 \text{ \AA}$  (крива 1) до  $24 \text{ \AA}$  (крива 2) зменшує ширини електронних та діркових підзонв КТ і, як наслідок, звуження діапазону частот поглинутих фотонів



**Рис. 7.** Коефіцієнт поглинання світла в НККТ  $\text{InAs}/\text{In}_{0.85}\text{Ga}_{0.15}\text{As}$  з розмірами  $L = 96 \text{ \AA}$ ,  $d = 12 \text{ \AA}$  для різних вимірностей: 1D-НККТ – крива 1, 2D-НККТ – крива 2; 3D-НККТ – крива 3.

світла. При цьому максимуми смуг поглинання зсуваються в сторону нижчих частот з одночасним ростом абсолютних значень коефіцієнта поглинання. Це яскраво проявляється і на прикладі 3D-НККТ (криві 1, 3 на рис. 6). Тут для аналізу вибрана одна (центральна) з трьох областей поглинання, характерних для даних розмірів КТ ( $L = 96 \text{ \AA}$ ). Порівняння коефіцієнтів поглинання надграток різних вимірностей (рис. 6), 3D- (криві 1, 3) та 2D- (криві 2, 4), показує звуження смуги поглинання зі зменшенням вимірності НККТ і збереження частоти падаючого світла, при якому досягаються максимуми коефіцієнта поглинання. На рис. 7 представлена повна картина залежностей коефіцієнта поглинання від енергії фотона падаючого світла для надграток всіх вимірностей.

## Висновки

Проведені нами обчислення коефіцієнта міжзонного поглинання над гратки  $\text{InAs}/\text{In}_{0.85}\text{Ga}_{0.15}\text{As}$  дають можливість зробити наступні висновки.

Спектр поглинання НККТ  $L=(60-100) \text{ \AA}$  характеризуються одним яскраво вираженим піком та (залежно від розміру КТ) одним або двома піками меншої величини, що зсунуті у короткохвильову частину спектру.

Вимірність надгратки впливає на форму смуг поглинання. Найбільша різниця між формами смуг для 3D- та 1D-надграток.

Збільшення відстані між квантовими точками спричиняє звуження піків поглинання для всіх трьох типів надгратки.

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

**Білинський І.В.** - кандидат фізико-математичних наук, доцент, завідувач кафедри теоретичної і прикладної фізики та комп'ютерного моделювання;

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

- [1] P. Yu, M. Cardona, *Fundamentals of Semiconductors: Physics and Materials Properties* (Springer, Berlin, 2010).
- [2] R. Tsu, *Superlattice to nanoelectronics* (Oxford, Elsevier, 2010).
- [3] F. Kanouni, A. Brezini, N. Sekkel, A. Saidane, D. Chalabi, A. Mostefa, *Journal of New Technology and Materials JNTM* 01(00), 55 (2011).
- [4] В.А. Головацький, *Науковий вісник Чернівецького університету. Фізика. Електроніка* 92, 9 (2000).
- [5] Н.В. Ткач, Ю.А. Сети, *Физ. техн. полупр.* 45, 387 (2011).
- [6] M.V. Tkach, Yu.O. Seti, O.M. Voitsekhivska, G.G. Zegrya, *Rom. J. Phys.* 57, 620 (2012).
- [7] V.I. Boichuk, I.V. Bilynskyi, O.A. Sokolnyk, I.O. Shakleina, *Condensed Matter Physics* 16(3) 33702: 1 (2013).
- [8] V.I. Boichuk, I.V. Bilynskyi, R.I. Pazyuk, *Actual problems of semiconductor physics. VIII International School-Conference* (Publishing House "UKRPOL" Ltd., Drohobych, 2013), p.7.
- [9] M.A. Cusack, P.R. Briddon, and M. Jaros, *Phys. Rev.*, B 54, R2300 (1996).
- [10] C. Goffaux, V. Lousse, and J.P. Vigneron, *Phys. Rev.*, B 62, 7133(2000).
- [11] Jianping Wang, Ming Gong, Guang-Can Guo, Lixin He, *Journal of Physics: Condensed Matter.* 24(47), 475302(12) (2012).

[12] G. Bastard, Phys. Rev. B25, 7584 (1982).

[13] А.С. Давыдов, Квантовая механика (Наука, Москва, 1972).

V.I. Boichuk, I.V. Bilynskiy, R.I. Pazyuk

## **Coefficient of Interband Light Absorption by InAs/Ga<sub>x</sub>In<sub>1-x</sub>As Quantum Dot Superlattice at Low Temperatures**

*Drohobych Ivan Franko State Pedagogical University, 3 Stryiska St, Drohobych, 82100, Ukraine, [ri.pazyuk@gmail.com](mailto:ri.pazyuk@gmail.com)*

In the paper the InAs/Ga<sub>x</sub>In<sub>1-x</sub>As superlattice system of small size cubic QDs (10 nm) has been considered. Dispersion relations for electron and hole subbands have been calculated for superlattices of different dimensionality. The dependences of the interband absorption coefficient on light frequency, quantum dot size and interdot distance have been researched. It is shown, that the dimension of the superlattice has influence on the shape of the absorption bands and the increasing of the distance between quantum dots is followed by narrowing of the absorption peaks for all three superlattice types.

**Key words:** quantum dot, superlattice, electronic states, absorption coefficient.

Yu.V. Naydich, I.I. Gab, T.V. Stetsyuk, B.D. Kostyuk, D.B. Shakhnin<sup>1</sup>

## Kinetics of Fragmentation During Annealing in Vacuum of Titanium Nanofilms Deposited Onto Non-Metallic Materials

*I.M. Frantsevich Institute for Problems of Materials Science of the NAS of Ukraine, 3 Krzhyzhanovsky St., 03142 Kyiv, Ukraine; e-mail: gab@ipms.kiev.ua*

<sup>1</sup>*V.I. Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of the NAS of Ukraine, 32/34 Palladin Ave., 03142 Kyiv, Ukraine; e-mail: shakhnin@ukr.net*

The results are presented of the study of kinetics of fragmentation of titanium nanofilms 100 nm thick deposited onto the surface of samples made from single crystals of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (leucosapphire), ZrO<sub>2</sub>, SiC, and AlN ceramics and annealed in vacuum at temperatures 1300 ÷ 1600 °C with different exposition times at each temperature within 2 - 20 min range.

**Keywords:** kinetics, fragmentation, titanium nanofilm, single crystal, leucosapphire, ceramics

*Стаття постуила до редакції 19.04.2017; прийнята до друку 05.06.2017.*

### Introduction

Joining ceramics and other non-metal materials with metals using solder and metal deformable gaskets is widely used in modern technology. For such joints making, thin metal films are often used widely applicable in various fields of science and technology.

The thickness of films deposited onto metallic and non-metallic materials may be within a wide range: from a few nanometers till tens of microns. For technological purposes, metal films are often used with different thicknesses deposited by various methods (plasma sputtering, magnetron sputtering, chemical and electro-chemical methods, electron beam sputtering etc.) onto non-metallic parts to join them with each other or with metals by brazing or pressure welding [1 – 6].

A special role in joining such different materials are played by adhesively-active metals including titanium, zirconium, niobium, hafnium, and others. These metals are either added to metallic solders composition or used as coatings, particularly in the form of thin films at the surfaces of joined materials; and using pressure welding joints of different materials may be obtained through deformable gaskets made of these metals. These metals have good adhesion to both non-metallic and metallic materials and provide good spreading of metal solders and their interaction at the interface "solder – hard surface to be joined".

Since, during the process of brazing or pressure welding, metalized non-metallic parts must be heated to

very high temperatures (1300 – 1600 °C), studying processes of fragmentation-coagulation occurring during the annealing of these metal nanofilms is not only of cognitive interest, but also of practical importance for the development of technological modes of joining non-metallic materials.

We have previously studied the kinetics of the fragmentation during annealing in vacuum of niobium and hafnium nanofilms deposited onto oxide and non-oxide non-metallic materials such as sapphire, ceramics based on ZrO<sub>2</sub>, and others.[7, 8].

The aim of this work was to study the kinetics of fragmentation during the annealing of titanium nanofilms deposited onto some oxide and non-oxide materials.

### I. Materials and Experimental Procedure

Titanium nanofilm 100 nm thick was deposited onto non-metallic substrates 4 × 4 × 1 mm made of leucosapphire (single crystal alumina), zirconium dioxide and silicon carbide single crystals, as well as of aluminium nitride ceramics, by electron beam sputtering method [9]. Substrates were made of materials which are either the most widely used in industry, particularly leucosapphire, or the matrix of high-temperature ceramics. Metallic films were deposited onto polished surfaces of substrates. The parameter of surface roughness R<sub>z</sub> was equal to 0.03 ÷ 0.05 microns.

The polished substrates surfaces were degreased by acetone and ethanol, after which the leucosapphire and zirconium dioxide substrates were annealed in air at 1200 °C for two hours, and then these substrates, together with the substrates made of single crystal silicon carbide and aluminium nitride ceramics, were annealed in vacuum not worse than  $2 \times 10^{-3}$  Pa at the same temperature for one hour. The 100 nm thickness of the metal nanofilms was chosen taking into account the fact that such films are solid, completely covering the oxide surface, have good adhesion to it, and provide good solder spreading [10]. Thicker films have the ability to exfoliate due to the presence in them of residual stresses as a result of growth tensions occurrence during the multilayer deposition and because of the large difference between thermal coefficients of linear expansion (TCLE) of film metal and substrate material. Films were deposited during 10 – 15 min. onto the substrates which temperature was about 100°C, and the films thickness was determined using a special device with the quartz sensor.

Films were deposited onto all substrates under the same conditions, and their quality was monitored by metallographic microscope XJL-17.

Annealing of non-metallic samples coated by metal films was performed in a vacuum chamber during various time periods from 2 up to 20 min. at different temperatures (1200 ÷ 1600°C) in vacuum not worse than  $2 \times 10^{-3}$  Pa.

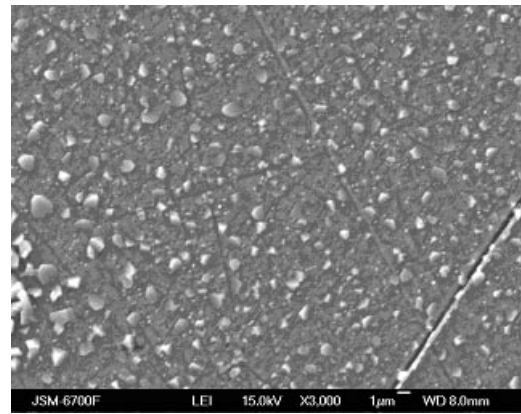
Annealed samples were examined using scanning electron microscopes JCM-6700, JCM-5000, and an atomic force microscope Nano Scope III a with micrographs recording.

Using these micrographs the area of substrate surface coated with metal film islands was calculated by planimetric weighting method, i.e. by weighting of metal-coated sample parts images cut from micrographs [2]. The data obtained by this method were analyzed as the dependence of sample surface area covered with metal film fragments after annealing on annealing parameters (annealing temperature and time).

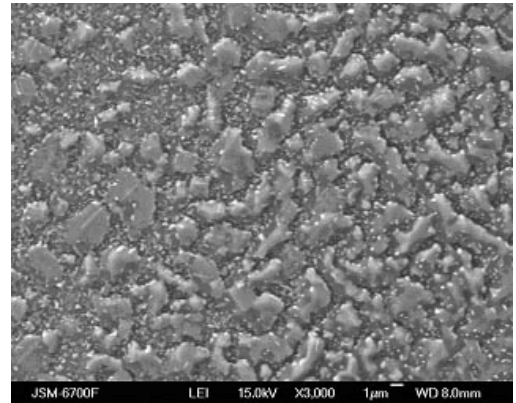
## II. Results and Discussion

Original titanium films on all substrates were solid, without any significant defects, and micrographs obtained using electronic scanning microscopes show only the uniform dark gray field.

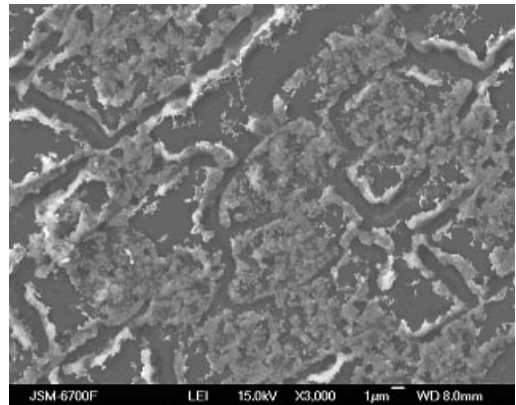
During annealing of titanium film on the leucosapphire surface, at first, minor signs of changes in the structure of the film appeared only as a result of its two-minute heating up to 1300°C. As a result of further exposition at this temperature for five minutes, film began to blister in part without losing its integrity, and the process rate is slightly increased after a ten-minutes annealing (Fig. 1a), but the film still remained solid. With increased exposition time up to 20 min at 1300°C, the film is rapidly disintegrated into large pieces. The similar pattern was observed with increase of annealing temperature up to 1400°C: the film is partially started to blister after the two-minute exposition without losing its integrity; after a five-minute annealing process greatly intensified and the film even started to crack (Fig. 1b).



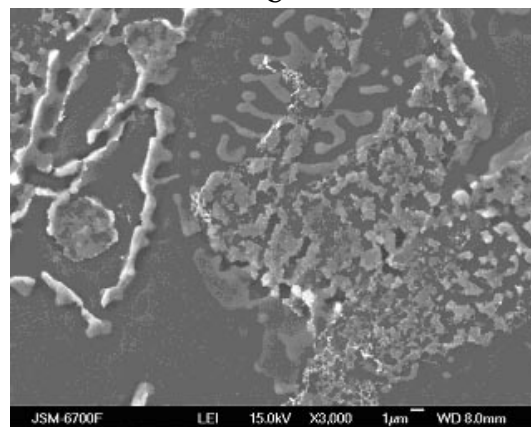
a



b

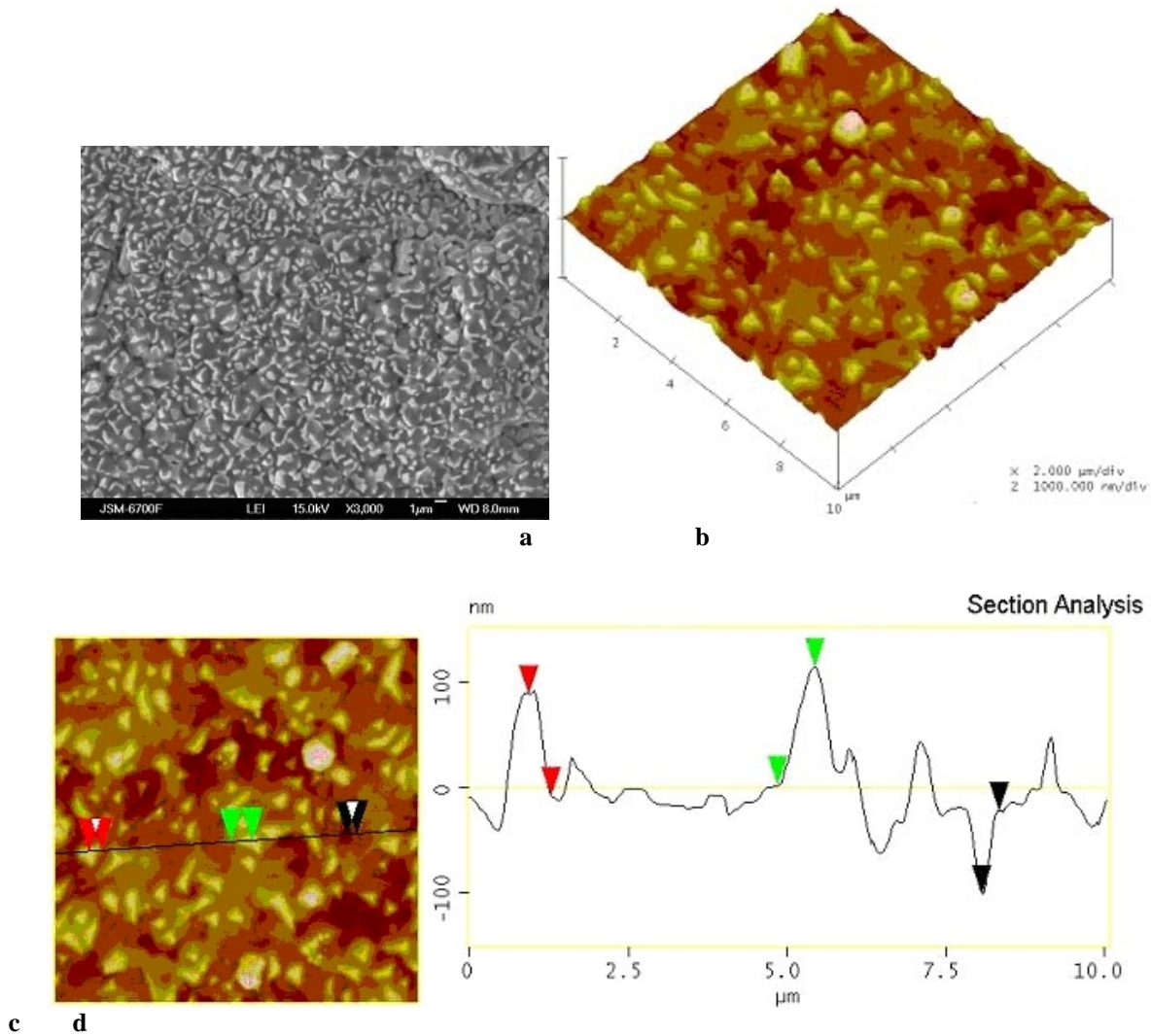


c



d

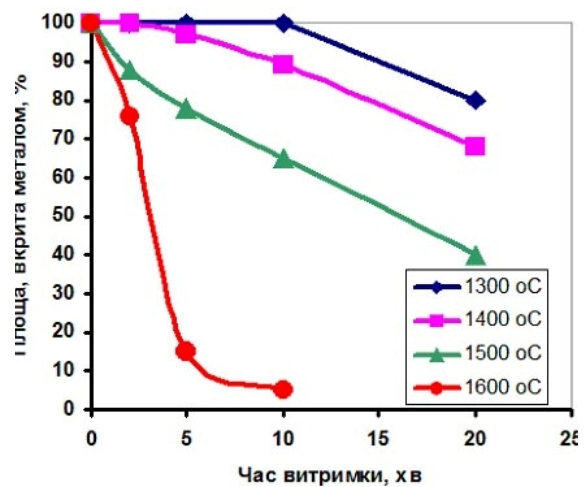
**Fig. 1.** SEM image titanium film 100 nm thickness onto leucosapphire which was annealed in vacuum, x3000: a – 1300 °C, 10 min; b – 1400 °C, 5 min; c – 1500 °C, 10 min; d – 1500 °C, 20 min.



**Fig. 2.** Titanium film 100 nm thickness onto leucosapphire which was annealed up to 1600 °C during 2 min in vacuum: a – SEM image, x3000; b – three-dimensional AFM images; c – AFM images of intersections on which the film profilogram was measured; d – the film profilogram.

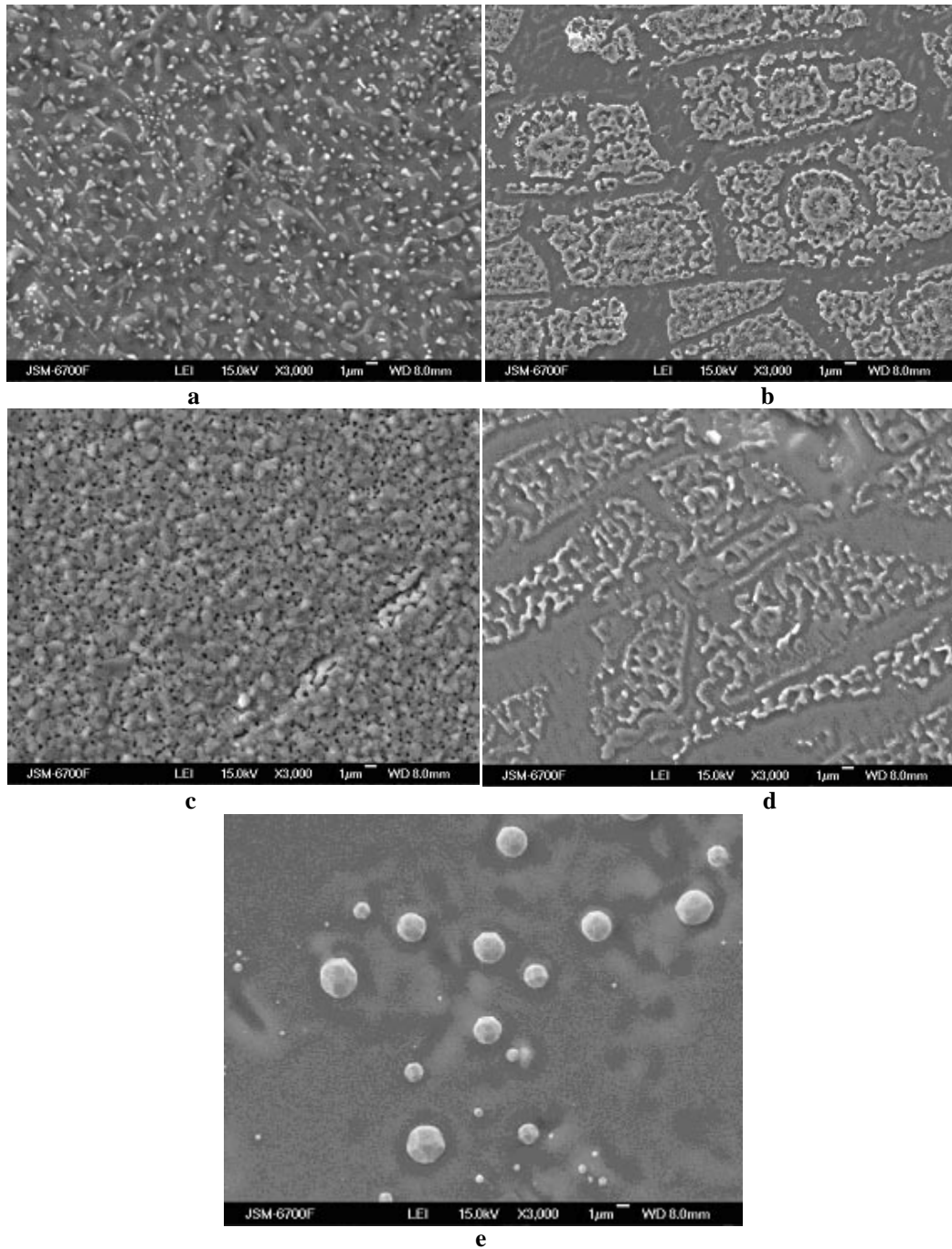
With further exposition at this temperature for 10 min quite long and wide cracks appear in the film; and, finally, after a twenty min. annealing, film completely disintegrated into large fragments between which significant parts of free leucosapphire surface appear. Annealing at 1500°C has speeded up significantly the process of the titanium film disintegration. Thus, after the two-minute annealing, film blistered intensively and lost its integrity; after the five-minute exposition it is cracked significantly; during further exposition time increase up to 10 min, film disintegrated into large fragments (Fig.1c); and after twenty-minutes annealing at this temperature, there were only some film fragments on the leucosapphire surface covering no more than 40% of it (Fig.1d). With the annealing temperature increase up to 1600°C, the film began to disintegrate already after a two-minute exposure (Fig.2); further increase of annealing time up to 5 min led to a complete decomposition of the film covering only about 10% of the leucosapphire surface which was almost completely free after ten-minutes annealing.

It should be noted that, at all stages of annealing, rounded remains of films were not found which was



**Fig. 3.** Leucosapphire area covered by titanium film dependence on annealing time at various temperatures (1300 – 1600 C).





**Fig. 4.** SEM image titanium film 100 nm thickness onto zirconia which was annealed in vacuum, x3000: a – 1400 °C, 20 min; b – 1500 °C, 10 min; c – 1600 °C, 2 min; d – 1600 °C, 10 min; e – 1600 °C, 20 min.

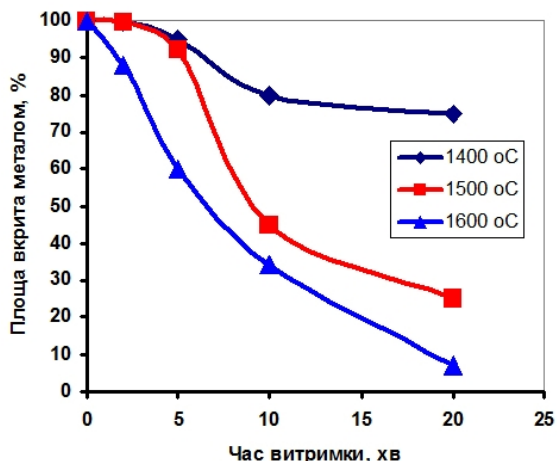
observed by us earlier for disintegration on oxide substrates of metal films which, unlike the titanium, are not adhesively-active metals and does not wet the surface of the non-metallic substrate.

Fig. 3 shows diagrams for kinetics of disintegration of titanium film on the leucosapphire surface during its annealing at different temperatures (1200 ÷ 1600°C) with exposition at each temperature from 2 up to 20 minutes.

Continuous titanium film at the zirconium dioxide surface was more refractory than the same film on leucosapphire and remained unchanged even after a twenty-minutes annealing at 1300°C. Two-minute annealing at 1400 °C caused also no change in the structure of the film, and only after the five-minutes

exposure, the first cracks were observed in it. With increase of annealing time up to ten, and especially up to twenty minutes, the film shows significant changes and starts to lose its integrity (Fig.4a).

Two-minute annealing at 1500°C caused significant blistering of the film without losing its integrity; with a further exposition prolongation up to five minutes, the film began to crack and to fragment into pieces; after ten-minutes annealing, the film is rapidly divided into large fragments, which in turn were fragmented into smaller particles (Fig.4b). As a result of a twenty-minutes annealing only a small number of pieces of the film of different sizes and irregular shapes were remained.



**Fig. 5.** Zirconia area covered by titanium film dependence on annealing time at various temperatures (1400 – 1600°C).

As a result of annealing at 1600 °C, already after the two-minute exposition, all the film was blistered and began to crack (Fig.4c). After five- and ten-minute exposure at 1600°C the film was completely disintegrated into small fragments of irregular shape forming conglomerates of various sizes (Fig.4d); and after a twenty-minutes annealing, only some crystals were remained (Fig.4e) which were apparently formed as

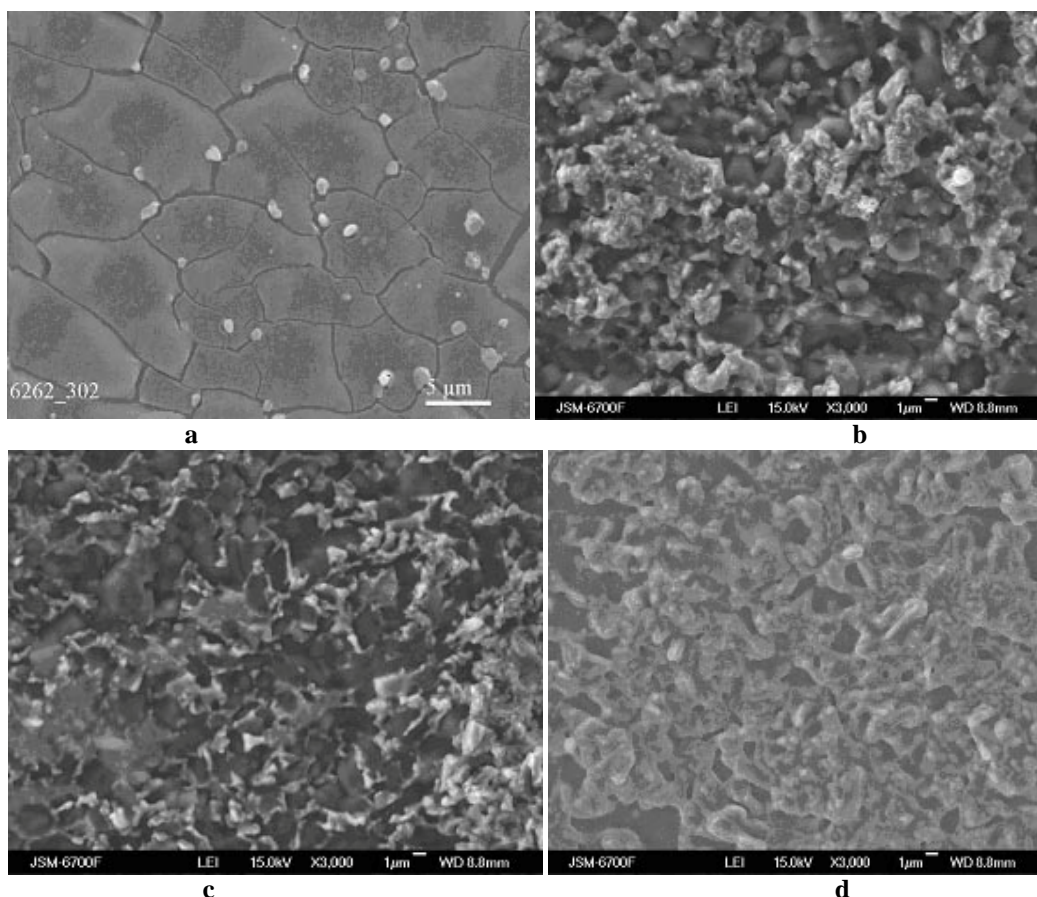
a result of titanium film particles recrystallization at a temperature equal to 96% of the melting point of titanium.

Fig. 5 shows diagrams for kinetics of disintegration of titanium film deposited onto zirconium dioxide surface during its annealing at different temperatures within 1400 ÷ 1600°C range with exposition at each temperature from 2 to 20 min.

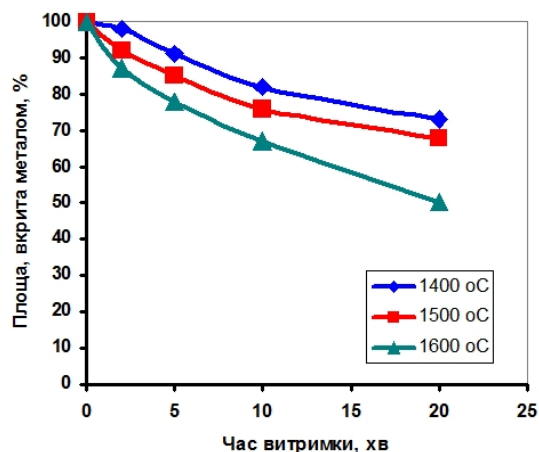
Annealing of titanium nanofilm at the aluminum nitride surface for twenty minutes at 1300°C did not cause any changes. Only when the film is heated up to 1400 °C during the first two minutes of exposition it began to crack (Fig.6,a), this cracking was intensified after a five-minute annealing, and after ten-minutes exposition the film began to disintegrate into fragments of mostly oblong shape which finally results in complete collapse of the film into individual small pieces of irregular shape after twenty-minutes annealing (Fig.6b).

Two-minutes annealing at 1500 °C resulted in blistering of the entire film and in the beginning of its cracking; after five-minutes exposure size and number of these cracks were increased; after ten-minutes annealing film was completely disintegrated into separate fragments of irregular shape; and after twenty-minutes annealing the number of these fragments was decreased significantly, and interaction of titanium with aluminum nitride did probably occur (Fig.6c).

As a result of the film annealing at 1600°C, disintegration of the film and its probable interaction



**Fig. 6.** SEM image titanium film 100 nm thickness onto aluminium nitride which was annealed in vacuum, x3000: a – 1400 °C, 2 min; b – 1400 °C, 20 min; c – 1500 °C, 20 min; d – 1600 °C, 2 min.



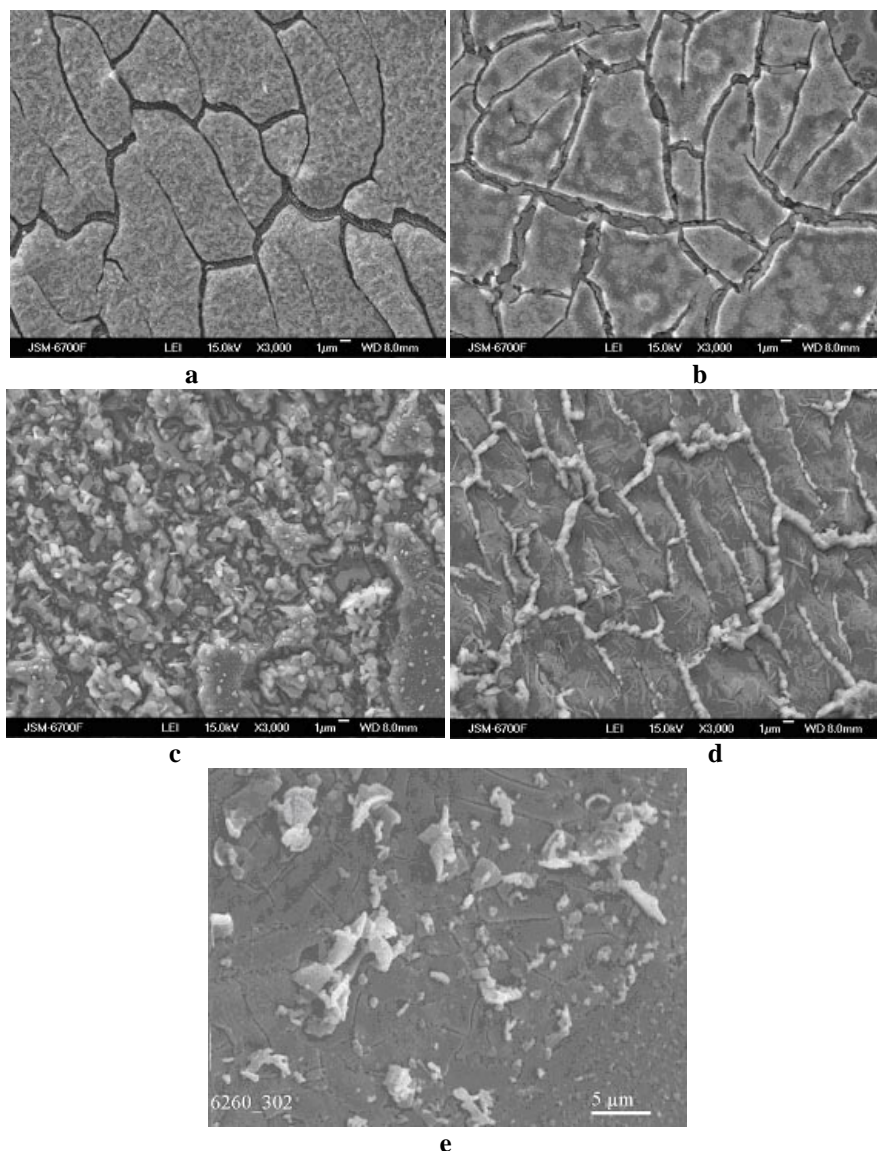
**Fig. 7.** Aluminium nitride area covered by titanium film dependence on annealing time at various temperatures (1400 - 1600°C).

with the aluminum nitride with apparent formation of

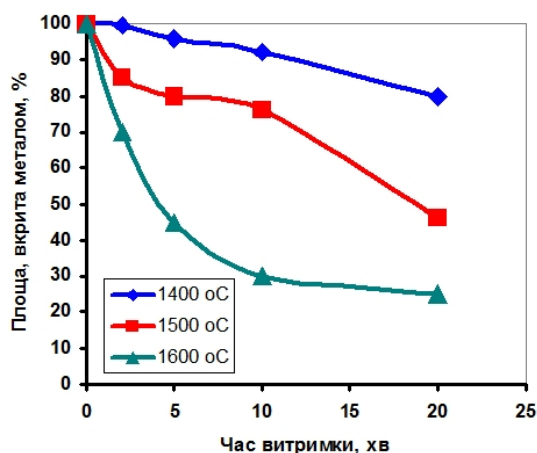
intermetallic compounds including titanium aluminides took place already after the two-minutes heating (Fig.6d); with further exposition for five and ten minutes the film was not changed significantly; and after twenty-minutes exposition, as a result of intensive formation of intermetallides, about 50 % of aluminum nitride surface became already free (Fig.7).

Titanium nanofilm deposited onto silicon carbide single crystal surface did also appear to be very refractory: the first appreciable changes in it occurred only after a five-minute annealing at 1400 °C, after ten-minutes exposition the film was cracked into large pieces each of which had an irregular shape (Fig.8a); and finally, after a twenty-minutes annealing the film was completely disintegrated into separate pieces.

After a two-minute annealing at 1500 °C the film was fragmented into large smooth pieces which, with further exposition for five to ten minutes, were disintegrated slowly into smaller pieces (Fig.8b), and the process of disintegration of the film into pieces of oblong shape was finished after a twenty-minutes annealing. Thus, there is a possibility of titanium interaction with



**Fig. 8.** SEM image titanium film 100 nm thickness onto silicon carbide which was annealed in vacuum, x3000: a – 1400 °C, 10 min; b – 1500 °C, 10 min; c – 1600 °C, 2 min; d – 1600 °C, 5 min; e – 1600 °C, 20 min.



**Fig. 9.** Silicon carbide area covered by titanium film dependence on annealing time at various temperatures (1400 – 1600 °C).

the surface of silicon carbide single crystal with the possible formation of titanium carbides and silicides.

With the rise of annealing temperature up to 1600 °C the film began to split into separate pieces each of which was disintegrated into very small particles in the first two minutes of exposition at this temperature (Fig.8c). After the five-minute exposition the film pieces have already started to interact with silicon carbide (Fig.8d); this interaction intensified with exposition time increase up to 10 min and after a twenty-minutes annealing the film remains were completely reacted with the surface of silicon carbide single crystal (Fig.8e).

Fig. 9 shows diagrams for kinetics of disintegration of titanium film deposited onto the silicon carbide surface during its annealing at different temperatures (1400 ÷ 1600°C) with exposition at each temperature from 2 to 20 min.

## Conclusions

It was found that fragmentation of 100 nm thick

titanium nanofilms deposited onto leucosapphire and zirconium dioxide surfaces is characterized by approximately the same course: during short-time annealing (2 – 5 minutes) at 1400 °C they are still almost continuous; with increase of annealing time at this temperature film disintegration process is intensified although the film fragments cover more than 70% of the substrate surface even after a twenty-minutes exposition; and, thus, under these conditions the film is quite suitable for use in high-temperature brazing of oxides. With increase of the annealing temperature up to 1600°C the film fragmentation rate is growing rapidly. The film disintegrates completely after a ten-minute exposition at this temperature, therefore it is not suitable for brazing.

It was discovered that titanium film at the aluminum nitride surface proved very refractory, and even after a twenty-minutes annealing at 1600 °C it was still covering more than half of the substrate area which confirms that such a film is quite suitable for high-temperature brazing of this ceramics.

As for the titanium film at the silicon carbide surface, even during annealing above 1400°C, there were noticeable interaction of the film material with the substrate. This interaction increased rapidly with temperature increase, and thus, brazing of silicon carbide metallized by titanium film can be done only up to 1400°C.

Using the diagrams resulting from the research data, it is possible to select the necessary temperature and time of brazing of the investigated non-metal materials metallized by titanium nanofilms.

**Naidich Y.V.** – Dr.Tech.Sci., Academician NAS of Ukraine, head of Dept.;  
**Hab I.I.** –PhD (Tech.Sci.), senior researcher;  
**Stetsyuk T.V.** –researcher;  
**Kostyuk B.D.** –PhD (Che.Sci.), senior researcher.

- [1] F.Hafakeyama, K. Suganuma, J. Mater. Sci. 21(7), 2455 (1986).
- [2] Yu. V. Naidich, I. I. Gab, B. D. Kostyuk, T. V. Stetsyuk, D. I. Kurkova, S. V. Dukarov. *Dopovidi Natsionalnoi akademii nauk Ukrainy* 35, 97 (2007).
- [3] Ju. V. Najdich, I. I. Gab, B. D. Kostjuk i dr., *Adgezija rasplavov i pajka materialov* 38, 69 (2005).
- [4] G. Elssner, W. Diem, J. S. Wallace, *Surfaces and Interfaces Ceram. and Ceram.–Metal Syst.* 17 Univ. Conf. Ceram. (New-York - London, 1981), p. 629.
- [5] W.X. Pan, T.Okamoto, X.S. Ning, J. Mater. Sci. 29 (6), 1436 (1994).
- [6] B.J. Dalgleish, A.P. Tomsia, K. Nakashima et al., *Scr. Met. EtMater.* 31 (8), 1043 (1994)
- [7] Yu. V. Naidich, I. I. Gab, T. V. Stetsyuk, B. D. Kostyuk, E. F. Kuzmenko, *Adhiziya rasplavov I paika materialov* 45, 71 (2012).
- [8] Yu. V. Naidich, I. I. Gab, T. V. Stetsyuk, B. D. Kostyuk, O.S. Lytvin, *Svarochnoe proizvodstvo* 12, 21 (2013).
- [9] S.Metfessel, *Tonkie plenki, ih izgotovlenie i izmerenie* (Gosenergoizdat, Moskva-Leningrad, 1963).
- [10] Yu.V. Naidich, B.D. Kostyuk, G.A. Kolesnichenko et all, *Smachivaemost v systeme metallicheskiy rasplav – tonkaya metallicheskaya plenka – nemetallicheakaya podlozhka* (Naukova dumka, Kiev, 1975).

Ю.В. Найдіч, І.І. Габ, Т.В. Стецюк, Б.Д. Костюк, Д.Б. Шахнін<sup>1</sup>

## **Кінетика диспергування при відпалі у вакуумі титанових наноплівоч, нанесених на неметалеві матеріали**

*Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, вул. Кржижановського, 3, м. Київ, 03142, Україна, e-mail: [gab@ipms.kiev.ua](mailto:gab@ipms.kiev.ua)*

<sup>1</sup>*Інститут органічної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України, пр. Палладіна, 32/34, м. Київ, 03142, Україна; e-mail: [shakhnin@ukr.net](mailto:shakhnin@ukr.net)*

Наведено результати дослідження кінетики фрагментації наноплівоч титану товщиною 100 нм, нанесених на поверхню зразків, отриманих із монокристалів  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (лейкосапфіру),  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SiC}$  та керамічного  $\text{AlN}$ , відпалених у вакуумі при температурах  $1300 \div 1600$  °C із різними періодами експозиції для кожної температури у межах від 2 до 20 хвилин.

I.D. Stolyarchuk<sup>1</sup>, R. Wojnarowska - Nowak<sup>2</sup>, J. Polit<sup>2</sup>, E. Sheregii<sup>2</sup>, S. Nowak<sup>3</sup>,  
M. Romerowicz - Misielak<sup>3</sup>

## CdTe Quantum Dots and Their Bioconjugate with Human Serum Albumin for Fluorescence Imaging

<sup>1</sup>Department of Theoretical and Applied Physics and Computer Simulations, Ivan Franko Drohobych State Pedagogical University, 24 I. Franko str., 82100 Drohobych, Ukraine, e-mail: [istolyarchuk@ukr.net](mailto:istolyarchuk@ukr.net)

<sup>2</sup>Centre of Microelectronics and Nanotechnology, University of Rzeszow, 1 Pigoia Street, 35959 Rzeszow, Poland, e-mail: [wojnarowska.renata@gmail.com](mailto:wojnarowska.renata@gmail.com), [polijack@ur.edu.pl](mailto:polijack@ur.edu.pl)

<sup>3</sup>Department of Physiology and Reproduction of Animals, Institute of Applied Biotechnology and Basic Sciences, University of Rzeszow, Werynia 502, Kolbuszowa, 36-100, Poland, e-mail: [slawomir.urz@gmail.com](mailto:slawomir.urz@gmail.com), [romerowicz@ur.edu.pl](mailto:romerowicz@ur.edu.pl)

The interaction between CdTe quantum dots (QDs) with human serum albumin (HSA) and human cell culture was studied by optical spectroscopy technique. Performed research explored the interaction between the CdTe QDs and HSA, and fluorescence imaging efficiency of the QD-HSA bioconjugates in comparison with colloidal QDs. The secondary structure of the HSA is similar to the native form, which suggest a biocompatibility of prepared bionanocomplex. The CdTe QD-HSA bionanocomplex shows chemical stability in phosphate-buffered saline (PBS) under ambient conditions, furthermore, it is stable in cytoplasm and suitable for cell labeling, tracking, and other bioimaging applications. The CdTe QDs located in an osteosarcoma cancer cells show a high luminescence intensity. The light emission of the CdTe QDs connected with albumin is less than the pure QDs, but it is still satisfactory, and additionally it is stable and have long photoluminescence lifetime. It suggest, that the CdTe NC-HSA bionanocomplex can be used as a fluorescent probe for cell labeling, tracking, and other bioimaging applications.

**Keywords:** CdTe, quantum dot, nanoparticles, human serum albumin, fluorescence quenching, osteosarcoma cancer cell, bionanocomplex, bioconjugate, bioimaging.

*Стаття постуила до редакції 07.11.2016; прийнята до друку 05.06.2017.*

### Introduction

Nanotechnology plays a central role in the recent technological advances in the areas of disease diagnosis, drug design and drug delivery. The nanotechnological applications to disease treatment, diagnosis, monitoring, and to the control of biological systems have been referred to as “nanomedicine” [1,2]. Nanomedicine need biologically relevant nanostructures including semiconductor nanoparticles, magnetic nanoparticles, carbon-based nanostructures and metallic nanoparticles. Research on semiconductor nanocrystals (NCs), also known as quantum dots (QDs), and their application in nanomedicine, has intensified rapidly in the past few decades [3-10].

QDs are useful as a novel probe in biosensors as well as for bio-imaging due to unique size dependent their optical and electrical properties. Moreover, semiconductor QDs are also becoming valuable

analytical tools for nanomedicine as they offer the opportunity to design luminescent probes for labeling, imaging, and sensing with unprecedented performance [4]. From a point of view of biomedical applications the II-VI based QDs have particular interest due to broad absorption spectra, narrow photoluminescence spectra, size-tunable spectra and high sensitivity. These nanoparticles are brightly fluorescent, enabling their use as imaging probes both *in vitro* and *in vivo* study [5]. Moreover, a semiconductor QDs are able to fluorescence resonance energy transfer process (FRET) and by this effect can be commonly used as a biological molecular probes [3]. In composition with other chemicals or materials their optical properties could be easily modified [6, 7].

There has been increasing interest in estimating the toxicity of the II-VI based undoped (as well as doped) QDs because the tremendous focus on these nanoparticles due to their biological and biomedical

applications. However, the toxicity of QDs including CdTe QDs can be minimized by their composition with a biocompatible shell [8].

It is well known that the human serum albumin (HSA) is the most abundant protein in blood plasma which is involved in the transport of a variety of endogenous and exogenous ligands [9]. Transportation, distribution, physiological and toxicological actions of the ligands *in vivo* are closely related to their binding with proteins. Several reports have been devoted to study such kind of interaction between the II-VI based nanoparticles and HSA as well as bovin serum albumin (BSA) [9-14]. So, it is very significant for nanomedicine to investigate the interaction between the nanoparticles and the major carrier protein like BSA and HSA.

One of nanomedicine applications of the II-VI based QDs is earlier diagnostic of cancer cells including osteosarcoma cells. Osteosarcoma is the primary malignant tumor of bone in adult, young people and children. Patient's 5-year survival rate is between 50 to 63 % [15]. The tumor is frequently localized in femur and tibia bones, but the cancer diagnosis is very difficult and often too ineffective. Researchers proved that osteosarcoma cells have numerous genetics' mutations and other abnormalities, which additionally hinders the effective diagnosis and treatment [16]. Early detection is particularly important, because the tumor is prone to metastasize (especially in the lung). The human osteosarcoma cell line was selected to determine the interaction of the CdTe QDs with human cancer cells [17]. To improve the cancer detection and treatment effectiveness, researches on the cell lines with nanoparticles are conducted increasingly [9-18].

In our previous short communication [19,20] the results on optical spectroscopy in the region of the fundamental absorption edge of the CdTe QDs connected with HSA as well as the photoluminescent spectra of some size of QDs, were presented. In the present work, the results of research dedicated to the CdTe quantum dots interaction with human serum albumin and human cell culture are reported. Particularly, the size and temperature influence on these interactions is considered in wide region of these parameters. The different methods are used for this aim: the UV-VIS absorption and fluorescence spectroscopy (as well as fluorescence microscopy) as main methods, complemented by Infrared and Raman spectroscopy for chemical functional groups identification, and detection of changes in protein secondary structure through changes in oscillation spectra. Prepared constructs of different concentrations of CdTe QDs under interaction with HSA protein as well as pure CdTe QDs are investigated to find an optimal product for human cancer cells bio-imaging.

## I. Experimental

Nanoparticles of CdTe were prepared in aqueous solution at room temperature using procedure similar to described in [17,18]. Briefly, Cd precursor solutions were prepared by mixing 3 mmol of CdCl<sub>2</sub> with 225 ml of ultrapure water followed by 7.7 mmol of thioglycolic acid (TGA) under magnetic stirring. The pH value of the

mixed solution was adjusted to 10.0 by dropwise addition of 1M NaOH solution. Then, gas mixture of Ar and H<sub>2</sub>Te was passed through the solution. The reaction time was varied to achieve different molar ratio of Cd<sup>2+</sup>:Te<sup>2-</sup>:TGA.

Transmission electron microscopy (TEM) was used in order to confirm the structure of the grown nanoparticles: estimate shape and determine the average size of nanocrystals as well as their composition and crystal structure. A TEM instrument Tecnai Osiris X-FEG TEM microscopy that provides maximum resolution of 0.136 nm has been used. For this kind of microscopic analysis a drop of colloidal suspension was placed on special carbon-coated copper grid.

HSA was purchased from PJSC Biofarma (Ukraine) at the concentration of 1.5x10<sup>-6</sup> mol l<sup>-1</sup>. Solutions of CdTe nanocrystals with HSA were prepared by adding the set amount of quantum dots (from 0.1 x 10<sup>-6</sup> mol l<sup>-1</sup> to 1.9 10<sup>-6</sup> mol l<sup>-1</sup>) to fixed volume of HSA (1 ml) and stirred for 2 min. The experiments were started in 10 min after the sample preparation. It allow to achieve the temperature equilibration.

The absorption spectra of HSA, CdTe QDs and HSA-QDs solutions were recorded at room temperature, with using a UV-VIS Evolution 300 (Thermo Scientific) spectrophotometer. Whereas, photoluminescence spectra of the colloidal CdTe QDs, pure HSA solution and HSA under interaction with different concentrations of the QDs (0.6; 0.9; 1.5 10<sup>-6</sup> mol l<sup>-1</sup> of QDs), were measured by means of F-2500 Hitachi spectrofluorimeter, equipped with a 1.0 cm quartz cell. An excitation radiation with wavelength of 325 nm was chosen to record the emission intensity in the wavelength region from 350 to 850 nm at room temperature.

The oscillation spectra are obtained using Fourier transform infrared (FTIR) spectrometer Vertex 70v (Bruker) applying the Attenuated Total Reflectance (ATR) technique. The measurements were performed with 60 scans, and the 1 cm<sup>-1</sup> spectral resolution. The Raman spectra were acquired with the Smart Raman DXR (Thermo Scientific) spectrometer in narrow spectral range of 1000 – 1800 cm<sup>-1</sup>. The 14 mW power and 780 nm wavelength semiconductor laser was used as a light source.

The human bone osteosarcoma 143b cells were maintained in Dulbecco's Modified Eagle's medium (DMEM), supplemented with: fetal bovine serum (FBS) (10%), and penicillin-streptomycin (1%) antibiotic. The cells were incubated in 5% CO<sub>2</sub> at 37°C. The cells were collected and centrifuged for 7 min, at 4°C, at 600 g force. Then, the cells were seeded in a 96-well plate at a density of 8.0x10<sup>4</sup> cells per ml, and incubated during 24h. The CdTe QDs were mixed with DMEM medium to 8, 20, 30x10<sup>-5</sup> mol l<sup>-1</sup> of QDs concentration. An aliquot (100µl) of prepared solution was added to each well, and incubated by 3, 6, 9 and 24h. In the next experiment of the QDs-cell interaction, osteosarcoma cells were fixed by pre-cooled methanol and the cell membrane was permeated by incubating in 0.1% Triton X-100 reagent. In this case of experiment CdTe nanoparticles were mixed with phosphate-buffered saline (PBS buffer), and 100µl aliquot was added to cell culture, and incubated for 10 minutes.

The fluorescence ability of the CdTe QDs under

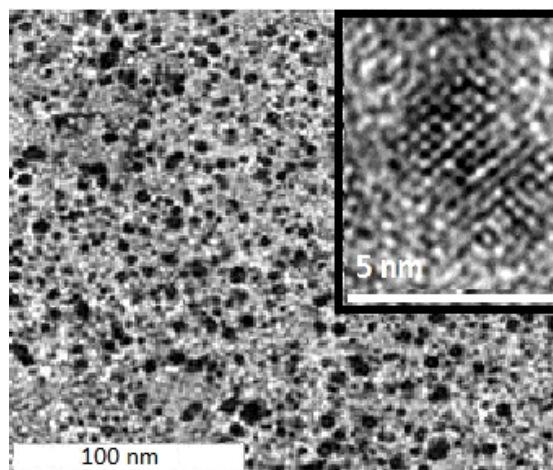
interaction with additional amount of albumin (inside cancer cells) were also investigated. Cell nuclei were stained with Hoechst 33342 fluorescent dye, for 5 min, at room temperature, in the dark. The image were taken by In Cell Analyzer 2000 automated microscope (GE Healthcare, UK). Image were taken with two different excitation/emission filters (543/605 nm for CdTe QDs and 350/455 nm for Hoechst 33342 dye).

## II. Results and Discussion

The TEM and HR TEM images of typical colloidal CdTe nanoparticles are shown in Fig. 1. In insert of Fig. 1 is shown an atom-resolved image of one CdTe-QD. As can be seen the shape of the nanoparticles is close to spherical and the average diameter of the nanoparticles is found to be approximately from 2.5 to 3.2 nm. It is seen in insert the crystalline structure of QDs is perfect. Averaged size of bionanoconjugates (or bionanocomplexes) were confirmed by AFM measurement, and it was about 10-15 nm.

For the evaluation of optical properties of pure QDs, pure HSA and QDs CdTe-HSA complex absorption spectra are recorded and analyzed. An addition of HSA to colloidal CdTe nanoparticles leads to a gradual decrease of optical density and broadening of exciton structure [20]. However, energy position of the exciton bands is not shifted. The obtained results indicate that the binding process between the QDs and the protein molecules change not the electron states in the QD.

Photoluminescence spectra of HSA under interaction with QDs have been recorded on spectrofluorimeter upon excitation wavelength optimal for the investigated QDs which is dependent on their size and shape resulting in a certain position of absorption bands. The photoluminescence intensity of HSA progressively decreases with increasing of the of CdTe QDs

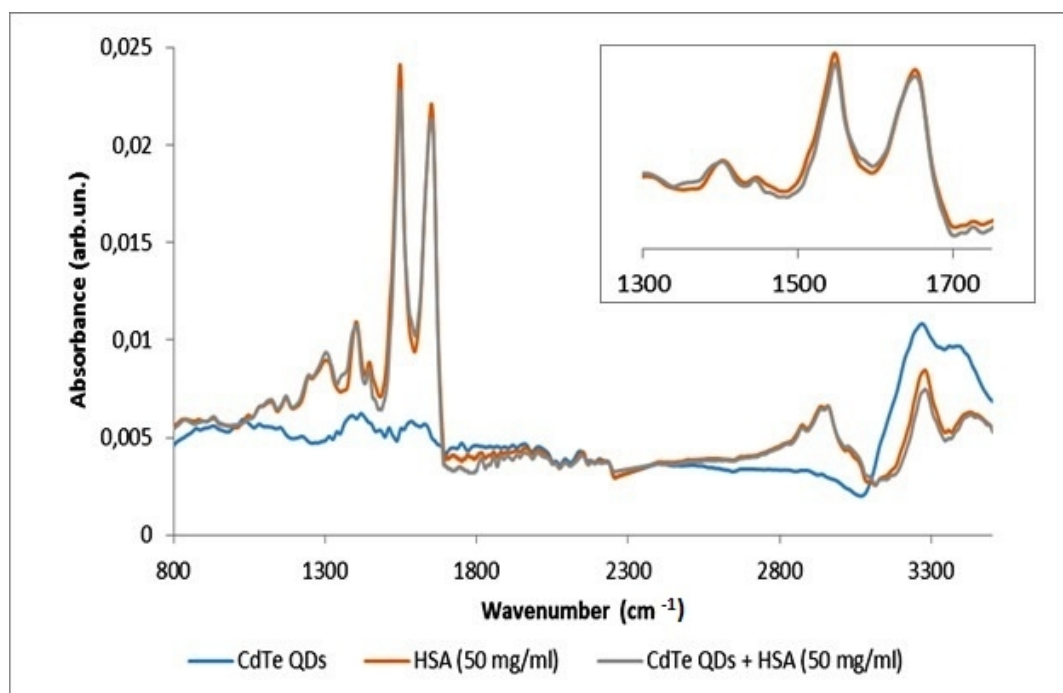


**Fig. 1.** TEM and HR TEM (insert) images of the colloidal CdTe quantum dots.

concentration. Fluorescence quenching is a powerful tool to characterize changes of the optical properties and determine the type of interaction between protein and quenchers in solution. The photoluminescence quenching mechanism for quantum dots can be determine from the Stern-Volmer equation. Obtained results, as in [19, 20] suggest that the nature of quenching is static, resulting in forming QDs CdTe-HSA bionconjugates.

Infrared and Raman spectroscopy are complementary techniques and they are commonly used for the chemical structure determination of molecules as well as the conformation changes and interaction between molecules [21, 22]. For analyze the oscillation spectra of the HSA, and tested the changes of the HSA structure after interaction with CdTe QDs, at first the FTIR spectroscopy was investigated. The obtained results are shown in Fig. 2 and presented in Table 1.

Infrared spectra of HSA contains typical lines corresponding to amide bands of proteins. Amide I band



**Fig. 2.** FTIR spectra of the CdTe QDs (blue), HSA (red), HSA after interaction with CdTe QDs (grey).



**Table 1**

Identification of the lines observed in the FTIR spectra of HSA (Fig. 5); s-strong, m-medium, w-weak

	Position of line (cm <sup>-1</sup> )	Identification	Reference
1	3429 (m)	O-H stretch	24, 25
2	3278 (m)	N-H stretch	24-26
3	2960, 2934, 2873 (m)	C-H stretch (asymmetric and symmetric methyl-)	24, 25
6	1650 (s)	Amide I (C=O stretch, CN stretch, CCN deformation, NH bend)	23, 24, 26
7	1547 (s)	Amide II (NH bend, CN stretch, CO in plane, CC, NC stretch)	23, 24, 26
8	1446(w)	C-H bend	24, 25
9	1402 (m)	COO- stretch and C-H bend	24, 26
10	1319 (m)	O-H bend	25
11	1259 (w)	Amide III (CN stretch, NH bend, CO in plane, CC stretch)	23, 24, 26
13	1129 (w)	skeleton vibration	25, 26

mainly occurs in the region of 1600 to 1700 cm<sup>-1</sup> and amide II band in the region of 1500-1550 cm<sup>-1</sup>. Amide I corresponds mainly to the stretching vibration of peptide carbonyl group (C=O), but also to CN stretching, CCN deformation, NH bending vibrations. Amide II band is attributed to C–N stretching coupled with N–H bending vibrations and in less intense to CO, CC, NC stretching vibrations [23, 24]. Apart from these two main lines, other characteristic signals for the HSA protein were reported. The weak line observed at 1259 cm<sup>-1</sup> corresponds to the amide III band and it can be assigned mainly to CN stretching, and NH bending vibrations [23, 24]. The region from 2800 cm<sup>-1</sup> to 3600 cm<sup>-1</sup> is also interesting, and associated with the bands corresponding to C-H, N-H and O-H stretching vibrations [25]. The N-H vibration lines recorded at 3278 cm<sup>-1</sup> and 3070 cm<sup>-1</sup> (very weak) are named amide A and amide B [26]. The line attributed to O-H bonds is observed approximately at 3429 cm<sup>-1</sup>, and C-H bands at around 2960 cm<sup>-1</sup>, 2934 cm<sup>-1</sup>, 2873 cm<sup>-1</sup>, (stretching vibration) as well as at 1446 cm<sup>-1</sup> (bending vibration) [24, 25]. Other bands are assigned to the chemical group of the amino acids in the HSA protein and to molecule's skeleton. The most unique for each sample is the region from 500 to 1300 cm<sup>-1</sup>, it is called as the fingerprint region [23, 25].

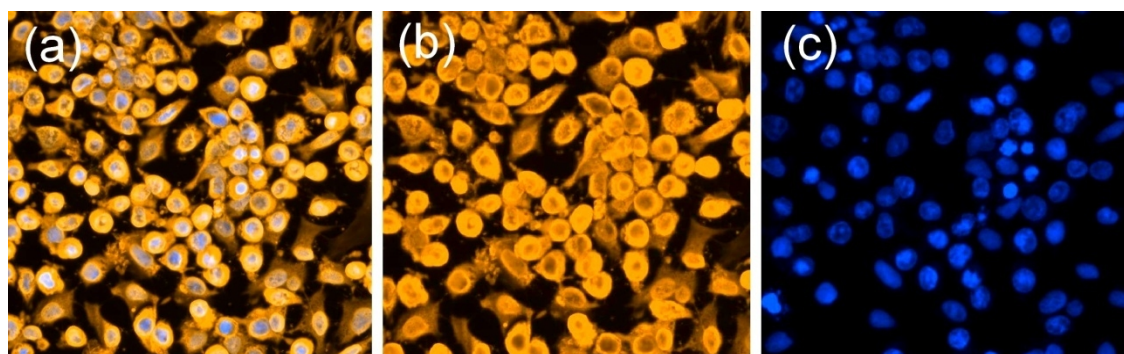
Both of the amide I and amide II lines indicate the secondary structure of protein (especially amide I) [27, 28]. Shifting of position of the peak maximum is not large, from 1650 cm<sup>-1</sup> to 1652 cm<sup>-1</sup> for amide I and from 1547 cm<sup>-1</sup> to 1548 cm<sup>-1</sup> for amide II. However, the peak's shapes and peak's intensity slightly changed also, and confirmed only slightly modification in the secondary structure of the HSA protein after interaction with the CdTe QDs. In the region from 1200 to 1500 cm<sup>-1</sup>, described as amide III region the structural changes were noticed also [29]. Collected Raman spectra confirmed results based on the analysis of infrared spectra. The major line observed at 1657 cm<sup>-1</sup> in Raman spectra and at 1650 cm<sup>-1</sup> for FTIR spectra assigned to the amide I bonds is characteristic for the  $\alpha$ -helical protein structure [23].  $\alpha$ -helix and  $\beta$  sheets are the most common type of secondary structure of protein. The  $\alpha$ -helix is coiled in a right-handed structure, and is stabilized by hydrogen bonding occurs between successive turns of the helix. In

$\beta$  sheets conformation (named zig-zag) amino acids lie either parallel or antiparallel to one another, and the hydrogen bonds are localized between the strands [30]. The mentioned amide I line was shifted from 1650 to 1652 cm<sup>-1</sup> in FTIR spectra and from 1657 cm<sup>-1</sup> to 1651 cm<sup>-1</sup> in Raman spectra, and its intensity decreased, indicating a slight reduction of  $\alpha$ -helical folding protein type. That means HSA conformation is not much changed, and the protein structure is similar to natural one.

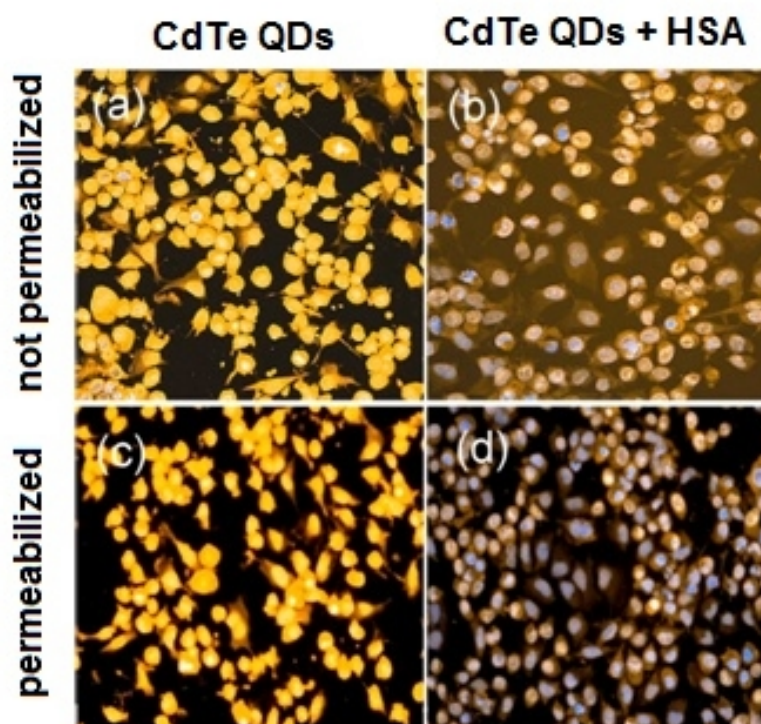
In order to prove that the CdTe QDs and CdTe QDs connected with HSA are useful for bio-imaging, their performance as fluorescent labels have been investigated. The pure CdTe nanoparticles without surface modification do not penetrate into the living cells. However, some of the cells in the culture has a relatively higher uptake of the QDs, and they fluorescence inside cell was noticed. Probably, they were dead and damaged cells. This suggests that pure CdTe QDs can be used like a marker for determination of vitality of the damaged cell.

The surface of quantum dots can be modified, for improving fluorescence properties as well as the endocytosis process [31, 32]. In [32] the thiol-capped CdTe QDs proved to be a good fluorescence marker for study of cell cycle of some human carcinoma cell lines. In first step of presented study the CdTe QDs were not modified, but the cells are fixed or permeabilized by standard laboratory methods, for increasing cell membrane permeability. Methanol-fixed 143b osteosarcoma cells treated with QDs give stained interior of the cells, including nuclear region (Fig.3). The fluorescence of the CdTe quantum dots is strong and clearly visible as orange color in Fig. 3 (a) and Fig. 3 (b), even in the lowest concentrations of CdTe QDs (8x10<sup>-2</sup> mmol l<sup>-1</sup>). The Hoechst 33342 fluorescent dye was used like a standard for cell nucleus localization, it is visible as blue color in Fig. 3(a) (weaker than quantum dots), and Fig. 3(c).

Permeabilization of cell membrane by Triton X-100 increased cell labeling, and uptake of CdTe QDs. It was demonstrated by strong quantum dots fluorescence, especially within the nucleus region, near the center of cell (Fig.4 c,d). After cells treatment by the CdTe QDs connected with albumin, less fluorescence intensity than CdTe without the protein was observed. However, the



**Fig. 3.** Osteosarcoma cells incubated with CdTe QDs and Hoechst 33342 fluorescent dye: orange color - CdTe QDs (a and b), blue color - Hoechst 33342 fluorescent dye (a and c).



**Fig. 4.** Osteosarcoma cells treated by (a) CdTe QDs without HSA, without cell permeabilization; (b) CdTe QDs with HSA, without cell permeabilization; (c) CdTe QDs without HSA, with cell permeabilization; (d) CdTe with HSA, with cell permeabilization.

fluorescence efficiency was still satisfactory and it provides opportunities for bio-imaging applications of this material (Fig. 4;  $8 \times 10^{-2} \text{ mmol l}^{-1}$  of CdTe QDs concentration).

CdTe QDs show chemical stability in PBS buffer under ambient conditions. Furthermore, the intracellular CdTe QDs can be imaged by strong fluorescence even after several days. As was demonstrated by Zheng et al. [33] glutathione-capped CdTe QDs were stable in cytoplasm and suitable for cell labeling, tracking, and other bioimaging applications. The conduct study also confirmed utility of pure QDs and QDs connected with human serum albumin for bioimaging of human carcinoma cells. Under the same procedure, there was no detectable emission from the control cells (without QDs in medium). Additionally, morphology of the cells treated with defined concentrations of CdTe QDs under standard conditions was not changed,

compared to the control. This indicates the very low toxicity of the CdTe QDs in the case of presented bio-imaging marker. Toxic effect can come from the disintegration of nanoparticles on toxic cadmium ions, therefore short time of exposition or nanoparticles covering partially prevents the toxic effect [8,34].

Obtained results confirmed a good luminescence intensity, stability and long photoluminescence lifetime of CdTe QDs as well as CdTe QD-HSA. BSA and HSA are often used to modify the surface of nanoparticles, including semiconductor nanoparticles [22], and leads to increase of its biocompatibility. The photoluminescence properties of prepared construct were still strong and they are useful for bioimaging of osteosarcoma cells. The CdTe QDs were mainly localized in nuclear region, what can be useful for labeling this part of cell. The QDs could be used for marking and tracking other organelles or

molecules, with additional biofunctionalization.

## Conclusions

In summary, CdTe QDs with average radiuses of 3 nm were obtained by chemical colloidal method, conjugated with human serum albumin to create CdTe QDs-HSA bionanocomplex. The potential ability to cancer cells bioimaging was examined. Quenching effect of QDs fluorescence is noticed, but the fluorescence properties are still satisfactory. Obtained data enable us to find optimal concentration of the CdTe QDs-HSA bioconjugate:  $20 \times 10^{-5}$  M. However, it is strongly associated with the concentration of HSA. The covering of QDs by protein reduce the ability of photoluminescence, but it is still at a high level. Through the use of a natural human protein with native structure,

the marker is more biocompatible, and would have less cytotoxicity. The low toxicity as well as high stability and long fluorescence lifetime of the CdTe QDs-HSA bionanocomplex in the case of their using as bioimaging probes for the 143b osteosarcoma cells is demonstrated. The results suggest that CdTe QDs-HSA bioconjugate can be potentially employed for bioimaging osteosarcoma cells with minimal adverse effect.

**Stolyarchuk I.D.** – Dr.Phys.-Math.Sci., Ass. Prof. of the theoretical and Applied Physics and Computer Modelling;

**Vojnarovska-Novak R.** – PhD-student;

**PolitY.** – Prof., Dr.Phys.-Math.Sci.;

**Sheregiy E.** – Prof., Dr.Phys.-Math.Sci.;

**Novak S.** – PhD-student;

**Romerovych-Misilak M.** – Dr.Bio.Sci., Prof.

- [1] V.S. Saji, H.C. Choe, K.W.K. Yeung, *Int.J. Nano- and Biomaterials* 3(2), 119 (2010).
- [2] S.M. Moghimi, A.C. Hunter, J.C. Murray, *FASEB J* 19, 311 (2005).
- [3] Muye Li, Fang Li, Zhicong He, Junpei Zhang, Junbo Han, Peixiang Lu, *J. Appl. Phys.* 116, 233106 (2014).
- [4] I. Fenoglio, B. Fubini, E.M. Ghibaudi, F.Turci, *Adv. Drug Deliv. Rev.* 63, 1186 (2011).
- [5] J.B. Blanco-Canosa, M. Wu, K. Susumu, E.Petryayeva, T.L. Jennings, P.E. Dawson, W.R. Algar, I.L. Medintz, *Coord. Chem. Rev.* 263- 264, 101 (2014).
- [6] Mingzhen Yao, Xing Zhang, Lun Ma, Wei Chen, Alan G. Joly, Jinsong Huang, Qingwu Wang, *J. Appl. Phys.* 108, 103104 (2010).
- [7] M. Gao, C. Lesser, S. Kirstein, H.Möhwald, A.L. Rogach, H. Weller, *J. Appl. Phys.* 87, 2297 (2000).
- [8] A.M. Derfus, W. Chan, S.N. Bhatia, *Nano Lett.* 4, 11 (2004).
- [9] Q. Xiao, S. Huang, Z.D. Qi, B. Zhou, Z.K. He, Y. Liu, *BBA-Proteins Proteome* 1784, 1020 (2008).
- [10] L. Shao, C. Dong, F. Sang, H. Qian, J. Ren, *J. Fluoresc.* 19, 151 (2009).
- [11] Q. Xiao, S. Huang, W. Su, P. Li, J. Ma, F. Luo and Y. Liu, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 102, 76(2013).
- [12] D. Wu, Z. Chen and X. Liu, *Spectrochimica Acta part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 84, 178 (2011).
- [13] J. Hemmateenejad and S. Yousefinejad, *J. Molecular Structure* 1037, 317 (2013).
- [14] E.A. Bhogale, N. Patel, J. Mariam, P.M. Dongre, A. Miotello, D.C. Kothari, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 102, 257 (2013).
- [15] H.H. Luu, Q. Kang, J. Kyung Park, W. Si, Q. Luo, W. Jiang, H. Yin, A.G. Montag, M.A. Simon, T.D. Peabody, R.C. Haydon, C.W. Rinker-Schaeffer, T.-C. He, *Clinical & Experimental Metastasis* 22, 319 (2005).
- [16] C. Cappadone, C. Stefanelli, E. Malucelli, M. Zini, C. Onofrillo, A. Locatelli, M. Rambaldi, A. Sargenti, L. Merolle, G. Farruggia, A. Graziadio, L. Montanaro, and S. Iotti, *Biochem. Biophys. Res. Commun* 467(2), 348(2015).
- [17] C. Wang, Q. Ma, W. Dou, S. Kanwal, G. Wang, P. Yuan, and X. Su, *Talanta* 77(4), 1358 (2009).
- [18] D.V. Korbytyak, S.M. Kalytchuk, I.I. Geru, *J. Nanoelectronics and optoelectronics* 4(1), 1 (2009).
- [19] A.I. Savchuk, I.D. Stolyarchuk, P.M. Grygoryshyn, O.P. Antonyuk, and T.A. Savchuk, *Proc. of SPIE* 9066, 906618(2013).
- [20] I.D. Stolyarchuk, O. A. Shporta, *Physics and Chemistry of Solid State* 17(4), 498 (2016).
- [21] J.N. Tian, J.Q. Liu, W.Y. He, Z.D. Hu, X.J. Yao, and X.G. Chen, *Biomacromolecules* 5, 1956 (2004).
- [22] J. Liang, Y. Cheng, and H. Han, *J. Mol. Struct.* 892, 116 (2008).
- [23] A. Barth and P.I. Haris (Eds.), *Biological and Biomedical Infrared Spectroscopy* (IOS Press, 2009).
- [24] A.I. Ivanov, R.G. Zhibankov, E.A. Korolenko, E.V. Korolik, L.A. Meleshchenko, M. Marchewka, and H. Ratajczak, *J. Appl. Spectrosc.* 60, 399 (1994).
- [25] J. Coates, *Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach in: R.A. Meyers (Ed.) Encyclopedia of Analytical Chemistry* (John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 2000).
- [26] J. Kong and S. Yu, *Acta Biochim. Biophys. Sinica* 39(8), 549 (2007).
- [27] C. Ota, S. Noguchi, and K. Tsumoto, *Biopolymers* 103(4), 237 (2015).
- [28] S. Tabassum, W.M. Al-Asbahy, M. Afzal, and F. Arjmand, *J. Photochem. Photobiol. B: Biology* 114, 132(2012).

- [29] Q. Wang, P. Liu, X. Zhou, X. Zhang, T. Fang, P. Liu, X. Min, and X. Li, J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry 230, 23 (2012).
- [30] G. Walsh, Proteins: Biochemistry and Biotechnology (John Wiley & Sons, Chichester, 2002).
- [31] Li-wei Liu, Si-yi Hu, Ying Pan, Jia-qi Zhang, Yue-shu Feng, and Xi-he Zhang, Beilstein J. Nanotechnol 5, 919 (2014).
- [32] Shen Zheng, Ji-Yao Chen, Jun-Yong Wang, Lu-Wei Zhou, and Qian Peng, J. Appl. Phys. 110, 124701 (2011).
- [33] Y. Zheng, S. Gao, and J.Y. Ying, Adv. Mater. 19, 376 (2007).
- [34] A. Maureen Walling, J.A. Novak and J.R.E. Shepard, Int. J. Mol. Sci. 10, 441 (2009).

І.Д. Столярчук, Р. Войнаровська-Новак, Я. Політ, Є. Шерегії, С. Новак,  
М. Ромерович-Місілак

## **Квантові точки CdTe та їх біокон'югати із альбуміном крові людини для флуоресцентної візуалізації**

Методи оптичної спектроскопії використовувались для дослідження взаємодії між квантовими точками (КТ) CdTe з альбуміном крові людини (HSA), а також ефективність флуоресцентної візуалізації біокон'югатів КТ CdTe-HSA в порівнянні з колоїдними квантовими точками CdTe у ракових клітинах остеосаркоми людини. Вторинна структура HSA подібна нативній формі, що свідчить про біосумісність підготовлених біонанокон'югатів. Біокон'югати КТ CdTe-HSA демонструють хімічну стабільність в фосфатно-сольовому буфері (PBS) в умовах навколишнього середовища та стабільність в цитоплазмі і підходять для маркування клітин, відстеження та іншої біовізуалізації. Квантові точки CdTe, розташовані в ракових клітинах остеосаркоми, демонструють високу інтенсивність люмінесценції. Інтенсивність випромінювання квантових точок CdTe, пов'язаних з альбуміном у біокон'югатах, менша колоїдних квантових точок, але є задовільною і стабільною та має тривалий час фотолюмінесценції. Це свідчить про те, що біонанокон'югати КТ CdTe-HSA можуть використовуватись в якості флуоресцентного зонда для маркування ракових клітин, відстеження та інших застосувань у біовізуалізації.

**Ключові слова:** CdTe, квантова точка, наночастинка, альбумін крові людини, гасіння флуоресценції, ракові клітини остеосаркоми, біонанокон'югат, біовізуалізація.

Л.О. Матвеева, Є.Ф. Венгер, Р.В. Конакова, О.Ю. Колядіна,  
П.Л. Нелюба, В.В. Шинкаренко

## Вплив зовнішніх дій на механічні напруження і електронні параметри гетеросистем з $C_{60}$ фулеренами

*Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є.Лашкарьова НАН України, пр. Науки, 45, Київ, 03028, Україна,  
e-mail: [matveeva@isp.kiev.ua](mailto:matveeva@isp.kiev.ua)*

В роботі приведені результати комплексного дослідження гетеросистем  $C_{60}/Si$ : кристалічної структури і складу плівок, внутрішніх механічних напружень, електронних параметрів плівки і межі поділу плівка-підкладка та впливу на них зовнішніх дій (ультрафіолетового опромінення, термічного відпалу, гамма та мікрохвильового опромінення). Встановлено перевагу мікрохвильової обробки перед іншими: відсутність розпаду фулеренів, повне усунення внутрішніх механічних напружень в гетеросистемі та покращення її електронних параметрів. Розроблені методи усунення розвалу молекул  $C_{60}$  під дією інших обробок. Термічний відпал і УФ-опромінення пропонується проводити у вакуумі, а для  $\gamma$ -опромінення наносити захисне покриття на поверхню плівки ( $GeO_x$  або  $SiO_x$ ) для усунення взаємодії фулеренів з киснем. В сонячних комірках з плівками  $C_{60}$  в полімерній матриці на Si встановлена суттєва перевага титанових контактів перед золотими, особливо після мікрохвильової обробки. Контактний опір зменшувався в результаті гібридизації  $3d$ -орбіталей титану і  $2p$ -орбіталей фулеренів з утворенням карбідів  $Ti_xC_{60}$  та радіаційно-стимульованої дифузії металів, яка збільшує площу контакту.

**Ключові слова:** фулерени  $C_{60}$ , гетеросистеми, кристалічна і зонна структура плівок, внутрішні механічні напруження, електронні параметри, термічна і радіаційні обробки.

*Стаття постуила до редакції 21.04.2017; прийнята до друку 05.06.2017.*

### Вступ

Відкриття молекул  $C_n$  з парним числом атомів вуглецю (фулеренів) сприяло створенню нових вуглецевих матеріалів і гетеросистем на їх основі. Серед відомих фулеренів молекули  $C_{60}$  найбільш симетричні і стабільні [1]. Вони формують молекулярний кристал з напівпровідниковими властивостями. Гетеросистеми з плівками  $C_{60}$  і гібридні гетеросистеми з фулеренами в полімерній матриці використовуються в електронній інженерії, сенсорії і сонячних комірках [2]. Їх властивості визначаються умовами виготовлення гетеросистем і впливом на них зовнішніх дій [3]. Фізичні властивості гетеросистеми не є простою сумою або усередненням властивостей плівки і підкладки. Вони набувають нових властивостей завдяки виникненню на межі поділу плівка-підкладка механічних напружень і електронних станів, які суттєво змінюють зонну структуру напівпровідника і його електронні властивості.

Мета роботи – використання зовнішніх чинників (термічного відпалу, ультрафіолетового, гамма і

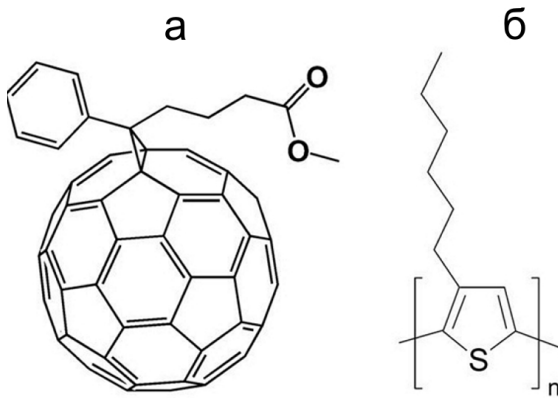
мікрохвильового опромінення) для визначення їх ефективності в збереженні складу плівки, покращенні її електронних параметрів і межі поділу плівка-підкладка, а також зменшення внутрішніх механічних напружень в гетеросистемі без розпаду фулеренів.

### I. Умови отримання плівок та методи дослідження гетеросистем

Плівки  $C_{60}$  були осаджені на підкладки кремнію із молекулярного пучка фулеренів у вакуумі при сублімації фулеритового порошку  $C_{60}$  (ступінь чистоти 99,9 %) із танталової комірки Кнудсена, нагрітої резистивно до 550 °C [4]. Метод дозволяє отримувати плівки різної товщини в єдиному технологічному циклі, змінюючи відстань між джерелом фулеренів і підкладкою. Підкладки не підігрівали з метою усунення в гетеросистемах механічних напружень термічної природи. Поверхню плівок досліджували в атомно-силовому мікроскопі Nanoscope IIIa в режимі періодичної моди. Атомно-



**Рис. 1.** Схематичне зображення досліджуваної структури: 1 – кремнієва підкладка, 2 – нижній шар металізації, 3 – полімерний шар з C<sub>60</sub>, 4 – верхні омичні контакти.



**Рис. 2.** Схематичне зображення PCBM (а) і P3NT (б) молекул.

силова мікроскопія дає інформацію про рельєф поверхні. Склад і кристалічну структуру плівки визначали із спектрів комбінаційного розсіювання світла, отриманих на монохроматорі DFS-24 при кімнатній температурі. Механічні напруження  $\sigma$  в плівках і їх знак визначали із профілю вигину гетеросистеми, записаного на профілографі П-104, по формулі Стоуні  $s = \frac{Ed^2}{6Rt(1-n)}$  [5]. Тут  $E$  – модуль

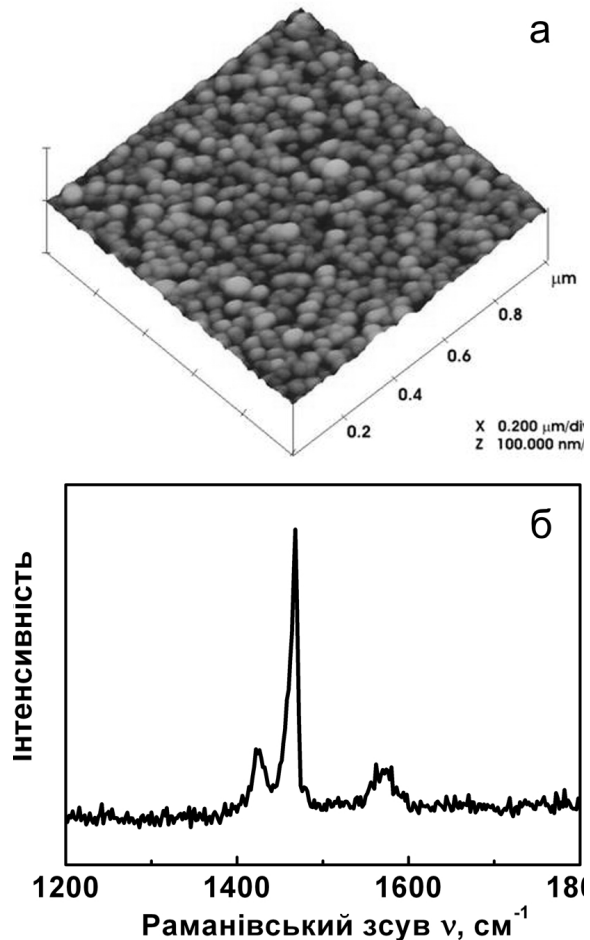
Юнга підкладки,  $d$  і  $n$  – її товщина і коефіцієнт Пуассона,  $R$  – радіус вигину гетеросистеми. Механічні напруження в плівці і підкладці визначали також із спектрів електровідбивання світла по зміні їх забороненої зони в порівнянні з об'ємними зразками. Спектри вимірювали електролітичним методом [6] при кімнатній температурі на подвійному монохроматорі ДМР-4. Зразки знаходились в електролітичній комірці з кварцовим вікном і 0.1 нормальним розчином хлористого калію в дистильованій воді. Даний метод дозволяє досліджувати тільки напівпровідники і тільки в області прямих переходів. При віддаленні від них сигнал зникає [7]. Аналіз спектрів проводили трьохточковим методом Аспнеса з врахуванням енергії домінуючих піків і відношення їх інтенсивності [8]. В плівках досліджували переходи в області енергій 1.6 еВ і 2.1 еВ, а в підкладках в спектральній області 3.4 еВ, яка відповідає ширині забороненої зони кремнію. Крім енергії переходів,

визначали також параметр розширення спектру  $\Gamma$  і час енергетичної релаксації збуджених світлом носіїв заряду  $\tau$ . Вони характеризують структурну досконалість досліджуваної поверхні.

Сонячна комірка (рис. 1) складалась із кремнієвої підкладки, нижнього шару металізації (титанова плівка товщиною 40 нм) і плівки із суміші полімерів PCBM з фулеренами C<sub>60</sub> (6,6-феніл-C<sub>60</sub>-бутилат метилового ефіру) і P3NT (полі-3 гексотіофен). Схематичне зображення цих полімерів показано на рис. 2, а і б, відповідно. Суміш полімерів розчиняли в толуолі і наносили на поверхню титанового шару в центрифугі. При створенні сонячних комірок велика увага приділялась вибору типу металізації омичних контактів. По дві пари золотих і титанових контактів наносили через маску на поверхню гібридної полімерної плівки. Для вимірювання контактної опору використано чотирьохзондовий метод. Одну пару зондів стабілізували по струму, а на другій парі вимірювали напругу.

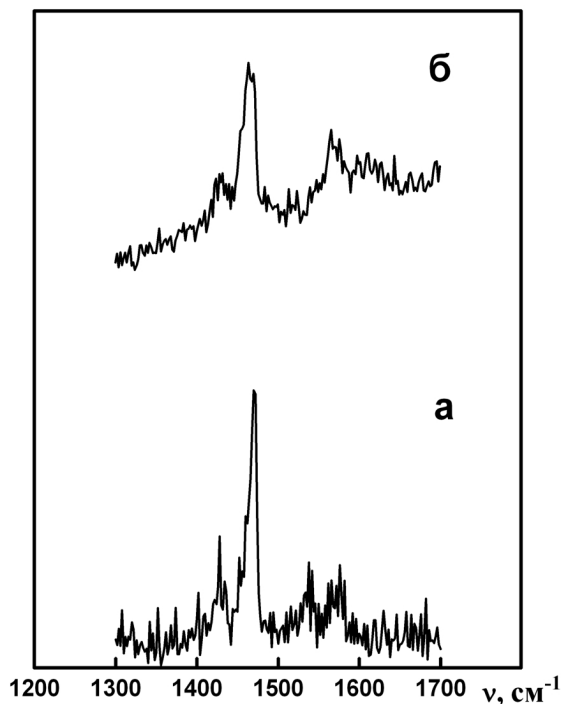
## II. Експериментальні результати і їх обговорення

На рис. 3, а показано атомно-силове зображення поверхні плівки C<sub>60</sub> товщиною 2 мкм. Видно, що



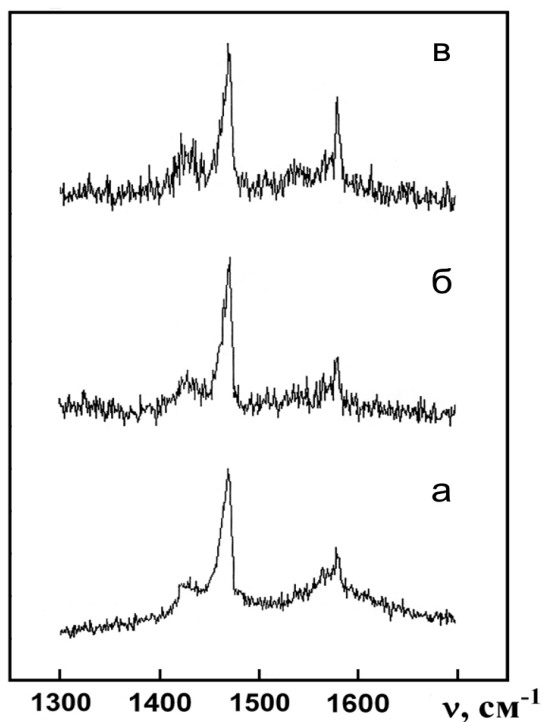
**Рис. 3.** АСМ зображення поверхні (а) і спектр КР (б) плівки C<sub>60</sub>.

*I*, відн. од.



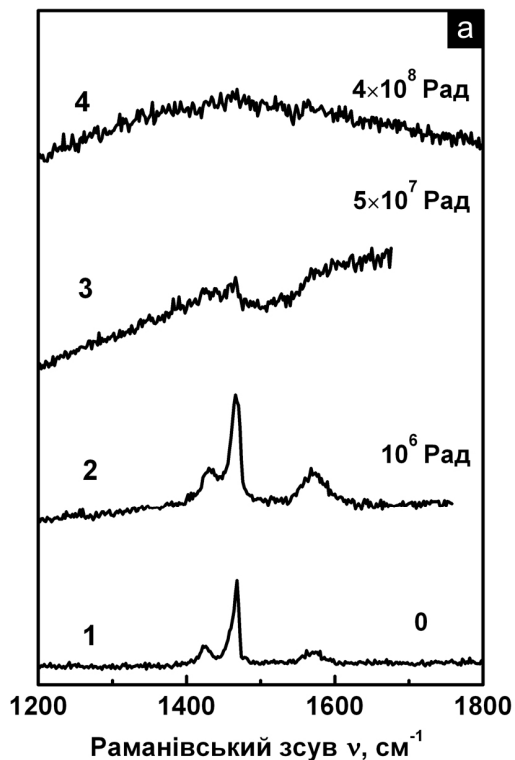
**Рис. 4.** Спектри КРС плівок  $C_{60}$  в гетеросистемі  $C_{60}/Si$  до (а) і після (б) ізотермічного відпалу в вакуумі ( $T_{\text{ann}} = 800^{\circ}C$ ).

*I*, відн. од.



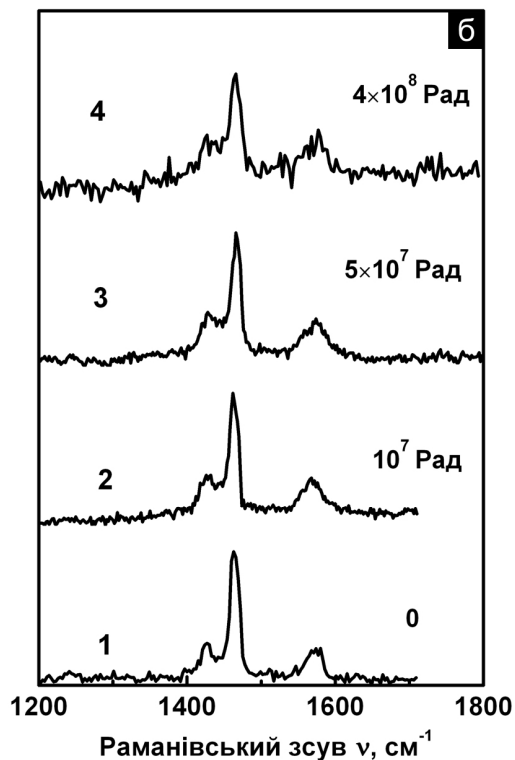
**Рис. 5.** Спектри КРС плівок  $C_{60}$  в гетеросистемі  $C_{60}/Si$  до (а) і після УФ-опромінення впродовж 1 години (б) і 5 годин (в).

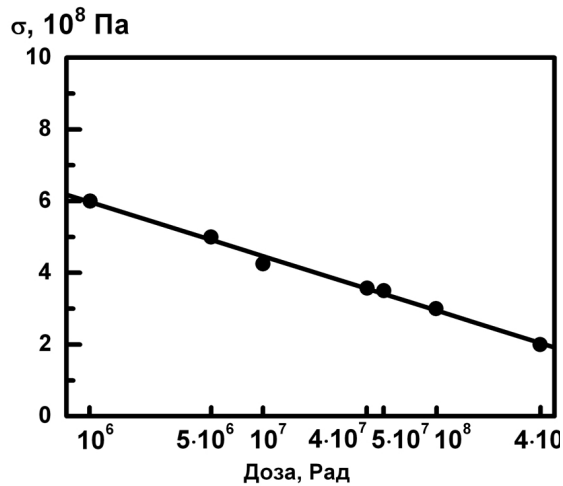
*I*, відн. од.



**Рис. 6.** Спектри КРС плівок  $C_{60}$  в гетеросистемі  $C_{60}/Si$  (а) і  $GeO_x/C_{60}/Si$  (б) при різних дозах опромінення  $\gamma$ -квантами.

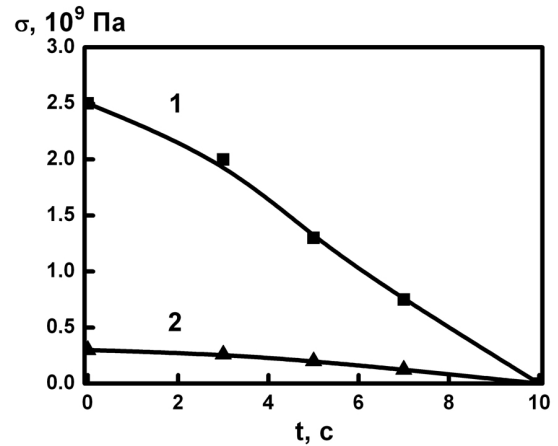
*I*, відн. од.





**Рис. 7.** Залежність внутрішніх механічних напружень в плівці C<sub>60</sub> на Si від дози γ-опромінення.

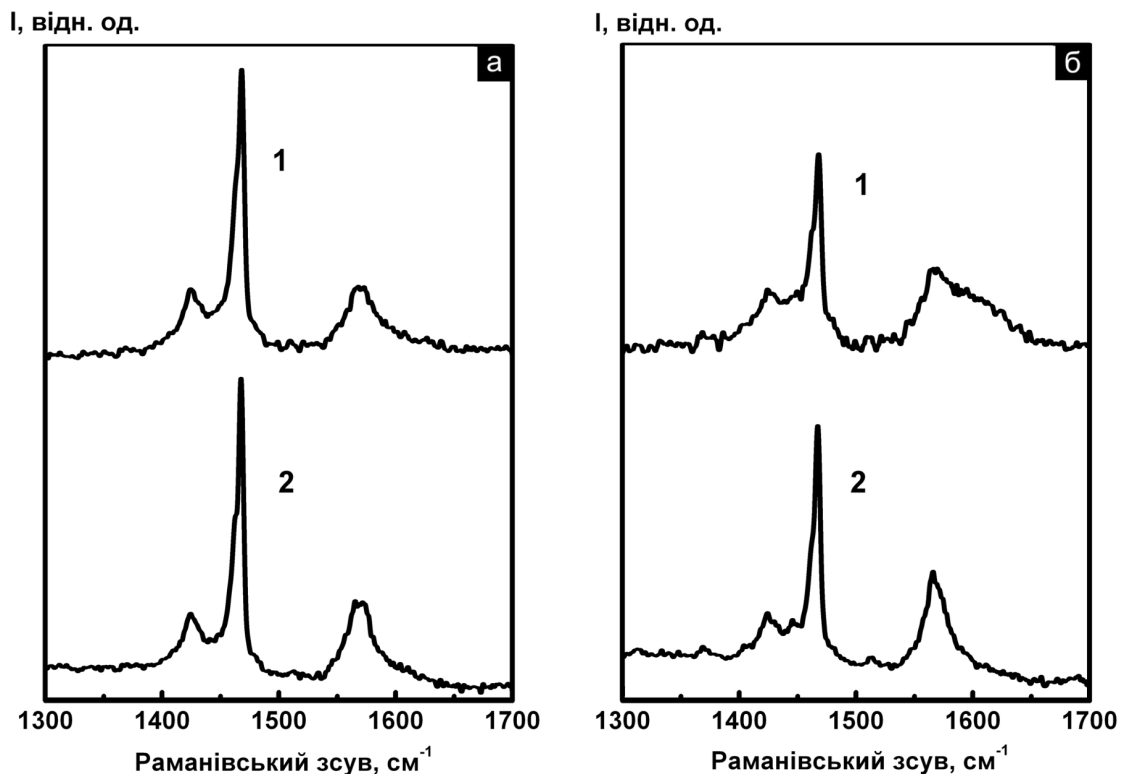
поверхня плівки гладка, без виступів і впадин, з рівномірним розташуванням фулеренів по поверхні. На рис. 3, б показано спектр комбінаційного розсіювання світла цієї плівки. Інтенсивна смуга на частоті 1470 см<sup>-1</sup> відповідає коливанням молекул фулеренів в кристалі, а на частотах 1425 і 1575 см<sup>-1</sup> менш інтенсивні смуги відповідають коливанням атомів вуглецю в молекулі. Кількість вуглецевих атомів в молекулі C<sub>n</sub> завжди парна. Вона містить обов'язково 12 гексагонів і n-12 пентагонів. Молекула C<sub>60</sub> нагадує по формі футбольний м'яч, покриття якого складається з 12 гексагонів і 48 пентагонів. Зв'язок між гексагонами короткий і



**Рис. 9.** Залежність внутрішніх механічних напружень в плівці C<sub>60</sub> на Si від тривалості мікрохвильової обробки. Товщина плівки C<sub>60</sub> 0.35 мкм (1) і 2 мкм (2).

подвійний, а між гексагоном і пентагоном довший і одинарний. При збудженні молекул він розривається першим, а в плівці виникає більш щільна аморфна вуглецева фаза на частоті 1600 см<sup>-1</sup> [9]. Внаслідок розвалу молекул як в процесі виготовлення гетеросистеми [4], так і при зовнішніх діях, поверхня плівки грубішає, на ній появляються бугри і впадини, інтенсивність смуги на частоті 1470 см<sup>-1</sup> зменшується [10].

Відомо, що при ультрафіолетовому опроміненні, а також при термічному відпалі в природних умовах фулерени розпадаються [11, 12]. Ми показали, що при проведенні даних обробок у вакуумі вони не



**Рис. 8.** Спектри КРС однофазних плівок C<sub>60</sub> товщиною 0.35 мкм (а), 2 мкм (б) до (1) і після (2) 10 с мікрохвильової обробки.



розпадаються. На рис. 4 приведені спектри КРС плівок  $C_{60}$  на Si після опромінення у вакуумі впродовж 1 години (а) і 5 годин (б). На рис. 5 показані спектри КРС плівок до (а) і після (б) відпалу гетеросистеми  $C_{60}/Si$  у вакуумі при  $650^\circ C$ . Це означає, що фулерени розвалюються не в комірці Кнудсена, а при взаємодії з поверхнею підкладки. Цей висновок було підтверджено також при отриманні плівок  $C_{60}$  із порошку, який залишався в комірці після попереднього осадження фулеренів. Розпад фулеренів при  $\gamma$  опроміненні (рис. 6, а) був усунений нами (рис. 6, б) шляхом нанесення на поверхню плівки  $C_{60}$  захисного покриття  $GeO_x$  або  $SiO_2$  для запобігання її взаємодії з киснем [13]. При  $\gamma$  опроміненні без захисного покриття плівки в гетеросистемах  $C_{60}/Si$  зменшувався рівень механічних напружень через виникнення вуглецевої фази після розвалу фулеренів (рис. 7).

Мікрохвильову обробку гетеросистем (2,45 ГГц, питома потужність  $1,5 \text{ Вт/см}^2$  з інтервалом 2...3 секунди загальною тривалістю 10 секунд) проводили на повітрі без захисних покриттів плівки. В процесі опромінення зразки не нагрівались, склад плівок не змінювався, смуга при  $1600 \text{ см}^{-1}$ , характерна для спектрів КРС вуглецевих аморфних плівок, не з'являлась (рис. 8). Відомо [5], що тонкі плівки мають більший рівень механічних напружень в порівнянні з товстими. При збільшенні тривалості мікрохвильової обробки зменшувались механічні напруження в плівках різної товщини (рис. 9). Після 10 секунд опромінення гетеросистема випрямилась, що свідчить про повну релаксацію в ній внутрішніх механічних напружень.

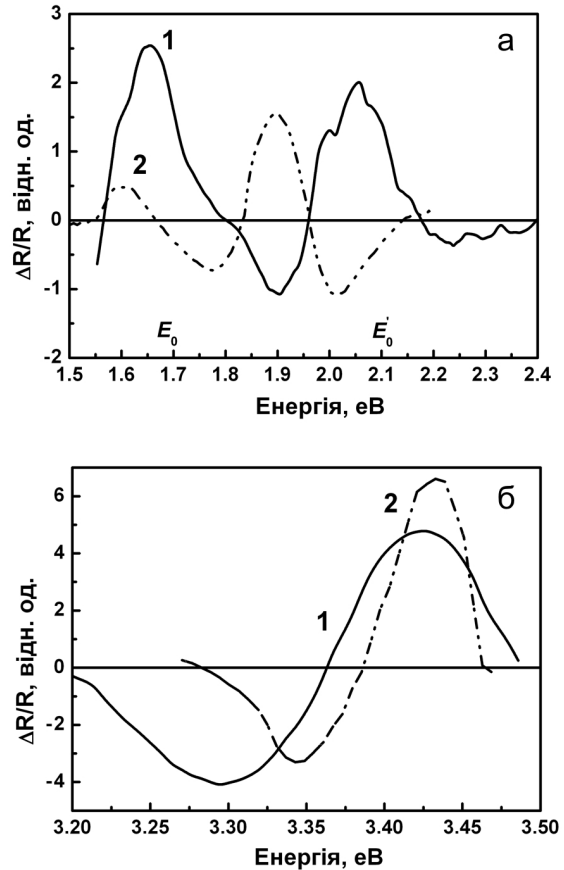
До і після мікрохвильової обробки вимірювали механічні напруження і спектри електровідбивання плівки та межі поділу  $C_{60}/Si$ . Релаксація напружень зменшувала ширину забороненої зони плівки для обох переходів (рис. 10, а), бо зменшувались напруження стиснення, і збільшувала заборонену зону підкладки до 3,38 eV (рис. 10, б), що відповідає кристалам кремнію. В таблиці приведені електронні параметри (ширина забороненої зони  $E_g$ , розширення спектру  $\Gamma$ , час енергетичної релаксації збуджених світлом носіїв заряду  $\tau$  і внутрішні механічні напруження в гетеросистемі) до і після 10 секунд мікрохвильової обробки. По зміні енергії переходу і механічних напружень в плівках були встановлені залежності  $dE_g/d\sigma = -2,8 \cdot 10^{-10} \text{ eV/Па}$  і  $4,2 \cdot 10^{-10} \text{ eV/Па}$  для першого і наступного переходів, відповідно. До наших досліджень ці дані в літературі були відсутні.

В сонячних комірках визначали сумарний опір

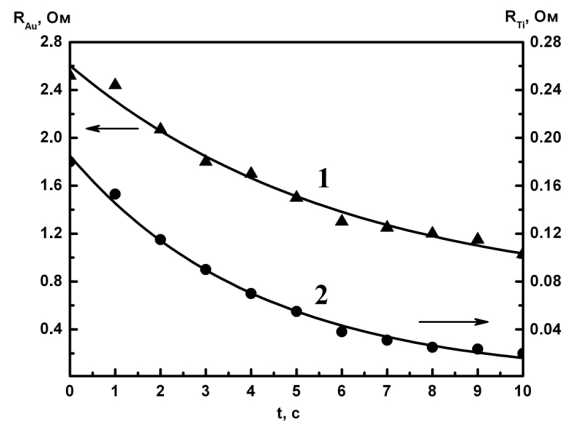
**Таблиця**

Електронні параметри плівки  $C_{60}$  і внутрішні механічні напруження в гетеросистемі  $C_{60}/Si$  до і після 10 секунд мікрохвильового опромінення.

Опромінення	$E_g$ , eV	$\Gamma$ , meV	$\tau$ , $10^{-15}$ c	$\sigma$ , $10^8$ Па
до	1,700	235	2,8	2,5
після	1,628	63	10,8	0

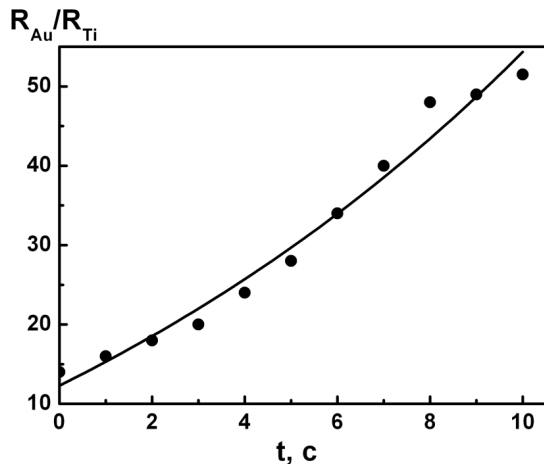


**Рис. 10.** Спектри електровідбивання плівки  $C_{60}$  (а) і підкладки Si (б) до (1) і після (2) мікрохвильової обробки.



**Рис. 11.** Залежність повного опору структури від тривалості мікрохвильового опромінення при золотій (крива 1) і титановій (крива 2) верхній металізації.

структури метал-полімерний композит-метал для кожного типу металевих контактів. Опір вихідних структур залежав від типу верхньої металізації. До мікрохвильового опромінення золота металізація мала опір в кілька разів більший, ніж титанова. Це можна пояснити виникненням хімічного зв'язку Ti-C і утворенням сполук  $Ti_xC_{60}$  шляхом гібридизації  $d$ -металічної і  $p$ -фулеренової орбіталей, бо атоми вуглецю взаємодіють тільки з титаном і лантаном і не взаємодіють з іншими металами [14].



**Рис. 12.** Залежність відношення опорів структури із золотою металізацією  $R_{\text{Au}}$  до опорів структури з титановою металізацією  $R_{\text{Ti}}$  від тривалості мікрохвильової обробки.

На рис. 11 показана залежність контактної опорів від часу мікрохвильової обробки для золотої (крива 1) і титанової (крива 2) металізацій. Після 10 секунд мікрохвильового опромінення відношення опорів  $R_{\text{Ti}}/R_{\text{Au}}$  зменшилось в 50 разів (рис. 12). Отриманий результат можна пояснити тим, що радіаційно-стимульована дифузія в приконтактних областях Ті-полімер і Ау-полімер збільшує площу контактів, а карбід титану  $\text{Ti}_x\text{C}_{60}$  виникає як в області точкових верхніх титанових контактів, так і по всій поверхні нижнього титанового контакту з підкладкою кремнію.

## Висновки

В роботі представлені результати комплексного дослідження гетеросистем з  $\text{C}_{60}$  фулеренами на кремнієвих підкладках і впливу на них зовнішніх чинників (термічного відпалу, ультрафіолетового, гамма і мікрохвильового опромінення). Встановлено значну перевагу імпульсної мікрохвильової обробки (2,45 ГГц, питома потужність  $1,5 \text{ Вт/см}^2$  з інтервалом 2...3 секунди загальною тривалістю 10 секунд) перед іншими використаними обробками. Це відсутність розпаду фулеренів  $\text{C}_{60}$  в плівках, повне усунення внутрішніх механічних напружень в гетеросистемі, покращення електронних параметрів півки і підкладки, зменшення контактної опорів металевих контактів, значну перевагу титанових контактів перед золотими завдяки утворенню карбідів  $\text{Ti}_x\text{C}_{60}$ . Важливо також, що короткочасова мікрохвильова обробка гетеросистем з фулеренами  $\text{C}_{60}$  є найбільш ефективною в порівнянні з іншими обробками з точки зору зменшення внутрішніх механічних напружень в гетеросистемі без розпаду фулеренів. Крім того, вона проста, швидка, дешева і не потребує багато енергії та коштовного обладнання.

**Матвеева Л.О.** - професор, д. ф.-м. н., головний науковий співробітник;

**Венгер Є.Ф.** - чл.-к. НАНУ, професор, д. ф.-м. н., завідувач відділом;

**Конакова Р.В.** - професор, д. т. н., завідувач лабораторією;

**Колядіна О.Ю.** - науковий співробітник;

**Нелюба П.Л.** - науковий співробітник;

**Шинкаренко В.В.** - к. ф.-м. н., старший науковий співробітник.

- [1]. А.В. Елецкий, Б.М. Смирнов, Успехи физических наук 161(7), 173 (1991).
- [2]. L.K. Narayanan, M. Jamaguchi, Solar energy materials and solar cells 75, 345 (2003).
- [3]. Н.Л. Дмитрук, О.Ю. Борковская, Л.А. Матвеева, С.В. Мамыкин, Д.О. Науменко, Сборник научных статей «Наноструктуры в конденсированных средах» (Минск, издательский центр БГУ, 2008).
- [4]. П.Л. Нелюба, Технология и конструирование в электронной аппаратуре 6, 35 (2011).
- [5]. Р.У. Гоффман, Физика тонких плёнок. Современное состояние исследований и технические применения. Т. III (Мир, Москва, 1968).
- [6]. В.А. Тягай, О.В. Снитко, Электроотражение света в полупроводниках (Наукова думка, Киев, 1980).
- [7]. М. Кардона, Модуляционная спектроскопия (Мир, Москва, 1972).
- [8]. D.E. Aspnes, Surf. Sci. 37(2), 418 (1973).
- [9]. M. Manfredini, C.E. Bottani, P. Milani, J. Appl. Phys. 78(10), 5945 (1995).
- [10]. P.C. Eklund, A.M. Rao, Ping Zhou, Ying Wang, J.M. Holden, Thin Solid Films 257(2), 185 (1995).
- [11]. Е.Ф. Венгер, Е.Ю. Колядина, Л.А. Матвеева, И.Н. Матиюк, П.Л. Нелюба, Э.М. Шпилевский, Сборник научных статей «Наноструктуры в конденсированных средах» (Минск, Институт тепло- и массообмена НАН Беларуси, 2014).
- [12]. Т.Л. Макарова, ФТП, 35(3), 257 (2001).
- [13]. Л.А. Матвеева, В.А. Юхимчук, П.Л. Нелюба, Э.М. Шпилевский, В.И. Хиврич, Сборник научных трудов «Углеродные наноструктуры» (Минск, Институт тепло- и массообмена НАН Беларуси, 2006).
- [14]. T.R. Ohno, Y. Chen, S.E. Harvey, G.H. Kroll, P.J. Benning, J.H. Weaver, L.P.F. Chibante, and R.E. Smalley, Phys. Rev. B 47(4), 2389 (1993).

L.A. Matveeva<sup>1</sup>, E.F. Venger, R.V. Konakova, E.Yu. Kolyadina,  
P.L. Neluba, V.V. Shynkarenko

## Effect of Microwave Radiation on the Band Structure and Electronic Parameters of the Heterosystems with Fullerenes

*V. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics NAS of Ukraine, Kyiv, Ukraine, [matveeva@isp.kiev.ua](mailto:matveeva@isp.kiev.ua)*

The results of a complex study of C<sub>60</sub>/Si heterosystems are presented in this work: the crystal structure and composition of the films, internal mechanical stresses, electronic parameters of the film and the film-substrate interface, and the effect of external influences (ultraviolet irradiation, thermal annealing, gamma and microwave irradiation). The advantage of microwave treatment over others is established: the absence of fullerene decomposition, the removal of internal mechanical stresses in the heterosystem, and the improvement of its electronic parameters. Methods for remove the decomposition of C<sub>60</sub> molecules under the influence of other treatments have been developed. To eliminate the interaction of fullerenes with oxygen, it was proposed to perform thermal annealing and UV irradiation in vacuum, and in the case of  $\gamma$ -irradiation, apply a protective coating on the surface of the film (GeO<sub>x</sub> or SiO<sub>x</sub>). In solar cells with C<sub>60</sub> films in the polymer matrix on Si, a significant advantage of titanium contacts in comparison with gold is established, especially after microwave treatment. Contact resistance decreased as a result of hybridization of 3*d*-orbitals of titanium and 2*p*-orbitals of fullerenes with the formation of Ti<sub>x</sub>C<sub>60</sub> carbides and radiation-stimulated diffusion of metals, which increases the contact area.

**Key words:** fullerenes C<sub>60</sub>, heterosystems, crystal and band structure of the films, internal mechanical stresses, electronic parameters, thermal and radiation treatments.

V.V. Kidalov<sup>1</sup>, A.F. Dyadenchuk<sup>1</sup>, S.L. Khrypko<sup>2</sup>, O.S. Khrypko<sup>3</sup>

## Investigation the Structures ZnO:Al/SiO<sub>x</sub>/PorSi/p-Si/Al

<sup>1</sup>*Berdiansk State Pedagogical University, Shmidta str., 4, Berdiansk, Ukraine, 71100, [KidalovV.V@gmail.com](mailto:KidalovV.V@gmail.com)*

<sup>2</sup>*Classic Private University, Zhukovsky str., 70-b, Zaporizhzhya, Ukraine, 69000, [serg\\_992000@mail.ru](mailto:serg_992000@mail.ru)*

<sup>3</sup>*Zaporizhzhya State Engineering Academy, Soborny Ave., 226, Zaporizhzhya, Ukraine, 69000*

Was investigated the luminescent properties of the system ZnO:Al/SiO<sub>2</sub>/PorSi/Si, which was formed by the method of spray pyrolysis. The shift of the photoluminescence intensity at wavelengths of 350 - 450 nm happen due to the introduction of ZnO in porous silicon, the intensity increases with increasing concentration of aluminum from 1.5 at.% to 4.5 at.%.

**Keywords:** nanotechnology, porous silicon, ZnO, doping.

*Стаття поступила до редакції 27.04.2017; прийнята до друку 05.06.2017.*

## Introduction

Silicon in our time remains the dominant material of electronics. He is one of the most studied materials in nature and the second most abundant after oxygen.

Methods of getting, purification and processing of silicon, as well as technology of create on his based of integrated schemes for various purposes is now well established. In time of creation on the basis of silicon efficient light-emitting devices, first of all we faced with modifications task of radiate properties, due to the creation of porous silicon on its surface. [1-2] Tool that can significantly improve the luminescence efficiency of porous silicon is applied on the surface of nanosized metal oxides [3].

One of the traditional methods of making nanosized oxide is spray pyrolysis. Using this method is the possibility of doping the oxide layer by the introduction of impurities into the solution. The most effective admixtures are metals III-IV group in the periodic table of D. I. Mendeleev. In the framework of planar technology can implement a variety of applications of such structures in modern optoelectronic devices: optical microresonators, waveguides, MOS-diodes, lasers, and so forth [4].

The aim of this work is the definition and explanation of patterns of change in the fluorescent properties of the system ZnO/SiO<sub>2</sub>/PorSi, which includes in layer of ZnO of redundant aluminum, which introduced with help of spray pyrolysis.

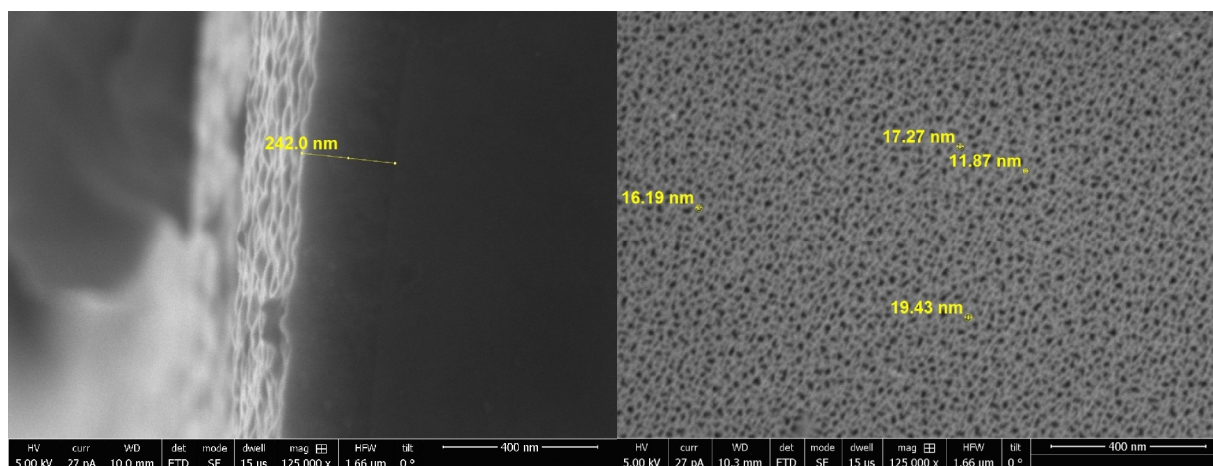
## I. Experimental techniques

For research were used plate of monocrystalline silicon which was grown by Chockhralski's method. They had a diameter of 100 mm and crystallographic orientation of the (100) doping of phosphorous for obtain *n*-conductivity and specific resistance of 1.5 Ohm-cm. Measurement of spectra of stationary photoluminescence was performed at room temperature in time of excitation light from an argon laser at a wavelength of 488 nm. Laser radiation power did not exceed 50 mW. Spectrums were recorded with using of monochromator MDR-23. In quality of photodetector during the time of registration of photoluminescence in the wavelength range 600-1000 nm were used photopanoramas PEM-62.

## II. The porous silicon

Porous silicon is one of form of the chemical element Si, which contains nanoporous clusters in its microstructure, which makes large ratio surface to volume. It was discovered in 1990 and formed on crystalline silicon wafers using electrochemical etching. Porous silicon has photoluminescence and electroluminescence [5].

First of all we were interested in identifying the impact of geometric and structural parameters of nanocrystals on the features of electronic and phonon excitations in nanostructures and their optical properties, as well as the establishment of regularity and clarify the



**Fig. 1.** The morphology of porous silicon after anodizing.

mechanisms, which responsible for radiation nanocrystals on various stages of structural transformation.

It is known that the morphology of porous silicon affects a number of factors. To them can to be include conductivity type monocrystalline silicon, crystallographic orientation plates, resistivity, dopant type, light regime (the wavelength of light used, light intensity, duration), current density, time of the process of anodizing, the electrolyte composition and etc.[2].

It was necessary at first experimentally and theoretically investigates the mechanisms of growth and formation of silicon nanocrystals in during electrochemical dissolution of the surface in the process of obtaining and subsequent thermal treatments. Creating a porous silicon structures with a fairly wide range of values of the characteristic parameters made possible through the use of different methods for their preparation [2].

Electrochemical etching the surface of silicon samples was carried out in a special device in Galvan static mode in the electrolyte with different ratios of  $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}:\text{HCl}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 1.5:3.5:1.5:3.5$  current density of anodizing was  $40 \text{ mA/cm}^2$ , and the duration of anodizing – from 10 sec. Was used 48 % hydrofluoric acid and 96 % alcohol. Cathode served platinum wire diameter of 0.3 mm. The thickness of the porous silicon layer was 80 nm. Porosity silicon samples were about 50 %.

After anodized samples were washed with deionized water, blown flow of hot nitrogen and kept in the dark.

The morphology of porous silicon after anodizing shown in Fig. 1.

Formation of porous films on the surface Si leads to improved conversion efficiency of solar cells made on base of them.

### III. Characteristics of metal deposition on silicon

One of the effective ways to increase factor of useful activity photoconverter is the use of wide-gap semiconductors, for example thin leading of oxide (TLO)

$\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ , which have value band gap ( $E_g$ ) of 2,0-3,7 eB [6].

The metal precipitated on Si has some characterized features. Silicon and precipitated metal is usually show weak interaction, which leads to the growth of 3D islands on the mechanism Folmer-Weber. Their use is due to the fairly large transparency ( $> 80\%$ ) in the visible wavelength range, significant refractive index ( $n \approx 1.6 - 2.3$ ), sufficiently low surface resistance values ( $R_{\text{surface}} \approx 10 - 70 \text{ Ohm/cm}^2$ ), a variety of low temperature technological methods of production ( $T \approx 390 - 970 \text{ K}$ ).

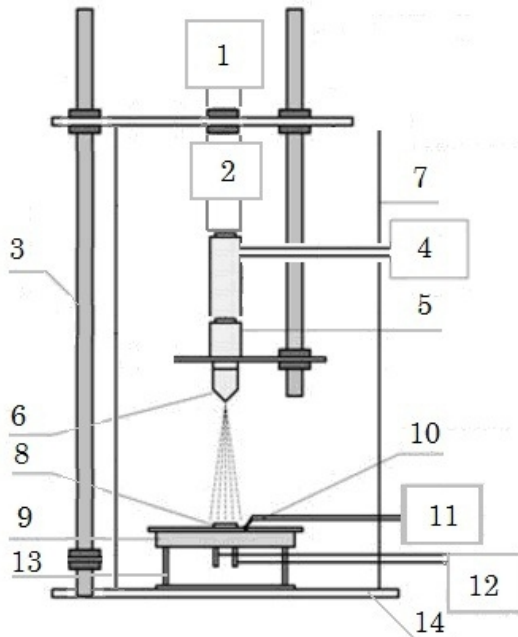
Parameters process of making films ZnO:Al erected in Table 1.

**Table 1**  
Options process of spray pyrolysis

Parameters	The optimal value
Interval from nozzle to silicon	380 mm
Diameter of nozzle	0,3 mm
Carrier gas	air
Pressure of gas	$2 \text{ kg/cm}^2$
Speed flow solution	8 ml/min
Temperature on holder of silicon	$400 \text{ }^\circ\text{C} - 600 \text{ }^\circ\text{C}$

Preparation of the solution for the manufacture of thin films ZnO:Al performed by 0,15 M  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$  and distilled water. Dissolution took place in a mixture of 20 ml of  $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ . As a source of aluminum was used  $\beta$ -diketonates aluminum  $\text{Al}(\text{AA})_3$ , which was added to the solution in certain proportions (Zn:Al, at%): from 1 at% to 5 at%. Before the spraying process, solution was heated to 900C during 15 minutes. Film ZnO:Al precipitated by method of spray pyrolysis with temperature  $450^\circ\text{C}$  and had a thickness of 400 nm.

The crystalline structure and phase purity were investigated by XRD using the  $\text{Cu K}\alpha$  radiation ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ) of a Bruker D8 Advance diffractometer. Typical  $\theta$ -2 $\theta$  spectra were collected between  $2\theta=20^\circ$  and  $70^\circ$  in  $0.02^\circ$  steps. The surface morphology of ZnO:Al thin layer was investigated using electron microscopy (SEM). Current–voltage measurements were performed using a computer controlled set-up. To illustrate



**Fig. 2.** View on system spray pyrolysis: 1 – solution in flask; 2 – faucet; 3 – tripod; 4 – pipe to the compressor; 5 – flow meter; 6 – aerograph; 7 – camera; 8 – substrate; 9 – silicon; 10 – hermocouple; 11 – thermometer; 12 – heater; 13 – holder of silicon, 14 – footing.

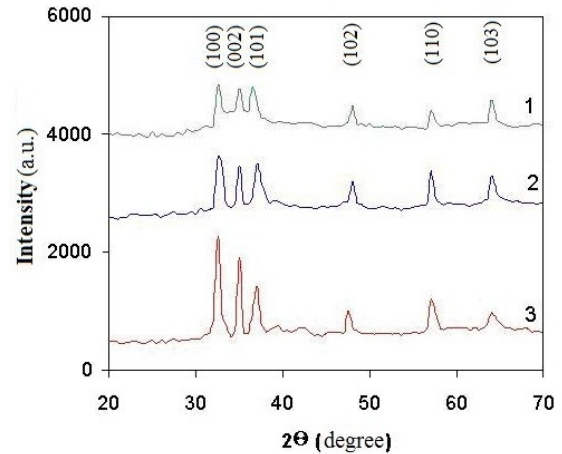
photovoltaic conversion of our proposed structures, we used simply an ordinary tungsten lamp placed at a fixed distance. Data was saved after 5 min to ensure an optimal efficiency of the investigated cells. Spray pyrolysis system is housed in a closet with forced exhaust ventilation (Fig. 2).

The temperature of the process is given insulated heater (12) round shape with a diameter of 160 mm, which is powered by a laboratory transformer and by which regulated voltage in an electrical circuit and gradually changing the temperature of the heater (12). At the same heater are lining holder (13) with the substrate (8), which made the application of film and plate-satellite (9) attached Cr-Al thermocouple (10). The temperature is controlled by a digital meter temperature (11) precision 1°C. The solution is fed from the flask (1) through the pipe system with regulator (2) and flowmeter (5) to aerograph (6), by which to regulate the flow of solution and air. The design aerograph attachment (6) let to move and rotate him. Air inflated from compressor on the pipeline (4). Camera (7) is made of quartz glass and has a specific shape: round bottom, and the top has cone narrowing.

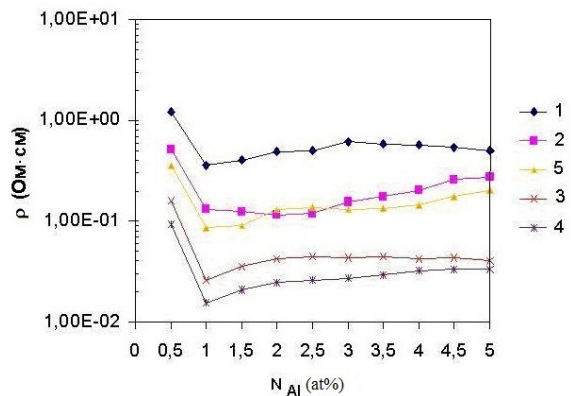
In accordance with computations and experiments identified the following dimensions of main camera  $\alpha = 30^{\circ}\text{-}35^{\circ}$ ,  $a = 90\text{-}110$  mm,  $b = 48\text{-}69$  mm. Camera (7) located on four guide rods, mounted in the support (14). Thus formed air exchange with the outside space.

## IV. Results and discussion

Fig. 3. shows the XRD spectrum of the nanoparticles of ZnO:Al as elaborated in the first step for the different Al concentrations from 1 at% to 5 at%. Six pronounced



**Fig. 3.** X-ray diffraction of thin film ZnO:Al temperature substrates 450 °C: 1 - [Al]/[Zn] = 4.5 at%, 2 - [Al]/[Zn] = 3.0 at%, 3 - [Al]/[Zn] = 1.5 at%.



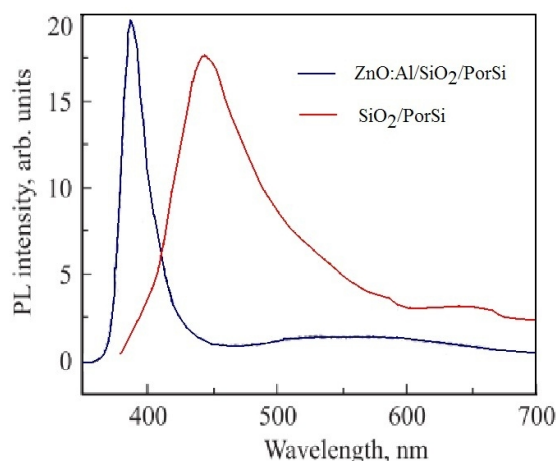
**Fig. 4.** Dependencies resistivity from concentration carrier of aluminum with thickness films ZnO:Al – 400 nm for different temperature deposition: 1 – 400 °C, 2 – 450 °C, 3 – 500 °C, 4 – 550 °C, 5 – 600 °C.

diffraction peaks appear in the 10 – 70° 2θ range, which can be attributed to the (100), (002), (101), (102), (110), (103) planes of ZnO. This result indicates that ZnO:Al nanopowder has a polycrystalline hexagonal wurtzite structure. Upon reaching the concentration of aluminum 4.5 at%, the intensity of peaks (100), (002) and (101) almost aligned, that indicating about decrease in the level of crystalline of the films ZnO:Al with increasing concentration of aluminum. The average grain size was calculated using Scherrer's formula. The average grain size of the basal diameter of the cylinder-shape crystallites varies from 21 nm to 28 nm, whereas the height of the crystallites varies from 25 nm to 35 nm.

Researching of electrical properties of films ZnO:Al, obtained by method of spray pyrolysis, showed the following results.

ZnO and Al nanoparticles have hexagonal shape with diameter about 30 nm for sample. Low electrical resistance of films ZnO:Al associated with a high concentration of electrons and not stoichiometric composition. Aluminum belongs to the third group of the periodic table of elements, its atoms displace atoms  $\text{Zn}^{+2}$  and act as donors.

Measurements confirmed that the made films have a conductivity *n*- type. The effectiveness of doping is



**Fig. 5.** The photoluminescence spectrums of the system ZnO/SiO<sub>2</sub>/PorSi.

achieved when the ionic radiuses of the alloying dopant is equal or less than the ionic radius Zn<sup>+2</sup>. In our case, the ionic radiuses Zn<sup>+2</sup> and Al<sup>+3</sup> is 0,083 nm and 0.053 nm, accordingly. On the Fig. 4 depicts dependencies of resistivity of the films ZnO:Al thick 400 nm, precipitated at temperatures 400°C, 450°C, 500°C, 550°C, 600°C and levels of doping from 0.5 at% to 5 at%. The resistivity of films AZO within 1.5 Om·cm – 1.7×10<sup>-2</sup>Om·cm. The lowest values of resistivity are films which have been produced at a temperature of 50°C and the concentration of aluminum 1%. The difference in the ZnO nanoparticle size is related with different quantity of charge transferred through the system during the same time at

different current density. ZnO particles penetrated the entire depth of PS layer in both samples, however the concentration of ZnO at the bottom part of PS is higher for the first sample.

## Conclusions

Experimentally investigated luminescent properties of the system ZnO/SiO<sub>2</sub>/PorSi, which includes in layer of ZnO of redundant aluminum, which introduced with help of spray pyrolysis. The shift of the photoluminescence intensity at wavelengths of 350-450 nm happen due to the introduction of ZnO in porous silicon, the intensity increases with increasing concentration of aluminum from 1.5 at.% to 4.5 at.%.

**Kidalov V.V.**- Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor, Head of the Department of Physics and Methods of Teaching Physics;  
**Dyadenchuk A.F.**- Wire specialist of the Department of Physics and Methods of Teaching Physics;  
**Khrypko S.L.** – Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Assistant Professor, Assistant Professor of the Institute of Information Technologies in the Education;  
**Khrypko A.S.** – Assistant of the Department of Electronic Systems.

- [1] V. Lehmann, U. Gosele, Appl. Phys. Lett. 58(8), 856 (1991).
- [2] M. J. Sailor, Porous Silicon in Practice: Preparation, Characterization and Applications (Wiley Online Library, 2012).
- [3] S. L. Khrypko, Jour. of Nano- and Electronic Physics 11(1), 92 (2009).
- [4] S. L. Khrypko, Jour. of Crystallization Process and Technology, 3(3), 81 (2013).
- [5] R. Sabet-Dariani, N. S. McAlpine, D. Haneman, Journal of Applied Physics 75, 8008 (1994).
- [6] S. L. Khrypko, Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii 7(3), 833 (2009).

В.В. Кідалов<sup>1</sup>, А.Ф. Дяденчук<sup>1</sup>, С.Л. Хрипко<sup>2</sup>, О.С. Хрипко<sup>3</sup>

## Дослідження структур ZnO:Al/SiO<sub>x</sub>/PorSi/p-Si/Al

<sup>1</sup>Бердянський державний педагогічний університет,  
вул. Шмідта, 4, м. Бердянськ, Україна, 71100, [KidalovV.V@gmail.com](mailto:KidalovV.V@gmail.com)

<sup>2</sup>Класичний приватний університет,  
вул. Жуковського, 70-б, Запоріжжя, Україна, 69000, [serg\\_992000@mail.ru](mailto:serg_992000@mail.ru)

<sup>3</sup>Запорізька державна інженерна академія,  
просп. Соборний, 226, Запоріжжя, Україна, 69000

Досліджено люмінесцентні властивості системи ZnO:Al/SiO<sub>2</sub>/PorSi/Si, яка була сформована методом розпилення піролізу. Зсув інтенсивності фотолюмінесценції на довжинах хвиль (350-450) нм відбувся через введення ZnO в поруватий кремній, причому, інтенсивність зростала зі збільшенням концентрації алюмінію від 1,5 ат.% до 4,5 ат.%.

**Ключові слова:** нанотехнологія, поруватий кремній, ZnO, легування.

Б.П. Яцишин, Н.І. Доманцевич

## Зміна структури та електропровідних характеристик тонких плівок під час довготривалого старіння

Львівський торговельно-економічний університет, 79008, Україна, Львів, вул. Туган-Барановського, 10,  
e-mail: bogdan.yatsyshyn7@gmail.com; nina.domantzevich@gmail.com

Досліджено зміну структури поверхні та електропровідні характеристики кристалічних тонких плівок тернарних сполук (La, Y, Sc)-(Ni, Fe)-Ge з вмістом металу не більше 50 ат. %, які були отримані методами вакуумного напилення. Показано напрямки росту дефектності плівок при старінні більше 20 років, проаналізовано їх вплив на електропровідні характеристики конденсатів.

**Ключові слова:** тонкі плівки, старіння, електронна мікроскопія.

Стаття постуила до редакції 19.03.2017; прийнята до друку 05.06.2017.

### Вступ

Отримання кристалічних тонкоплівкових структур систем тернарних сполук є складним технологічним завданням, яке реалізується лише при дотриманні певних технологічних вимог з урахуванням термодинамічних умов напилення. В основному, такі кристалічні тонкоплівкові матеріали отримують при високих швидкостях осадження ( $v_p > 10^3$  нм/с) новітніми методами вакуумної конденсації (плазмові технології, метод електричного вибуху), або за допомогою спеціальних технічних застосувань деякими методами термічного випаровування матеріалу (дискретне випаровування сполуки, узгоджене випаровування з двох незалежних джерел тощо) при  $v_p < 30$  нм/с. Часова стабілізація структури та властивостей таких матеріалів залежить від їх складу, технологічних параметрів отримання та умов експлуатації [1, 2]. При цьому зазначають, що характеристики тонкоплівкових матеріалів, отриманих методами термічного випаровування, більш відповідають масивним зразкам, проте є менш стабільні по властивостях і структурі зразкам, отриманих при високих швидкостях осадження.

Метою даної роботи було вивчення часових змін структури та електропровідних характеристик кристалічних конденсатів тернарних систем складу 25 ат.% (La, Y, Sc)-25 ат.% (Ni, Fe) - 50 ат.% Ge, більшість яких були ідентифіковані як сполуки стехіометричної фази  $RMeGe_2$ , а також плівки бінарного германіда  $P3M ScGe_2$  (67 ат.% Ge).

### I. Експериментальна частина

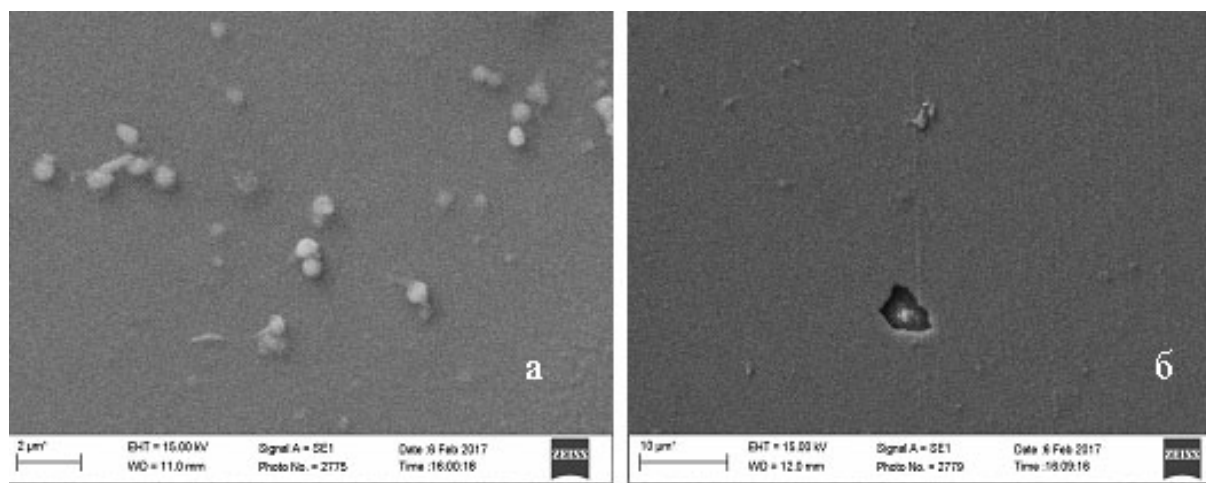
Матеріалами для досліджень служили кристалічні тонкоплівкові конденсати, піддані довготривалому старінню (до 20 років) у складських умовах, а також які періодично експлуатувались як елементи термоелектричних перетворювачів (зразки зі скандієм). Всі зразки були отримані у відповідності до технологічних умов у вакуумі  $10^{-3}$  Па зі швидкістю конденсації від 4 до 30 нм/с: із лантаном та скандієм – методом дискретного випаровування сплаву, із ітрієм – методом узгодженого випаровування компонент. Зразки характеризувались високою адгезією. Матеріал підкладки – ситал. Товщина конденсатів становила 60 – 120 нм.

Дослідження поверхні зразків проводилось на скануючому мікроскопі EVO 40XVP з високою роздільною здатністю.

### II. Результати експерименту та їх обговорення

Довготривале старіння привело до підвищення електроопору кристалічних конденсатів, відхилення від початкового номіналу у яких залежало від умов конденсації (в основному по показниках: температура підкладки під час напилення  $T_n$ , термодинамічне пересичення під час конденсації  $Z_p$ , швидкість росту конденсату  $v_p$  тощо), матеріалу





**Рис. 1.** Морфологія поверхні плівок  $Y_{25}Fe_{25}Ge_{50}$ , отриманих при  $v_p = 6$  нм/с та  $T_n = 710$  К методом узгодженого випаровування компонент, після довготривалого старіння в ексикаторі (а – X 6000, б – X 2000; у лівому кутку мікрофотографії показано масштаб).

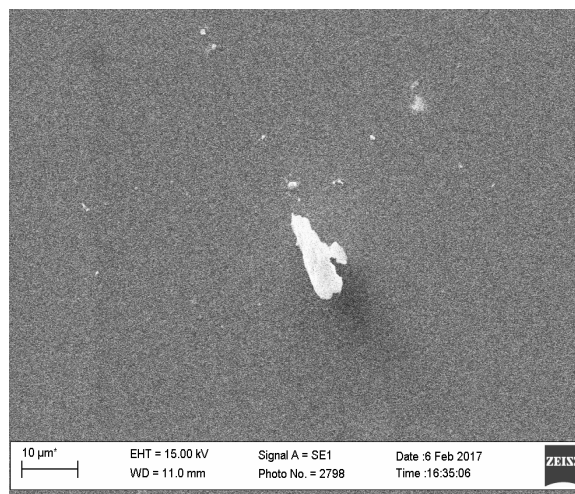
(сполуки), умов складування та експлуатації. Найменшими відхиленнями від початкового електроопору при довготривалому старінні характеризувались кристалічні конденсати  $Y_{25}Fe_{25}Ge_{50}$ , напилених методом узгодженого випаровування компонент на підкладку при  $T_n = 710$  К зі швидкістю  $v_p = 6$  нм/с, а також  $LaNiGe_2$ , які були отримані в таких же умовах. У перших відхилення становило 15 - 25 %, у других – 26 - 40 %. Тонкоплівкові кристалічні зразки тернарних сполук із Sc та La, які були отримані  $T_n = 650$  К, характеризувались значними відхиленнями електроопору до 80 %. Проте найбільш нестабільними виявились тонкоплівкові кристалічні зразки  $ScGe_2$ , які першопочатково тривалий час (4 роки) експлуатувались як термопарні елементи, що мали відхилення від номіналу електроопору в 3 рази (відходом від допустимих значень термо-е.р.с. вже на 3 році експлуатації).

Кристалічні плівки германідів рідкісноземельних та перехідних металів кристалізуються при температурах підкладки вище 580 - 600 К. Мінімальна температура підкладки, при якій конденсат має повністю кристалічну структуру залежить від умов напилання – швидкості випаровування матеріалу і росту конденсату, ступені вакуума, типу підкладки, товщини плівки. Проте найкращу часову стабільність по характеристиках електроопору показали плівки, конденсовані при максимально високій допустимій для даної ситалової підкладки температурі. Структура поверхні таких плівок після довготривалої двадцятирічної витримки рівномірно щільна, без видимих дефектів типу пор та каверн (рис. 1, а). Утім, спостерігався ріст кристалічних конгломератів переважно округлої форми з розмірами  $0,5 \cdot 10^{-6}$  м. Виявлені пошкодження плівки у вигляді пор були віднесені до дефектів першопочаткового отримання конденсату, які, однак, не розрослись при часовій довготривалій витримці (рис. 1, б).

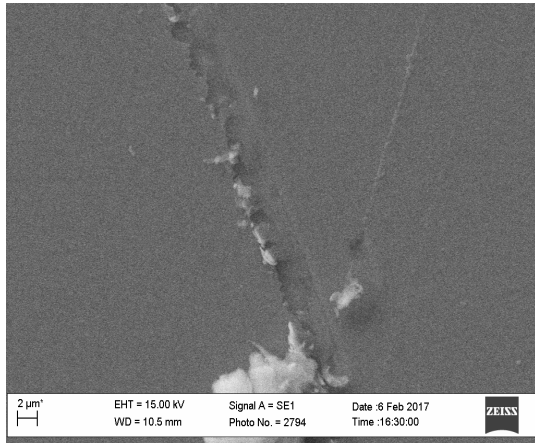
Аналогічні стабільні характеристики показали кристалічні конденсати  $LaNiGe_2$ , які, у свій час, були отримані в таких же умовах, що і попередні плівки.

Структура поверхні таких плівок чиста, без особливо великих дефектів, хоча в окремих місцях видно сліди рекристалізації та утворення структур, розмір яких міг досягати  $1,6 \cdot 10^{-5}$  м (рис. 2).

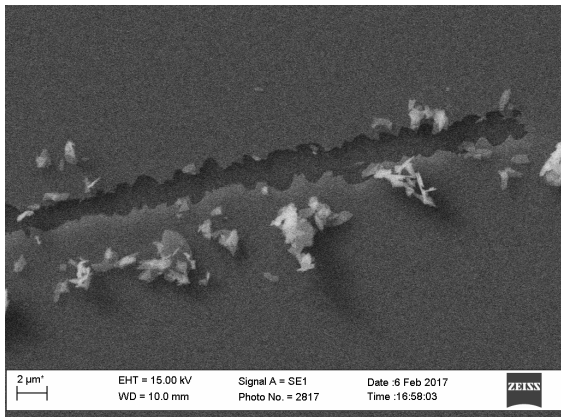
Зниження температури підкладки, підвищення швидкості росту, пересичення під час конденсації, переміна типу підкладки та інші зміни, що міняють термодинамічні режими напилання, неодмінно приводять до трансформацій у довготривалій стабільності властивостей та структури осадкового матеріалу [3-5]. Такі матеріали підпадають під рекристалізацію, у них виникають області збільшеної дефектності, знижується адгезія з підкладкою. В основному такі ділянки виникають у місцях мікроскопічних дефектів та нерівностей підкладки. Для плівок, отриманих при  $T_n = 670$  К на ситалі, це характерні мікроскопічні тріщини та борозни, шириною  $d = 3 \cdot 10^{-6}$  м, утворені рекристалізацією та розтріскуванням матеріалу. Кристалічні новоутворення, які зростають з конденсату, можуть мати голчасті закінчення, що характерно для процесів



**Рис. 2.** Зображення поверхні кристалічних плівок  $LaNiGe_2$ , отриманих методом дискретного випаровування при  $v_p = 5$  нм/с та  $T_n = 700$  К, після 20 років старіння (X1000).



**Рис. 3.** Наслідки рекристалізаційних процесів під час довготривалого старіння у кристалічному конденсаті LaFeGe<sub>2</sub> (X2000).



**Рис. 4.** Характерні особливості структури кристалічної плівки ScGe<sub>2</sub> після довготривалого старіння (X3000).

довготривалого старіння. Звичайно, що збільшення кількості таких дефектів, приводить до значного зростання електроопору (рис. 3).

Проте, найбільшу нестабільність структури та,

- [1] Д.М. Фреїк, Б. П. Яцишин, Фізика і хімія твердого тіла 8(1), 7 (2007).
- [2] Б.П. Яцишин, Матеріали та технології формування аморфних та наноструктурних плівок на основі германідів РЗМ (Видавництво Львівської комерційної академії, Львів, 2008).
- [3] Л.С. Палатник, И.И. Папилов, Эпитаксиальные пленки (Металлургия, Москва, 1970).
- [4] Л.С. Палатник, И.И. Папилов, Ориентированная кристаллизация (Металлургия, Москва, 1967).
- [5] Э.И. Точицкий, Кристаллизация и термообработка тонких пленок (Минск, 1976).

B.P. Yatsyshyn, N.I. Domantsevych

## The Changes of Structure and Electrical Properties of Thin Films During Long-Term Aging

Lviv University of Trade and Economics, 79008, Ukraine, Lviv, st. Tugan-Baranowski, 10,  
e-mail: [bogdan.yatsyshyn7@gmail.com](mailto:bogdan.yatsyshyn7@gmail.com); [nina.domantzevich@gmail.com](mailto:nina.domantzevich@gmail.com)

The changes of surface structure and electrical properties of crystalline thin films of ternary compounds (La, Y, Sc)-(Ni, Fe)-Ge with metal content of not more than 50 at. percent, which were obtained by vacuum deposition, were investigate. The directions of growth defects of films in aging over 20 years shown also as the influence of aging on the electrical properties of the condensates analyzed.

**Key words:** thin films, aging, electron microscopy.

відповідно, властивостей виявили у кристалічних плівках ScGe<sub>2</sub>, у яких процеси рекристалізаційного старіння вкрай активні вже на 4-5 році (рис. 4). Цей матеріал експлуатувався як термопарний плівковий елемент у вузькому температурному діапазоні 273 - 393 К. Однак, навіть таке незначне термоциклювання проявило всі негативні моменти, які виникли при отриманні конденсату. Адже для незначних термодинамічних пересичень при отриманні конденсату ймовірність утворення зародків, які розорієнтовані на десятки кутових секунд, висока. Такої розорієнтації достатньо для утворення дислокацій, дефектів упаковки чи областей з напруженнями великої величини. Саме це проявляється при довготривалому старінні, підсилюючись дестабілізаційними процесами з-за виникнення напружень підкладкою та плівкою.

## Висновок

Дослідженнями встановлено, що температура підкладки є одним з основних параметрів, які не лише першопочатково встановлюють проходження процесу кристалізації і вплив на структуру конденсатів, але й визначають хід процесів старіння конденсату, які мають релаксаційний та поступовий характер. Це свідчить про домінуючий вклад деградаційних процесів у структурі, дифузії матеріалу, стоку дефектів, а значна різниця у змінах структури тонкоплівкових матеріалів, які в експлуатації вказує ще можливі впливи оточуючого середовища (парів води) на конденсат та збереження міцності адгезійних зв'язків в процесі термоциклювання.

**Яцишин Б.П.** – професор, доктор технічних наук;  
**Доманцевич Н.І.** - професор, доктор технічних наук,  
професор кафедри товарознавства та технології непродовольчих товарів.

Л.П. Ромака<sup>1</sup>, Ю.В. Стадник<sup>1</sup>, В.В. Ромака<sup>2</sup>, В.Я. Крайовський<sup>2</sup>,  
П.-Ф. Рогль<sup>3</sup>, А.М. Горинь<sup>1</sup>

## Дослідження електронної структури напівпровідникового твердого розчину $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$

<sup>1</sup>Львівський національний університет ім. І.Франка, вул. Кирила і Мефодія, 6, Львів, 79005, Україна,  
e-mail: [romakal@franko.lviv.ua](mailto:romakal@franko.lviv.ua);

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

<sup>3</sup>Інститут фізичної хімії Віденського університету, вул. Верінгерштрассе, 42, Відень, А-1090, Австрія

Встановлена природа механізму генерування донорно-акцепторних пар у напівпровідниковому твердому розчині  $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$ . Показано, що при зайнятті атомом Ga ( $4s^2 4p^1$ ) позиції  $4b$  атомів Sn ( $5s^2 5p^2$ ) одночасно генеруються як структурні дефекти акцепторної природи, так і донорної (донорно-акцепторні пари) у вигляді вакансій у позиції  $4b$ . Знайдено таке просторове розташування атомів в елементарній комірці  $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$ , коли швидкість руху рівня Фермі  $\epsilon_F$ , отримана з розрахунків розподілу густини електронних станів DOS, співпадає з експериментально встановленою з температурних залежностей питомого електроопору  $\ln\rho(1/T)$ .

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

Стаття постуила до редакції 31.03.2017; прийнята до друку 05.06.2017.

### Вступ

Дослідження кінетичних та енергетичних характеристик інтерметалічних напівпровідників  $n$ - $ZrNiSn$  [1] та  $n$ - $TiNiSn$  [2], легованих акцепторною домішкою Ga, уведеною шляхом заміщення атомів Sn, виявили появу значного числа електронів невідомого походження, концентрація яких зростала поряд зі збільшенням концентрації атомів Ga. Структурні дослідження не виявили у  $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$  та  $TiNiSn_{1-x}Ga_x$  появи структурних дефектів донорної природи, які могли бути джерелом електронів, оскільки їхня концентрація лежить за межами точності рентгенівських методів. У той же час уточнення кристалічної структури  $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$  та  $TiNiSn_{1-x}Ga_x$  показало [1,2], що введення атомів Ga шляхом заміщення Sn упорядковує їхні кристалічні структури: всі атоми займають власні кристалографічні позиції у відповідності до структурного типу  $MgAgAs$  [3].

Необхідно зазначити, що кристалічні структури сполук  $ZrNiSn$  (рис. 1) та  $TiNiSn$  є неупорядкованими внаслідок часткового, до ~ 1 %, зайняття атомами Ni ( $3d^8 4s^2$ ) позиції  $4a$  атомів Zr(Ti) ( $4d^2 5s^2$ ) [4], що генерує у сполуках структурні дефекти донорної природи («апріорне легування»), оскільки у Ni

більше  $d$ -електронів, а в забороненій зоні з'являються донорні стани  $\epsilon_D^1$ . Враховуючи, що атом Ga ( $4s^2 4p^1$ ) володіє на один  $p$ -електрон менше, ніж Sn ( $5s^2 5p^2$ ), то заміщення атома Sn на Ga генерує у позиції  $4b$  структурний дефект акцепторної природи, що спричинить появу у забороненій зоні домішкового акцепторного рівня, який за значного числа домішок перетвориться у домішкову акцепторну зону  $\epsilon_A$ .

Оскільки результати електрокінетичних

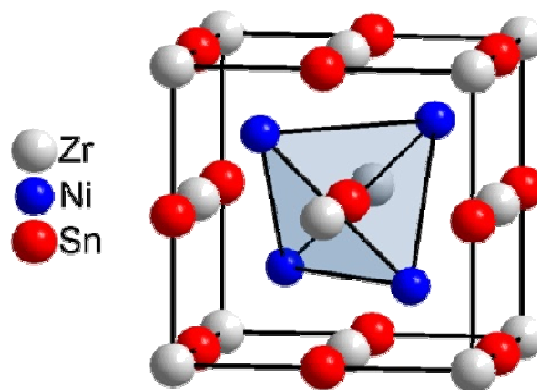


Рис. 1. Модель кристалічної структури сполуки  $ZrNiSn$  (стр. тип  $MgAgAs$ , пр. гр.  $Fm-4m$ ).

досліджень  $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$  та  $TiNiSn_{1-x}Ga_x$  [1, 2] показали, що знак коефіцієнта термо-ерс за температур  $T = 80$  К та  $T > 250$  К залишався від'ємним для усіх концентрацій домішкових атомів Ga, автори висунули припущення про одночасне з акцепторами генерування структурних дефектів донорної природи (донорно-акцепторних пар) у вигляді вакансій у позиції  $4b$  атомів Sn. Для перевірки даного припущення необхідні додаткові дослідження, зокрема, вивчення електронної структури.

Відомо, що для розрахунку енергії електрона у першій зоні Бріллюена необхідно знати просторове розташування атомів (або їхню відсутність – вакансії) у вузлах елементарної комірки. З іншого боку, найменші структурні зміни змінюють локальну симетрію та розподіл густини електронних станів. У такому разі близькість результатів розрахунку розподілу густини електронних станів та результатів експериментальних досліджень енергетичних характеристик напівпровідникового матеріалу передбачає, що модель його кристалічної структури є близькою до просторового розташування атомів у кристалічній речовині. Результати розрахунку електронної структури у співставленні з результатами, наприклад, кінетичних чи енергетичних характеристик, дають можливість

отримати інформацію про реальну структуру кристалу, яка недоступна рентгенівським методам дослідження.

Тому метою даної роботи є розрахунок електронної структури  $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$  для різних варіантів просторового розташування атомів у вузлах елементарної комірки або їхньої відсутності (вакансії), та вибір такого варіанту розташування атомів чи наявних вакансій, за якого розрахована поведінка фундаментальних параметрів електронної структури напівпровідникового твердого розчину співпадає з такими, отриманими у результаті електрокінетичних досліджень роботи [1].

## I. Методики дослідження

Розрахунки електронної структури напівпровідникового твердого розчину  $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$  проводились методами Корінгі-Кона-Ростокера (KKR) у наближенні когерентного потенціалу (CPA) і локальної густини (LDA) [5] та LMTO у рамках теорії функціонала густини DFT. Використовували експериментальні значення періоду елементарної комірки [1] на  $k$ -сітці розміром  $10 \times 10 \times 10$  і тип параметризації обмінно-кореляційного потенціалу Moruzzi-Janak-Williams [6]. Ширина енергетичного

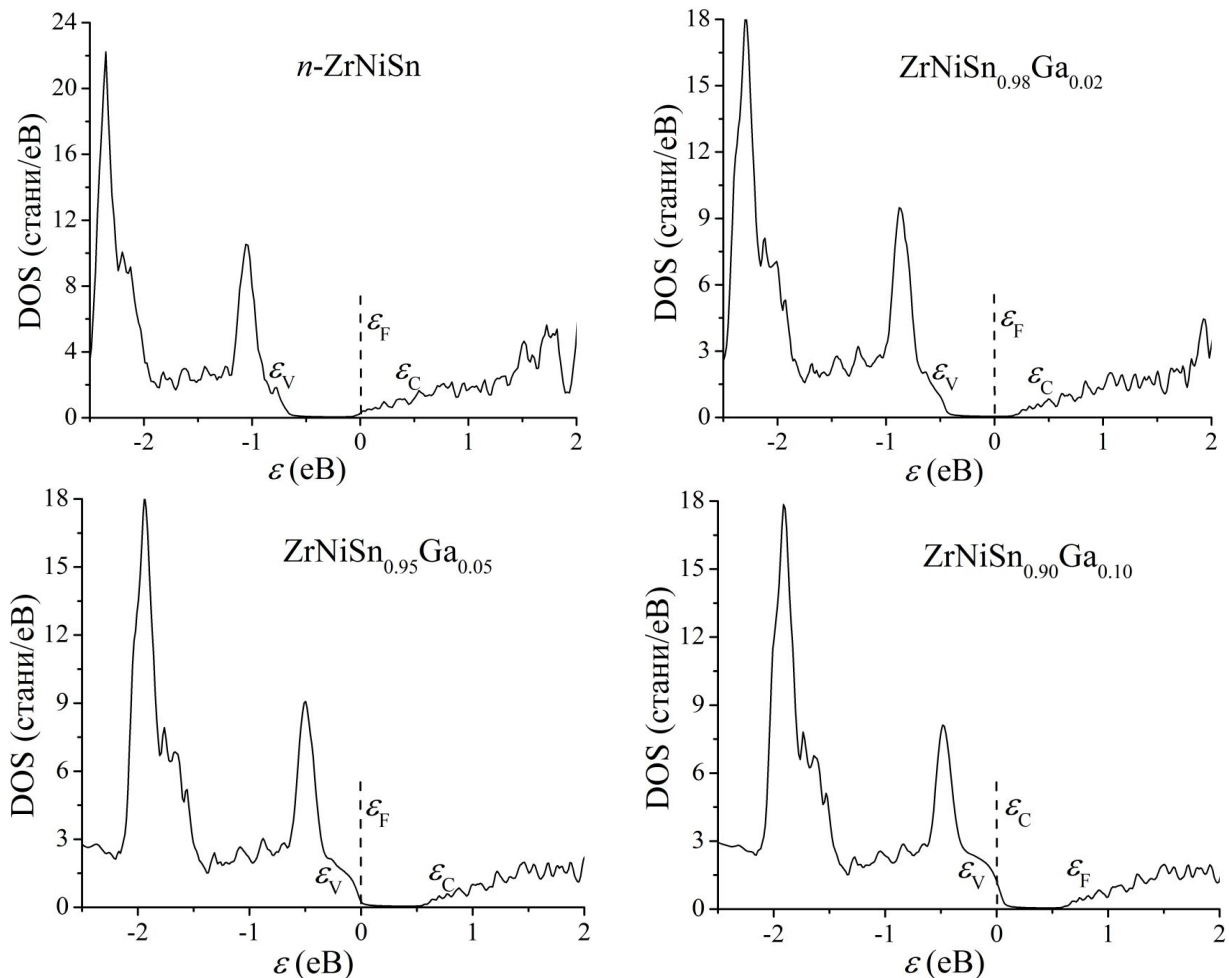


Рис. 2. Розрахунок розподілу густини електронних станів DOS  $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$  з урахуванням заміщення атомів Sn на Ga.

вікна складала 16 еВ, а точність розрахунку положення рівня Фермі  $\varepsilon_F$  становила  $\pm 8$  меВ для 1000 значень енергії.

## II. Дослідження електронної структури $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$ з урахуванням заміщення Sn на Ga

Для прогнозування поведінки рівня Фермі  $\varepsilon_F$ , ширини забороненої зони  $\varepsilon_g$  та кінетичних характеристик  $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$  проведено розрахунок розподілу густини електронних станів (DOS) (рис. 2). Беручи до уваги результати структурних досліджень [1], згідно яких уведення атомів Ga у структуру  $ZrNiSn$  на ділянці концентрацій  $0 \leq x \leq 0,01$  приводить до її упорядкування шляхом витіснення атомів Ni з позиції 4a атомами Zr («заліковування» структурних дефектів), розрахунок DOS проведено для випадку упорядкованого варіанту структури з урахуванням заміщення атомів Sn на Ga.

Як видно з рис. 2, у напівпровіднику  $n$ - $ZrNiSn$  рівень Фермі  $\varepsilon_F$  (пунктирна лінія) розташовується біля дна зони провідності, що є характерним для напівпровідників електронного типу провідності та узгоджується з результатами електрокінетичних досліджень [1]. При уведенні в  $n$ - $ZrNiSn$  найменш досяжних в експерименті концентрацій акцепторної домішки Ga зростає ступінь компенсації напівпровідника (співвідношення донорів та акцепторів), а рівень Фермі  $\varepsilon_F$  починає дрейфувати від зони провідності  $\varepsilon_C$  до середини забороненої зони.

У даному контексті необхідно зазначити, що на ділянці концентрацій Ga  $0 < x \leq 0,1$  на швидкість руху рівня Фермі  $\varepsilon_F$  від краю зони провідності у напрямку середини забороненої зони  $\varepsilon_C$  буде впливати ще один структурний фактор, оскільки упорядкування кристалічної структури  $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$  супроводжується також перебудовою електронної структури. Так, якщо в  $n$ - $ZrNiSn$  у забороненій зоні існують дорні стани  $\varepsilon_D^1$  як результат

непорядкованості структури [3], то її упорядкування (витіснення Ni з позиції Zr (4a)) приводить до зменшення числа донорів та ліквідації донорної зони  $\varepsilon_D^1$ . У такому разі на ступінь компенсації, а відтак і положення рівня Фермі, на ділянці концентрацій Ga  $0 < x \leq 0,1$  впливає два фактори:

а) зайняття домішковими атомами Ga кристалографічної позиції 4b атомів Sn генерує структурні дефекти акцепторної природи, концентрація яких лінійно збільшується;

б) уведення атомів Ga упорядковує структуру  $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$  та зменшує число дефектів донорної природи: атоми Ni покидають позицію 4a атомів Zr.

При більших концентраціях домішки Ga рівень Фермі  $\varepsilon_F$  перетне середину забороненої зони ( $x \approx 0,025$ ) і буде рухатися до валентної зони  $\varepsilon_V$ , яку перетне за концентрації Ga  $x \approx 0,05$ : реалізується перехід провідності діелектрик-метал, що є переходом Андерсона [7]. За таких концентрацій домішкових атомів Ga зміниться тип провідності напівпровідника, дірки стануть основними носіями струму, а ступінь компенсації  $p$ - $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$  при  $x > 0,025$  буде зменшуватися.

Прогнозована поведінка рівня Фермі  $\varepsilon_F$  супроводжується цікавою поведінкою густини станів на рівні Фермі  $g(\varepsilon_F)$  (рис. 3, a). Так, легування  $n$ - $ZrNiSn$  акцепторною домішкою Ga очікувано приводить до зменшення значень  $g(\varepsilon_F)$ , а мінімум залежності  $g(\varepsilon_F)$  при  $x \approx 0,025$  відповідає перетину рівнем Фермі  $\varepsilon_F$  середини забороненої зони  $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$ . При концентраціях Ga, коли рівень Фермі  $\varepsilon_F$  перетне середину забороненої зони і буде наближатися до валентної зони  $\varepsilon_V$ , густина станів на рівні Фермі  $g(\varepsilon_F)$  почне прогнозовано наростати.

Розрахунок електронної структури твердого розчину  $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$  дозволяє прогнозувати його кінетичні характеристики, зокрема, поведінку коефіцієнта термо-ерс, питомого електроопору тощо. Для розрахунку значень коефіцієнта термо-ерс  $\alpha(x)$  у якості робочої формули використано співвідношення [7]:

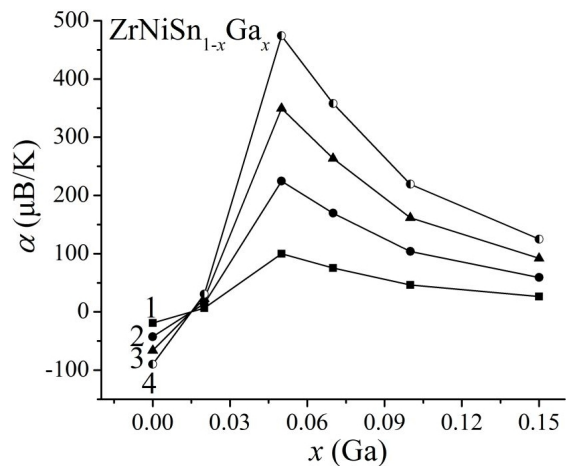
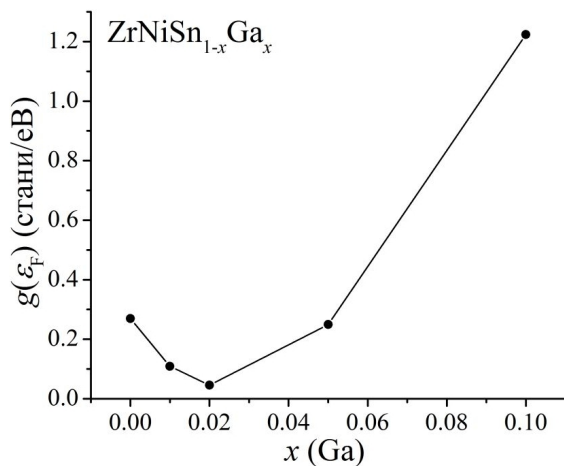


Рис. 3. Розрахунок зміни значень густини електронних станів на рівні Фермі  $g(\varepsilon_F)$  (a) та коефіцієнта термо-ерс (б)  $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$  за різних температур: 1 – 80 К; 2 – 160 К; 3 – 250 К; 4 – 380 К.

$$a = \frac{2p^2}{3} \frac{k^2 T}{e} \left( \frac{d}{de} \ln g(e_F) \right).$$

На рис. 3, б, як приклад, показана зміна значень коефіцієнта термо-ерс  $\alpha(x)$   $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$  за різних температур. Видно, що за різних концентрацій Ga можна отримати у напівпровідниковому твердому розчині високі додатні і від'ємні значення коефіцієнта термо-ерс, що є однією із умов отримання високих значень термоелектричної добротності.

Описані вище результати розрахунку DOS,  $g(\epsilon_F)$  та  $\alpha(x)$   $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$  зроблено у припущенні, що реалізується класичний твердий розчин заміщення, який передбачає лише одну структурну зміну – заміщення атома Sn на атом Ga. Саме так будувалася елементарна комірка твердого розчину  $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$  і, як результат, обернена комірка Вігнера-Зейтца, що є першою зоною Брілюена, в якій проведено розрахунок енергії електрона.

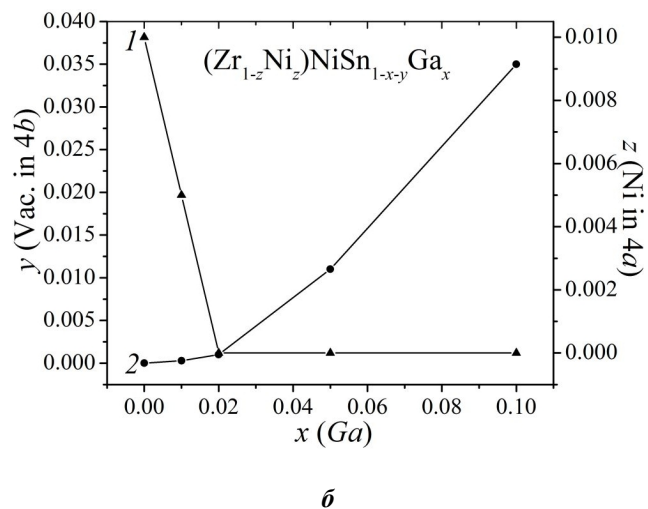
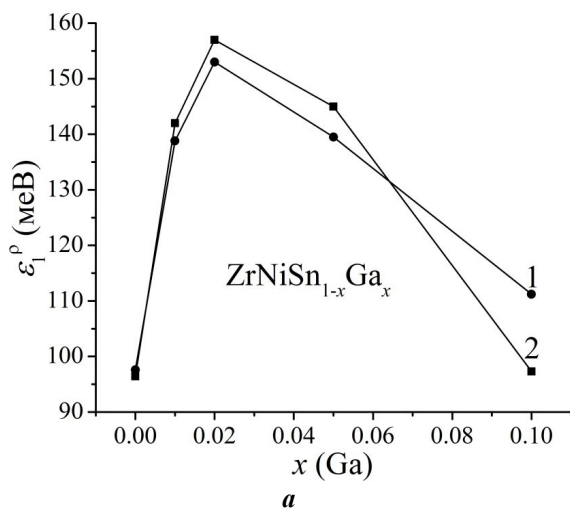
Порівняльний аналіз результатів експериментальних досліджень кінетичних та енергетичних характеристик напівпровідникового твердого розчину  $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$  [1] та наведених вище результатів розрахунку його електронної структури виявляє низку принципових суперечностей. Так, для всіх складів зразків  $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$  на температурних залежностях питомого електроопору  $\ln\rho(1/T)$  присутні високотемпературні активаційні ділянки, які показують, що рівень Фермі  $\epsilon_F$  розташований у забороненій зоні, з якого відбувається термічна активація носіїв струму у зони неперервних енергій. У той же час результати розрахунків DOS  $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$  (рис. 2) прогнозують перетин рівнем Фермі  $\epsilon_F$  стелі валентної зони  $\epsilon_V$  і переходом провідності діелектрик-метал за концентрації Ga  $x \approx 0,05$ . Якщо припустити, що у  $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$  реалізується лише одна структурна зміна – заміщення атома Sn на атом Ga, то за концентрації акцепторної домішки Ga, наприклад,  $x = 0,15$  ( $N_A^{\text{Ga}} \approx 3 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ ), рівень Фермі  $\epsilon_F$  давно мав би перетнути валентну зону. Природно, виникає логічне

запитання, а що стримує перетин рівнем Фермі  $\epsilon_F$  валентної зони та металізації провідності за таких гігантських концентрацій домішки і змушує рівень Фермі  $\epsilon_F$  залишатися у зоні заборонених енергій, відображаючи ступінь компенсації  $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$ ?

Інша невідповідність результатів експериментальних досліджень  $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$  та результатів розрахунку електронної структури стосується поведінки коефіцієнта термо-ерс  $\alpha(x)$ . Дослідження температурних та концентраційних залежностей коефіцієнта термо-ерс  $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$ , наприклад, за температури 80 К показали [1], що знак коефіцієнта термо-ерс  $\alpha(x)$  залишається від'ємним для усіх концентрацій, а електрони є основними носіями струму. Однак результати розрахунку розподілу густини електронних станів (рис. 2) передбачають, що за концентрації  $x > 0,025$  рівень Фермі  $\epsilon_F$  перетне середину забороненої зони і буде наближатися до валентної зони  $\epsilon_V$ . Це має привести до появи та збільшення концентрації вільних дірок, які стануть основними носіями струму, чому відповідають додатні значення коефіцієнта термо-ерс  $\alpha(x)$ . Про зміну типу основних носіїв струму  $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$  також свідчать результати розрахунку зміни значень коефіцієнта термо-ерс  $\alpha(x)$  за різних температур (рис. 3, б).

Таким чином, розрахунки електронної структури  $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$  для упорядкованого варіанту кристалічної структури, коли розглядають лише заміщення атому Sn на Ga, що генерує у кристалі структурні дефекти акцепторної природи, не узгоджується з результатами кінетичних досліджень [1]. Очевидно, у напівпровідниковому твердому розчині  $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$  діє більш складний механізм одночасного генерування структурних дефектів акцепторної та донорної природи.

Напрошується висновок, що для того, щоб результати розрахунку електронної структури  $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$  і, зокрема, напрямок та швидкість руху рівня Фермі  $\epsilon_F$  були близькими та узгоджувалися з положенням рівня Фермі  $\epsilon_F$ , розрахованим з високотемпературних ділянок залежностей  $\ln\rho(1/T)$



**Рис. 4.** Експериментально отримана (1) і розрахована (2) залежність зміни енергії активації  $\epsilon_1^p$  з рівня Фермі на край зони провідності (а) та динаміка зміни концентрації атомів Ni (z) в позиції 4a атомів Zr (1) і вакансій (y) в позиції 4b атомів Sn (2) (б)  $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$ .

[1], необхідно внести суттєві зміни у просторове розташування атомів у вузлах елементарної комірки напівпровідникового твердого розчину. Для вирішення даної проблеми застосуємо *метод оптимізації* моделі кристалічної структури на основі результатів розрахунку електронної структури та фізичних властивостей  $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$  [8].

### III. Механізм генерування донорно-акцепторних пар у $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$

Для вирішення даної проблеми проведено розрахунки розподілу густини електронних станів DOS практично для всіх варіантів як розташування атомів у вузлах елементарної комірки  $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$ , так і ступеню зайнятості всіх позицій власними і/або чужими атомами, а також наявністю у них вакансій. Маючи експериментальні результати швидкості дрейфу рівня Фермі  $\varepsilon_F$  як енергії активації  $\varepsilon_1^p(x)$   $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$  (рис. 4, а, крива 1), шукали ступінь компенсації (співвідношення структурних дефектів донорної та акцепторної природи), яка задасть швидкість руху рівня Фермі  $\varepsilon_F$  максимально близькою до  $\varepsilon_1^p(x)$ .

На рис. 4, б показані результати розрахунку динаміки зміни всіх структурних дефектів при сильному легуванні  $n$ - $ZrNiSn$  акцепторною домішкою Ga, що забезпечує у межах похибки обчислень близькість розрахованої швидкості руху рівня Фермі  $\varepsilon_F$  (рис. 4, а, крива 2) та отриманої з високотемпературних ділянок залежностей  $\ln\rho(1/T)$  (рис. 4, а, крива 1). Виявилось, що найбільш прийнятним є варіант розташування атомів в упорядкованій, однак деформованій структурі, в якій відбулися наступні зміни:

а) кристалічна структура  $n$ - $ZrNiSn$  є неупорядкованою (локальна аморфізація) через часткове зайняття, до  $\sim 1\%$  ( $z \approx 0,01$ ), атомами Ni

позиції 4a атомів Zr, що генерує у напівпровіднику структурні дефекти донорної природи (формула напівпровідника  $(Zr_{1-z}Ni_z)NiSn$ ) [4];

б) уведення атомів Ga упорядковує структуру та зменшує число структурних дефектів донорної природи: атоми Ni покидають позицію 4a атомів Zr ( $z \rightarrow 0$ ), а формула напівпровідникового твердого розчину набирає вигляду  $(Zr_{1-z}Ni_z)NiSn_{1-x}Ga_x$ ;

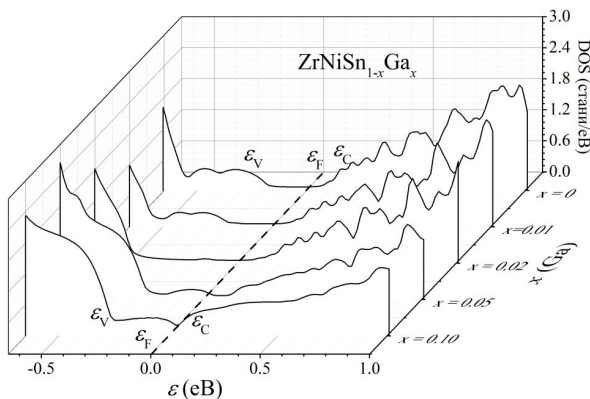
в) зайняття домішковими атомами Ga кристалографічної позиції 4b атомів Sn генерує структурні дефекти акцепторної природи;

г) генерування та збільшення числа вакансій ( $y$ ) в позиції 4b атомів Sn (кінцева формула трансформується у  $(Zr_{1-z}Ni_z)NiSn_{1-x-y}Ga_x$ ).

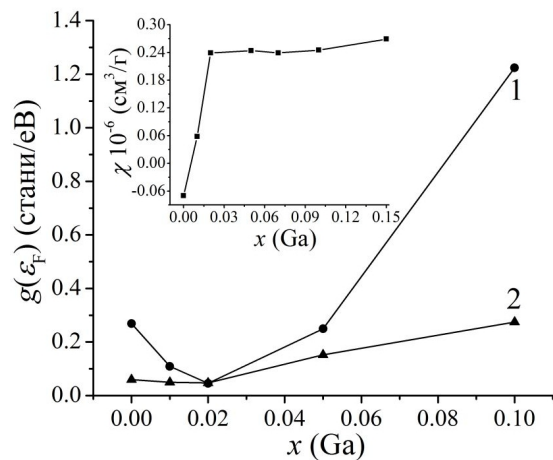
У даному контексті можемо відзначити, що одночасне генерування донорно-акцепторних пар забезпечує принцип електронейтральності у позиції 4b та стійкість структури твердого розчину.

На основі отриманих результатів просторового розташування атомів з урахуванням утворення донорно-акцепторних пар в  $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$  проведено розрахунок розподілу густини електронних станів DOS (рис. 5, а), який адекватно відображає ступінь компенсації напівпровідникового твердого розчину. З рис. 5, а також видно, що рівень Фермі  $\varepsilon_F$   $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$  за усіх концентрацій акцепторної домішки Ga незначно змінює своє розташування відносно краю зони провідності, що відповідає від'ємним значенням коефіцієнта термо-ерс та узгоджується з результатами електрокінетичних досліджень [1].

Результати розрахунку зміни значень густини електронних станів на рівні Фермі  $g(\varepsilon_F)$   $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$  з урахуванням генерації донорно-акцепторних пар (рис. 5, б, крива 2) суттєво відрізняються від таких для випадку генерування у кристалі лише структурних дефектів акцепторної природи (рис. 5, б, крива 1). Видно, що густина станів на рівні Фермі  $g(\varepsilon_F)$  для випадку урахування генерації донорно-акцепторних пар змінюється набагато повільніше,



а



б

**Рис. 5.** Розрахунок розподілу густини електронних станів DOS з урахуванням генерації донорно-акцепторних пар у  $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$  (а) та густини електронних станів на рівні Фермі  $g(\varepsilon_F)$  (б)  $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$ : 1 – з урахуванням генерування акцепторів; 2 – з урахуванням генерування донорно акцепторних пар.

Вставка б: зміна значень магнітної сприйнятливості  $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$   $\chi(x)$  за температури 300 К.

ніж для випадку генерування у напівпровіднику лише структурних дефектів акцепторної природи (заміщення Sn на Ga). Дані розрахунки відповідають результатам кінетичних досліджень  $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$  [1].

Цікавими виявилися результати досліджень магнітної сприйнятливості  $\chi$   $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$  (рис. 5, б, вставка), які підтверджують зроблений висновок про одночасне генерування у твердому розчині структурних дефектів акцепторної та донорної природи. Дослідження показали, що зразки  $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$ ,  $x > 0,01$ , є парамагнетиками Паулі, в яких магнітна сприйнятливості  $\chi$  визначається виключно електронним газом і пропорційна густині станів на рівні Фермі  $g(\epsilon_F)$ . Як видно з рис. 5, б, залежність  $\chi(x)$  за  $x > 0,03$  стрімко змінює нахил, виходить на плато і практично не змінюється до  $x = 0,15$ . Тобто, збільшення концентрації акцепторної домішки і можливе збільшення концентрації вільних дірок практично не змінює значень  $g(\epsilon_F)$  напівпровідникового твердого розчину  $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$ . Така поведінка  $\chi(x)$  ( $\chi \sim g(\epsilon_F)$ ) можлива лише за умови появи у  $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$  носіїв струму протилежного знаку близької до дірок концентрації як результат генерування донорно-акцепторних пар, що зумовить незмінність густини станів на рівні Фермі  $g(\epsilon_F)$ . Зазначимо, що напівпровідник  $n$ - $ZrNiSn$  не є парамагнетиком Паулі, а слабким діамагнетиком, про що свідчать від'ємні значення магнітної сприйнятливості:  $\chi(x=0) = -0,07 \text{ см}^3/\text{г}$ . Тому ріст залежності  $\chi(x)$  на ділянці концентрацій  $x = 0 - 0,01$  ми не можемо приписувати збільшенню значень  $g(\epsilon_F)$ .

## Висновки

Таким чином, застосування *методу оптимізації* моделі кристалічної структури на основі результатів розрахунку електронної структури та фізичних властивостей  $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$  дозволило встановити механізм одночасного генерування структурних дефектів акцепторної та донорної природи (донорно-акцепторні пари), які змінюють ступінь компенсації і визначають механізми електропровідності матеріалу. Досліджений напівпровідниковий твердий розчин  $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$  є перспективним термоелектричним матеріалом, а упорядкованість кристалічної структури є запорукою стабільності та відтворюваності характеристик.

*Робота виконана у рамках грантів МОН України, № 0115U003257 і № 0114U005464.*

**Ромака Л.П.** - кандидат хімічних наук, провідний науковий співробітник;

**Стадник Ю.В.** - кандидат хімічних наук, провідний науковий співробітник;

**Ромака В.В.** – доктор технічних наук, кандидат хімічних наук, доцент;

**Крайовський В.Я.** – кандидат технічних наук, доцент, проректор;

**Рогль Петер-Франц (Rogl Peter-Franz)** – професор, доктор фізики;

**Горинь А.М.** - кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник.

- [1] Л.П. Ромака, Ю.В. Стадник, В.А. Ромака, П.-Ф. Рогль, В.Я. Крайовський, А.М. Горинь, З.М. Рикавець, Фізика і хімія твердого тіла 18(1), 41 (2017).
- [2] В.А. Ромака, П. Рогль, Л.П. Ромака, Ю.В. Стадник, В.Я. Крайовський, Д. Качаровський, А.М. Горинь, Термоелектрика 3, 24 (2016).
- [3] В.В. Ромака, Л.П. Ромака, В.Я. Крайовський, Ю.В. Стадник, Станіди рідкісноземельних та перехідних металів (Видавництво Львівської політехніки, Львів, 2015).
- [4] V.V. Romaka, P. Rogl, L. Romaka, Yu. Stadnyk, A. Grytsiv, O. Lakh, V. Krayovsky, Intermetallics 35, 45 (2013).
- [5] M. Schrueter, H. Ebert, H. Akai, P. Entel, E. Hoffmann, G.G. Reddy, Phys. Rev. B 52, 188 (1995).
- [6] V.L. Moruzzi, J.F. Janak, A.R. Williams, Calculated electronic properties of metals (Pergamon Press, NY, 1978).
- [7] Н. Мотт, Т. Девіс, Електронные процессы в некристаллических веществах (Мир, Москва, 1982).
- [8] В.А. Ромака, В.В. Ромака, Ю.В. Стадник, Інтерметалічні напівпровідники: властивості та застосування (Видавництво Львівської політехніки, Львів, 2011).



L.P. Romaka<sup>1</sup>, Yu.V. Stadnyk<sup>1</sup>, V.V. Romaka<sup>2</sup>, V.Ya. Krayovsky<sup>2</sup>,  
P.-F. Rogl<sup>3</sup>, A.M. Horyn<sup>1</sup>

## Investigation of Band Structure of $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$ Semiconductor Solid Solution

<sup>1</sup>*Ivan Franko National University of Lviv, 6, Kyryla and Mefodiya Str., Lviv, 79005, Ukraine,  
e-mail: [romakal@franko.lviv.ua](mailto:romakal@franko.lviv.ua);*

<sup>2</sup>*National University "Lvivska Politechnika", 12, S. Bandera Str., Lviv, 79013, Ukraine;*

<sup>3</sup>*Universität Wien, 42, Währinger Str., Wien, A-1090, Österreich*

The mechanism of simultaneous generation of donor-acceptor pairs in  $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$  semiconductor solid solution is established. The modeled distribution of atoms in the crystal lattice of  $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$  showed that the speed of movement of Fermi level  $\varepsilon_F$ , obtained from the band structure calculations is in agreement with experimental extracted from  $\ln\rho(1/T)$  dependencies. It is shown that with substitution of Sn ( $5s^25p^2$ ) with Ga ( $4s^24p^1$ ) atoms in  $4b$  crystallographic site both acceptor and donor (vacancies in  $4b$  site) defects are generated.

**Keywords:** crystal and electronic structures, conductivity, thermopower coefficient.

N.S. Liakh-Kaguy<sup>1</sup>, A.A. Druzhinin<sup>1,2</sup>, I.P. Ostrovskii<sup>1,2</sup>, Yu.N. Khoverko<sup>1,2</sup>

## Magnetoresistance of Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> Whiskers at Low Temperatures

<sup>1</sup>Lviv Polytechnic National University, S. Bander Str 12., 79013, Lviv, Ukraine

<sup>2</sup>International Laboratory of High Magnetic Fields and Low Temperatures Wroclaw, Poland, e-mail: [druzh@polynet.lviv.ua](mailto:druzh@polynet.lviv.ua)

Temperature dependencies of Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> whiskers' resistance with Pd doping concentration of  $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  where measured in temperature range 4.2 - 300 K. At temperature 5.3 K a sharp drop in the whisker resistance was found. The observed effect is likely connected with contribution of two processes such as the electron localization in the whiskers and transition in superconducting state at temperature 5.3 K, which is likely result from Pd complexes.

Transverse magnetoresistance in n-type Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> whiskers with Pd doping concentration in the vicinity to the metal-insulator transition (MIT) from metal side of the transition were studied in magnetic field 0 - 10 T. For the whiskers a resistance minimum was observed at temperature about 25 K that is connected with Kondo effect.

**Keywords:** Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> whiskers; transverse magnetoresistance; effect Kondo; superconductivity

*Стаття постулила до редакції 07.03.2017; прийнята до друку 05.06.2017.*

### I. Introduction

Nowadays, in sensor electronics silicon is a major material to create semiconductor piezoresistive mechanical sensors [1, 2]. On the basis of Si whiskers were developed various mechanical sensors [3]. However, mechanical sensors on the basis of silicon sometimes could not satisfy all of the appearing requirements due to the progress of new branches of science and technic. Therefore, it is interesting to search and study other semiconductor materials for sensors, particularly A<sup>3</sup>B<sup>5</sup> compounds.

Magnetotransport properties of various semiconductor whiskers such as Si, Ge, InSb, GaSb at low temperatures have been widely studied in our previous works [4-7].

The aim of this paper is to study Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> whisker's superconductivity and Kondo effect by measurement of their temperature dependence of resistance in the temperature range 4.2 - 300 K at magnetic field induction up to 10 T.

### I. Experiment

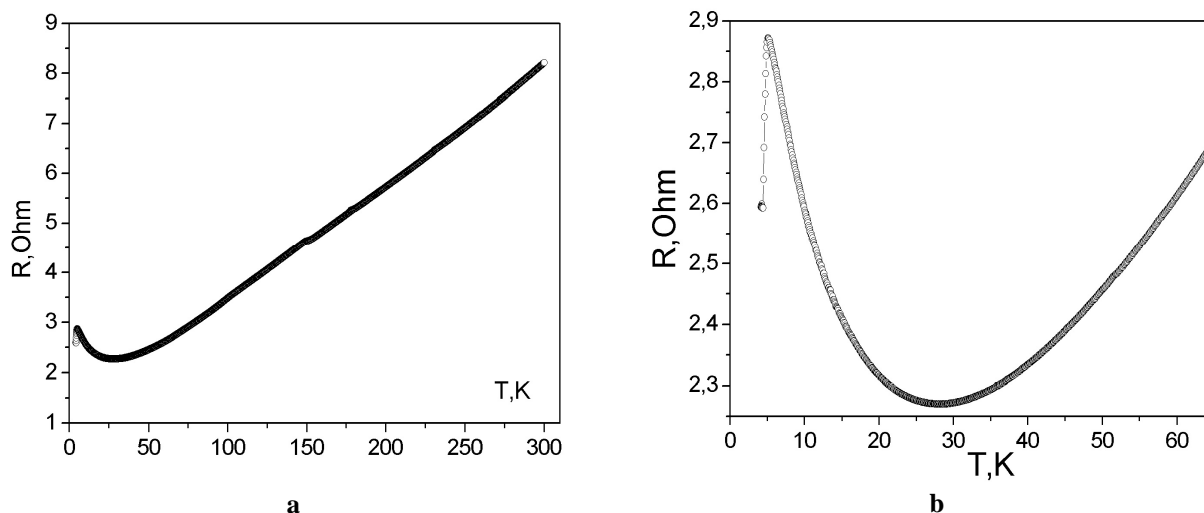
N-type Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> whiskers with doping Pd concentrations were selected for our studies. The microcrystals were grown by CVD method in the closed bromide system. The obtained whiskers have the diameter about 20 μm and length in the range 1-2 mm.

According to the results of ion mass spectroscopy it was found Pd doping concentration in Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> whiskers, which corresponds to metal side of the MIT and consists of  $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ . The electrical contacts to the whiskers were created by the welding of Pt microwires with diameter 10 μm on the opposite ends of the crystals. The current contacts were ohmic according to measured I-V characteristics in the temperature range 4.2-300 K.

The temperature of liquid helium was reached with using of the helium cryostat. Bitter-magnet was applied for studying of the transverse magnetoresistance in n-type Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> whiskers in the strong magnetic fields up to 10 T with deflection time of 1.75 T/min in the temperature range 4.2 - 77 K. Stabilized electrical current of 1-100 μA was generated by current source of type Keithley 224. Digital multimeters Keithley 2000 and Keithley 2010 were used for measuring of the potential contact voltage and thermocouple output signals. The accuracy reached to  $1 \times 10^{-6} \text{ V}$ .

### II. Results and discussion

Temperature dependence of resistance for Pd-doped Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> whisker is shown in Fig. 1 over the temperature range 4.2 - 300 K. Reversed R(T) with monotonic decrease of the resistance from 8 to 2.5 Ohm in the temperature range 30 - 300 K corresponds to the metallic behaviour of the electric resistivity of the Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> whiskers. For Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> whiskers a resistance minimum was observed at



**Fig.1.** Temperature dependence of resistance for n-type Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> whiskers with Pd doping concentration of  $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  in temperature range: a) 4.2 - 300 K; b) 4.2 - 65 K.

temperature about 25 K, that may indicate in Kondo effect presence in the crystals. At temperatures below 5.3 K the behaviour of characteristics is significantly differs due to change of the carrier transport mechanism. Below let us consider the above effects in detail.

### 2.1. Superconductivity of Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> whiskers.

Unexpectedly the sudden decrease of Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> whisker resistance from 2.9 to 2.6 Ohm is observed at temperature just below 5.3 K. This interesting behaviour of the resistance, namely, the sudden drop of  $R(T)$  at  $T \sim 5.3$  K, could indicate the superconducting transition at this low temperature (Fig. 1). To be sure, firstly, it should be discussed to what extent the junction properties (welded Pt microwires) influence the measurement data at about 5K and may contribute to the observed drop in the resistance effect. To check the possible influence of Pt junctions, I-V characteristics of the whiskers were measured in the temperature range 4.2 K-300 K. The measurements have shown that I-V characteristics were linear at every fixed temperature and electrical contacts from Pt microwires remain ohmic. Thus, sudden drop in the whisker's resistance is hardly connected with influence of the Pt contacts at low temperatures.

On the other hand, the drop in resistance is very small, namely about 9.3 % and the resistance below 5.3 K is still very large in order to be interpreted as transition to the superconducting states, which expectedly is associated with a zero resistance. Nevertheless, one can suppose a presence of a small superconductive phase in the whisker. As can be seen from [8,9], Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> doped with various impurities (Sr, Cu) being typical for II type superconducting state observed in the available temperature range from 2.7 K up to 3.8 K.

Thus, the partial superconducting transition of Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> whisker is likely to occur at the critical temperature of about 5.3 K. Nevertheless, the reason of the superconductivity in the whiskers is not clear. The one possible reason of the transition may be Bi cluster presence at bicrystal interface, which are known to show

a superconductivity up to 21 K [10]. Particularly in [11] was reported about a superconductivity in textured Bi clusters in Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> films with  $T_c = 3.1$  K. Authors of [12] observed  $T_c = 7.2$  K and  $T_c = 8.3$  K for Bi inclusions in polycarbonate porous materials. However, the above data does not correspond to our experimental value of  $T_c = 5.3$  K.

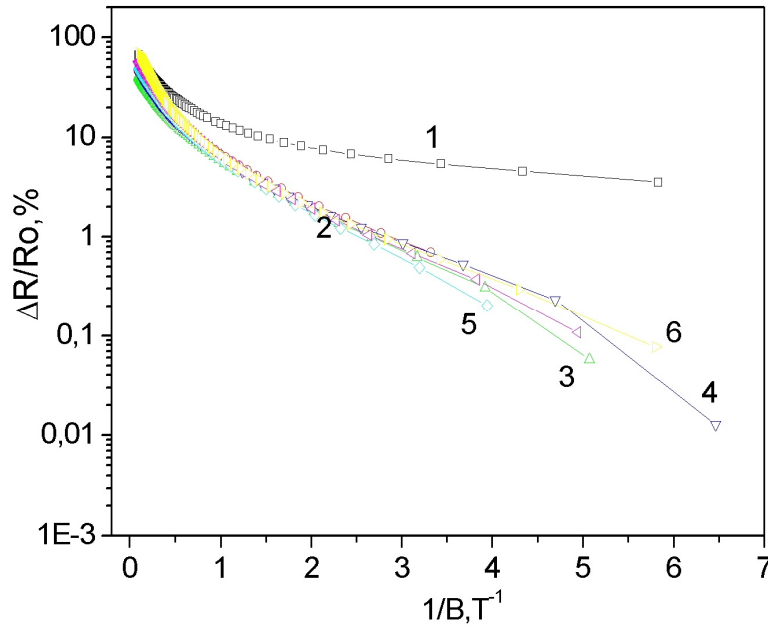
The most probable reason of the Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> whisker superconductivity is connected with Pd doping. PdBi<sub>2</sub> complex is known to lead to superconductivity with  $T_c = 5.5$  K in Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> crystals [13]. One can suppose that inclusion of PdBi<sub>2</sub> complexes in Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> whisker may call a superconductivity with  $T_c = 5.3$  K. The microprobe analysis has shown a presence of Pd impurities with concentration of about  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$ . The microprobe analysis gives information from the whisker surface and subsurface layers up to depth of about 1  $\mu\text{m}$ . However, it is difficult to say about a configuration of Pd complexes in this region. Next XRD investigations are needed to establish a nature of Pd complex in the whiskers.

### 2.2. Kondo effect in Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> whiskers.

Suppression of superconductivity by magnetic field is also informative for explanation its possible origin. In order to observe the influence of magnetic field on the resistivity drop below 5.3 K, one has to investigate the Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> whiskers magnetoresistance  $R_B(T)$ . Transverse magnetoresistance of n-type Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> whiskers was studied in the temperature range 4.2 – 77 K and magnetic fields 0 – 10 T. Results of these investigations for Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> whiskers with Pd doping concentration  $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ , which corresponds to metallic side of the metal-insulator transition, are presented in Fig. 2.

Peculiarities observed on the temperature dependences of resistance in Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> whiskers with clearly minimum at low temperatures of about 25-30 K (Fig. 1, b) could be explained by Kondo effect.

Taking into account the typical finding on Kondo physics, the dominant role plays exchange interaction between magnetic moments of intrinsic 3d electron localized on magnetic impurities and free charge carriers. One can assume that the similar anomalies of the



**Fig. 2.** Transverse magnetoresistance of n-type  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  whisker at different temperatures: 1 – 4.2 K, 2 – 13 K, 3 – 29 K, 4 – 40 K, 5 – 50 K, 6 – 60 K.

temperature dependence of the resistance may occur in semiconductors doped with non-magnetic impurities to the concentration correspondent to MIT [14]. Then exchange interaction takes place between magnetic moments of twice occupied by charge carrier impurities and free charge carriers. Such Kondo effect was observed in heavily doped with boron Si-Ge whiskers that have no any magnetic impurities [15]. Now we observed the similar effect in n-type conductivity for  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  whiskers with concentration near the MIT.

Studied properties of doped  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  whiskers at low temperatures and high magnetic fields allow to design the sensitive sensor of temperature (Fig. 1) and magnetic field induction (Fig. 2) operated in the temperature range 30-300 K. The sensor sensitivity to measurement of temperature consists of 0.1 K, while the sensitivity to magnetic field induction measurement is about 0.05 T. The main advantages of the sensor are miniature dimensions as well as high radiation stability, which allow to use the sensor in harsh conditions.

### III. Conclusions

Temperature dependences of the resistance in n-type  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  whiskers with Pd impurity concentration in the vicinity to the MIT from metal side of the transition were

studied in the temperature range 4.2 – 300 K. The peculiarities of whisker resistance such as sharp drop at low temperature range below 5.3 K were observed for  $\text{BiSe}$  whiskers with various doping concentrations, which could be explained by partial superconductivity of the whiskers. The most probable reason of the  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  whisker superconductivity is connected with Pd doping.  $\text{PdBi}_2$  complexes are likely existed in the whisker surface and lead to superconductivity with  $T_c = 5.3$  K. XRD investigations are needed for further deepening a nature of the observed superconductivity in the whiskers.

For  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  whiskers a resistance minimum was observed at temperature about 25 K, that may indicate in Kondo effect presence in the crystals. The effect is connected with exchange interaction between magnetic moments of twice occupied by charge carrier impurities and free charge carriers and occurs only at certain impurity concentration at the vicinity to MIT.

**Liakh-Kaguy N.** – Ph.D., senior researcher of the Department of Semiconductor Electronics;  
**Druzhinin A.** – professor, Dr. Sci., Head of the Department of Semiconductor Electronics;  
**Ostrovskyy I.** – Dr. Sci., professor of the Department of Semiconductor Electronics;  
**Khoverko Yu.** – Ph.D., senior researcher of the Department of Semiconductor Electronics.

- [1] A.A Barlian, S.J Park, V. Mukundan, B.L. Pruitt, *Sensors and Actuators A*134, 77 (2007).
- [2] P.I. Baranskii, A.V. Fedosov, G.P. Gaidar, *Physical properties of Si and Ge crystals in the fields of effective external influence* (Lutsk, Nadstyrja, 2000) [in Ukrainian].
- [3] I. Maryamova, A. Druzhinin, E. Lavitska, I. Gortynska, Y. Yatzuk, *Sensors and Actuators A*85, 153 (2000).
- [4] A.A. Druzhinin, I.P. Ostrovskii, Yu.N. Khoverko, N.S. Liakh-Kaguy, A.M. Vuytsyk, *Functional Materials* 21(2), 130 (2014).
- [5] A. Druzhinin, I. Ostrovskii, Yu. Khoverko, N. Liakh-Kaguy, *Low Temperature Physics* 42, 453 (2016) [*Fizika Nizkikh Temperatur* 42(6), 581(2016)].

- [6] I. Khytruk, A. Druzhinin, I. Ostrovskii, Yu. Khoverko, N. Liakh-Kaguy, K. Rogacki, *Nanoscale Research Letters* 12:156 (2017).
- [7] A.A. Druzhinin, I.I. Maryamova, O.P. Kutrakov, *Functional Materials* 23(2), 206 (2016).
- [8] V. K. Shruti, P. Maurya, S. Srivastava, S. Patnaik. *AIP Conference Proceedings* 1731, 130046 (2016).
- [9] Y.S. Hor, A.J. Williams, J.G. Checkelsky, P. Roushan, J. Seo, Q. Xu, H.W. Zandbergen, A. Yazdani, N.P. Ong, R.J. Cava, *Phys Rev Lett.* 104(5):057001 (2010).
- [10] F.M. Muntyanu, A. Gilewski, K. Nenkov, A. Zaleski, V. Chistol, *Solid State Communications* 147(5-6), 183 (2008).
- [11] Phuoc Huu Le, Wen-Yen Tzeng, Hsueh-Ju Chen, Chih Wei Luo, Jiunn-Yuan Lin, *APL Materials* 2, 096105 (2014); doi: <http://dx.doi.org/10.1063/1.4894779>.
- [12] Mingliang Tian, Jinguo Wang, Nitesh Kumar, Tianheng Han, Yoji Kobayashi, Ying Liu, Thomas E. Mallouk, Moses H. W. Chan, *Nano letters* 6(12), 2773 (2006).
- [13] Y.S. Hor, J.G. Checkelsky, D. Qu, N.P. Ong, R.J. Cava, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 72, 5 (2010).
- [14] A.N. Ionov, *JETP Letters* 29(1), 76 (1979).
- [15] A.A. Druzhinin, I.P. Ostrovskii, Yu.M. Khoverko, R.M. Koretsky, *Sensors electronics and microsystem technology* 3(9), 50 (2012) [in Ukrainian].

Н.С.Лях-Кагуй<sup>1</sup>, А.О.Дружинін<sup>1, 2</sup>, І.П.Островський<sup>1, 2</sup>, Ю.М.Ховерко<sup>1, 2</sup>

## Магнетоопір ниткоподібних кристалів Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> при низьких температурах

<sup>1</sup>Національний університет «Львівська політехніка», Львів, Україна

<sup>2</sup>Міжнародна лабораторія сильних магнітних полів і низьких температур, Вроцлав, Польща

Досліджено температурні залежності опору ниткоподібних кристалів Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> легованих Pd до концентрації 10<sup>19</sup> см<sup>-3</sup> в діапазоні температур 4,2 - 300 К. Виявлено різке падіння опору кристалів при температурі 5,3 К. Спостережуваний ефект, ймовірно, пов'язаний із внеском двох ефектів, таких як локалізація електронів у ниткоподібних кристалах та перехід в надпровідний стан при температурі 5,3 К, що, ймовірно, є результатом присутності комплексів домішки Pd.

Було вивчено поперечний магнетоопір ниткоподібних кристалів Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> n-типу провідності з концентрацією домішки Pd, що відповідає близькості до переходу метал-діелектрик з металевого боку в магнітному полі 0 - 10 Тл. При температурі 25 К спостерігається мінімум на температурній залежності опору, що пов'язано із проявом ефекту Кондо.

**Ключові слова:** ниткоподібні кристали Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>; поперечний магнетоопір; ефект Кондо; надпровідність.

І.І. Штаблавий, С.І. Мудрий, У.І. Людкевич

## Трансформація структури при нагріванні та механізм термічного розширення евтектики Sn-Bi

*Львівський національний університет імені Івана Франка, вул. Кирила і Мефодія 8, 79005 Львів, Україна, [ihor.shtablavyi@lnu.edu.ua](mailto:ihor.shtablavyi@lnu.edu.ua)*

Методом високотемпературної рентгенівської дифрактометрії та оберненим методом Монте-Карло досліджено структуру ближнього порядку рідкої евтектики Sn-Bi в інтервалі температур 420 – 1120 К. Отримано температурні залежності міжатомних відстаней в межах першої координаційної сфери та об'ємного коефіцієнта термічного розширення. Використовуючи формалізм статистично-геометричного методу Вороного-Делоне досліджено зміну вільного об'єму зі зміною температури. Проведені дослідження дали змогу встановити наявність розмитого структурного перетворення рідкої евтектики і визначити температурну межу цього перетворення. Результати досліджень можуть бути використані для вдосконалення технології формування паяних з'єднань в електроніці та інших суміжних галузях.

**Ключові слова:** структура ближнього порядку, термічне розширення, вільний об'єм.

*Стаття поступила до редакції 02.13.2017; прийнята до друку 05.06.2017.*

### Вступ

Розвиток мікро- та наноелектроніки спонукає до все глибшого вивчення та вдосконалення процесів з'єднання окремих елементів у великі електронні системи з багатофункціональними властивостями. Взагалі кажучи, якими б досконалими та високопродуктивними не були елементи сучасної електроніки, без надійного та довговічного їх з'єднання вони функціонувати не можуть. Одним з найоптимальніших методів з'єднання є паяння, для якого використовують низку припоїв різного складу та концентрацій [1]. Використання припоїв на основі евтектики Sn-Pb на даний час заборонене в країнах Європейського Союзу та інших, у зв'язку з токсичністю свинцю, незважаючи на їхні оптимальні властивості та ступінь досконалості технологій паяння. Зважаючи на це, ведеться інтенсивний пошук безсвинцевих припоїв, властивості яких були б максимально близькими до властивостей припоїв Sn-Pb [2-4]. Серед найважливіших вимог до паяних з'єднань відносять добру змочуваність паяної основи припоєм, низьку температуру плавлення припою (~180 °С), добрі механічні властивості, протидія надмірному росту ниткоподібних кристалів олова, швидке утворення тонкого шару інтерметалічних фаз на межі з'єднання та ін. [5-7]. Останні два фактори відіграють чи не найважливішу роль в процесі

формування насамперед механічних властивостей паяних з'єднань. На формування фаз в кристалічному стані великий вплив має як склад та концентрація припоїв, так і температурні режими процесу паяння. У зв'язку з цим, на сьогодні залишаються актуальними роботи з дослідження та оптимізації процесів паяння та припоїв, які для цього використовують.

Серед всієї різноманітності припоїв особливої уваги заслуговують сплави системи Sn-Bi. Додавання 43 ат. % вісмуту до олова веде до формування евтектики з температурою плавлення 139 °С. Іншою перевагою сплавів цієї системи є те, що тут не формуються сполуки, які могли б негативно впливати на механічні властивості паяних з'єднань, ці припої є дешевими, а їхні властивості є добре вивченими [8].

Як свідчить низка досліджень, при взаємодії припоїв на основі Sn-Bi з мідною підкладкою, спочатку відбувається формування сполуки  $Cu_6Sn_5$  з подальшим утворенням  $Cu_3Sn$  яка формується в процесі старіння [9]. В системі Bi-Cu інтерметалічні сполуки не утворюються [10]. При формуванні паяних з'єднань на нікелевій основі в основному спостерігається формування сполуки  $Ni_3Sn_4$ . Сполука  $NiBi_3$  формується лише тоді, коли вміст вісмуту сягає 98 % [11]. Встановлено, що на формування шару інтерметаліду на межі з'єднання значний вплив має легування припою деякими елементами, а також

термо-часові режими паяння. Щодо останнього, необхідно зазначити, що досить значний масив досліджень впливу температури та часу на процес паяння не дає однозначних відповідей на питання про кінетику формування інтерметалічних фаз, а також не дає змоги сформулювати технологічних рекомендацій щодо режимів паяння [12-15]. Вказані недоліки можна усунути лише усестороннім вивченням факторів, які можуть мати вплив на процеси дифузії та фазоутворення на межі рідкий припій-підкладка. Одним з таких факторів є атомна структура рідкого припою та її трансформація зі зміною температури.

На даний час структуру більшості рідких металів та сплавів вивчено досить детально [16], в тому числі детально досліджено структуру та структурно чутливі властивості сплавів Sn-Bi в широкому концентраційному інтервалі [17-20]. За результатами цих робіт можна стверджувати про існування переважаючої взаємодії між атомами різного сорту, що веде до формування димерів [17], а також кластерів які є стабільними в широкому температурному інтервалі. Аналіз структури розплавів системи Sn-Bi в концентраційному інтервалі 25 - 60 ат% Bi дав змогу встановити наявність кількох типів кластерів ( $\text{Sn}_{75}\text{Bi}_{25}$ ,  $\text{Sn}_{64}\text{Bi}_{36}$ ,  $\text{Sn}_{53}\text{Bi}_{47}$  (евтектична концентрація) та  $\text{Sn}_{40}\text{Bi}_{60}$ ) які є стабільними при температурах, які близькі до температури плавлення [18]. Підвищення температури, за даними роботи [19] веде до перебудови кластерів евтектичного сплаву без суттєвих змін основних структурних параметрів, таких як найбільш імовірні міжатомні відстані та координаційні числа. В роботі [20], за результатами дослідження температурних залежностей питомого опору, вказується на можливість значних структурних перетворень в інтервалі температур 700-800К шляхом кооперативних переміщень атомів.

Як впливає зі сказаного, процес плавлення та подальшого нагрівання розплавів системи Sn-Bi супроводжується структурними перетвореннями, протікання яких має значний вплив на процеси змочування, дифузії, формування фаз та кристалізацію сплавів цієї системи. Зважаючи на це, в даній роботі проведено детальні дослідження структури рідкого евтектичного сплаву  $\text{Sn}_{57}\text{Bi}_{43}$  в температурному інтервалі 420-1120 К.

## I. Методика експерименту

Структуру розплавів досліджували за допомогою високотемпературного рентгенівського дифрактометра, який давав змогу отримувати криві інтенсивності дифрагованого випромінювання при різних температурах до 1400 К. Зразок розміщували в камері дифрактометра, заповненій гелієм, для запобігання його окисненню. Геометрія розміщення вхідної щілини рентгенівського променя, монохроматизованого за допомогою кристала LiF, центра камери і вхідної щілини лічильника відповідала схемі фокусування типу Бреґг-Брентано [21]. Точність вимірювання інтенсивності

випромінювання була в межах 2 – 3 % і залежала від вибраного часу експозиції в кожній точці. Температуру вимірювали й підтримували з точністю  $\pm 2$  К.

Отримані експериментальні кутові залежності інтенсивності дифрагованого випромінювання усереднювали методом найменших квадратів, а після цього в них вводили поправки на поляризацію, поглинання й аномальну дисперсію. Приведення до електронних одиниць здійснювали за допомогою методу, описаного в [22]. Виправлені і пронормовані криві інтенсивності використовували для розрахунку структурних факторів (СФ), парних кореляційних функцій (ПКФ) та функцій радіального розподілу атомів. Ці функції давали змогу обчислювати основні параметри ближнього порядку  $r_1$  - найбільш імовірну міжатомну відстань та  $Z$  - кількість найближчих сусідів. Крім найбільш імовірних міжатомних відстаней аналізували також температурні залежності середніх та середніх квадратичних міжатомних відстаней, а також вивчали температурні зміни межі першої координаційної сфери, яку визначали за положенням мінімуму за першим максимумом ПКФ. Аналізували також профіль структурного фактора, визначали положення його основного максимуму  $k_1$  та висоту  $S(k_1)$ .

Найбільш імовірні міжатомні відстані визначали за положенням першого максимуму парної кореляційної функції, а середні та середні квадратичні міжатомні відстані обчислювали відповідно до співвідношень:

$$\langle r_1 \rangle = \frac{\int_{r_0}^{r_{\min}} r g(r) dr}{\int_{r_0}^{r_{\min}} g(r) dr}; \quad \sqrt{\langle r_1^2 \rangle} = \sqrt{\frac{\int_{r_0}^{r_{\min}} r^2 g(r) dr}{\int_{r_0}^{r_{\min}} g(r) dr}}$$

Використовуючи температурну залежність густини, а також температурні залежності найбільш імовірних, середніх та середніх квадратичних міжатомних відстаней, обчислювали коефіцієнт термічного розширення.

$$b_T = -\frac{1}{r} \frac{dr}{dT} \quad (1)$$

$$b_{mp} = \frac{3}{r_1} \frac{dr_1}{dT} \quad (2)$$

$$b_{md} = \frac{3}{\langle r_1 \rangle} \frac{d\langle r_1 \rangle}{dT} \quad (3)$$

$$b_{rms} = \frac{3}{(\langle r_1^2 \rangle)^{1/2}} \frac{d(\langle r_1^2 \rangle)^{1/2}}{dT} \quad (4)$$

Для більш детального дослідження, проводили реконструкцію структури розплавленої евтектики  $\text{Sn}_{57}\text{Bi}_{43}$  оберненим методом Монте-Карло (RMC). Для процесу моделювання, створювали кубічну комірку, яка містила 10000 атомів. Розміри модельної комірки були вибрані відповідно до густини розплаву

при температурі експерименту. Мінімально можливі відстані між атомами  $R_{ij}$  приймали як точку перетину лівої вітки першого максимуму експериментальної ПКФ з віссю абсцис. В результаті, отримували парціальні парні кореляційні функції, за допомогою яких визначали парціальні міжатомні відстані та межі першої координаційної сфери. Розподіл атомів в модельованій комірці використовували для розрахунку вільного об'єму відповідно до загально прийнятої методики [23].

## II. Результати та їх обговорення

Як відомо, основні висновки про структуру рідин можна зробити з аналізу СФ та функцій атомного розподілу, які розраховують на їх основі. На рис. 1

температур.

Наявність на правій вітці максимумів СФ напливу у вигляді плеча, особливо при температурах близьких до температури плавлення, вказує на наявність груп атомів відстані між якими є меншими за найбільш імовірні. Як було зазначено в роботі [17], в сплавах на основі Віта Sn можлива наявність димерів на основі атомів одного типу, або пар різносортих атомів. Структуру таких сплавів неможливо описати в рамках простої моделі твердих сфер, але можливо це зробити шляхом введення додаткового відштовхувального параметра на відстанях  $\sigma < r < \lambda\sigma$ . Відповідно до цієї моделі, зміна висоти першого максимуму СФ зумовлена аналогічною зміною середньої атомної густини  $\rho_0$ .

Як видно з рис.2, висота першого максимуму СФ лінійно зменшується з підвищенням температури.

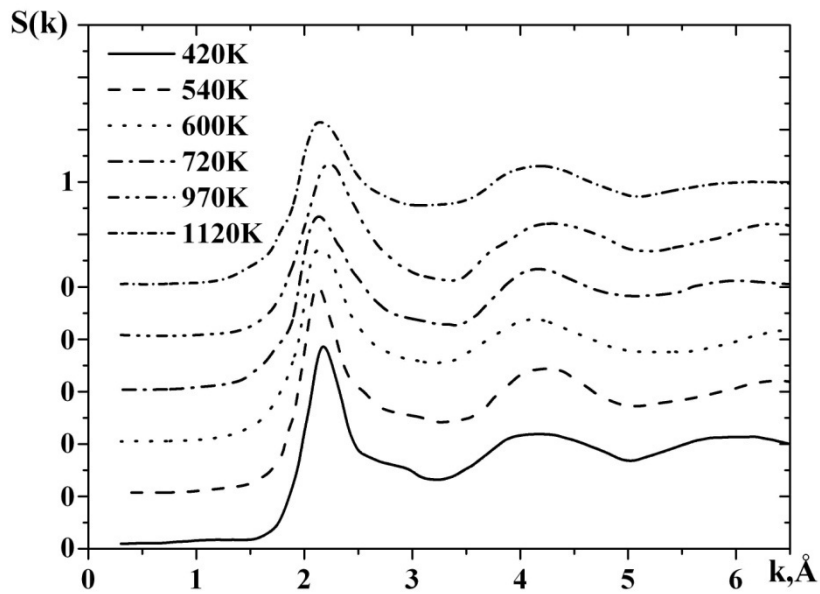


Рис. 1. СФ евтектичного розплаву  $\text{Sn}_{57}\text{Bi}_{43}$ .

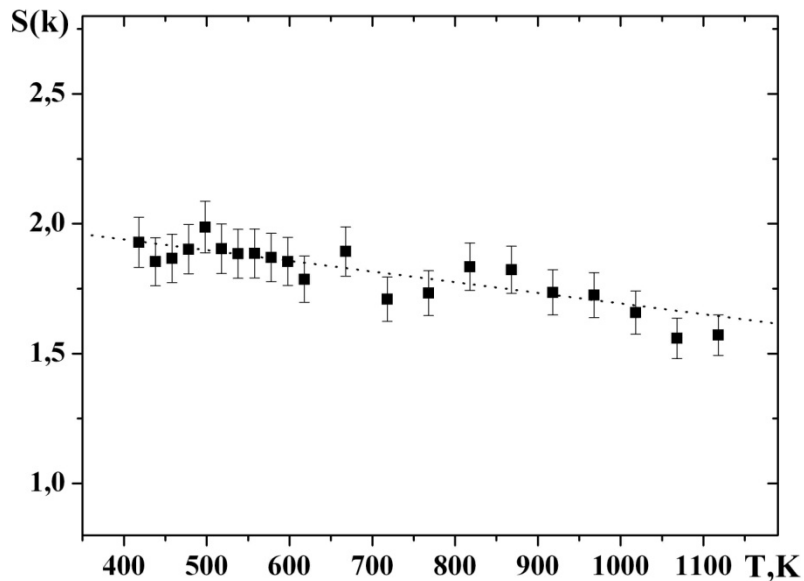


Рис. 2. Температурна залежність висоти першого максимуму СФ рідкої евтектики  $\text{Sn}_{57}\text{Bi}_{43}$ .

наведено СФ для рідкої евтектики  $\text{Sn}_{57}\text{Bi}_{43}$  для деяких Температур. Така поведінка даного параметру є типовою для



### Трансформація структури при нагріванні...

більшості розплавів та вказує на зменшення середньої кількості атомів в одиниці об'єму розплаву. Зважаючи на значні взаємодії між атомами які формують димери, зменшення середньої атомної густини при температурах, які близькі до температури плавлення, не може бути викликане збільшенням міжатомних відстаней.

Дійсно, як бачимо на рисунка 3, підвищення температури в межах 420 – 950 К веде навіть до незначного зменшення відстаней, і лише за температур вищих 950 К спостерігаємо збільшення міжатомних відстаней. Така поведінка стосується не лише найбільш імовірних міжатомних відстаней, але і середніх та середніх квадратичних міжатомних відстаней, які враховують асиметрію розподілу міжатомних відстаней в межах першої координаційної сфери по відношенню до положення першого максимуму ПКФ.

Зменшення міжатомних відстаней відповідно супроводжується зменшенням координаційного числа (рис. 4.), що веде до ущільнення структури ближнього порядку в межах першої координаційної сфери.

Детальнішу інформацію про трансформацію структури ближнього порядку можна отримати з аналізу парціальних структурних параметрів, зокрема, парціальних найбільш імовірних відстаней  $r_{ij}$  (рис. 5) та парціальних відстаней, які характеризують межу першої координаційної сфери  $r_{ij}^{\min}$  (рис. 6.). Як бачимо, підвищення температури від 420 К до 800 – 900 К веде до зменшення парціальних міжатомних відстаней та межі першої координаційної сфери, що свідчить про ущільнення структури в межах першої координаційної сфери. Подальше підвищення температури веде до

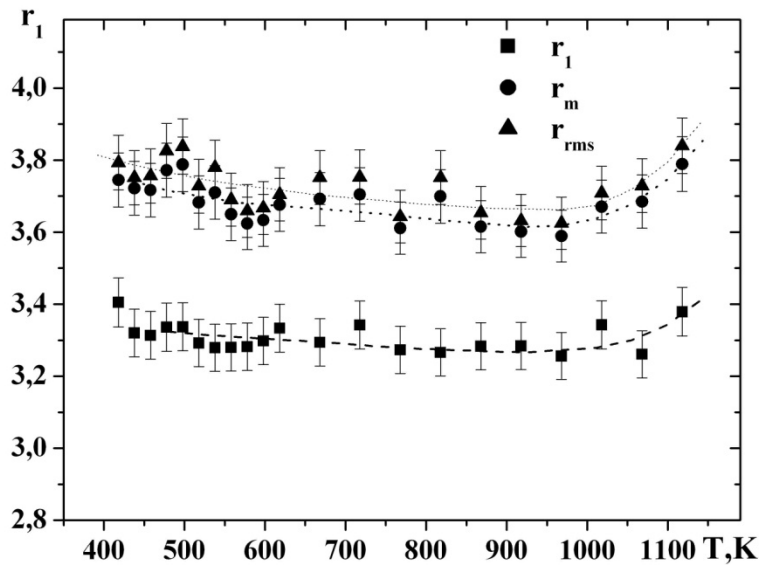


Рис. 3. Температурна залежність міжатомних відстаней рідкої евтектики  $\text{Sn}_{57}\text{Bi}_{43}$

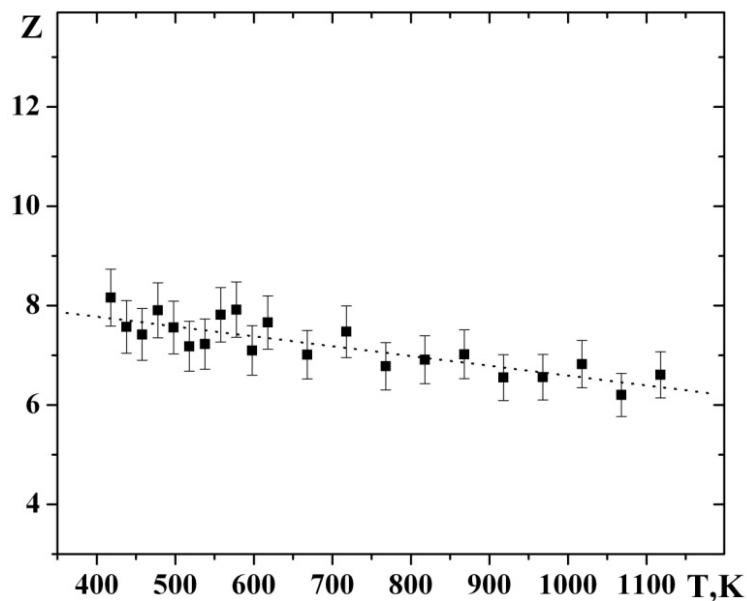


Рис. 4. Залежність координаційного числа від температури рідкої евтектики  $\text{Sn}_{57}\text{Bi}_{43}$ .

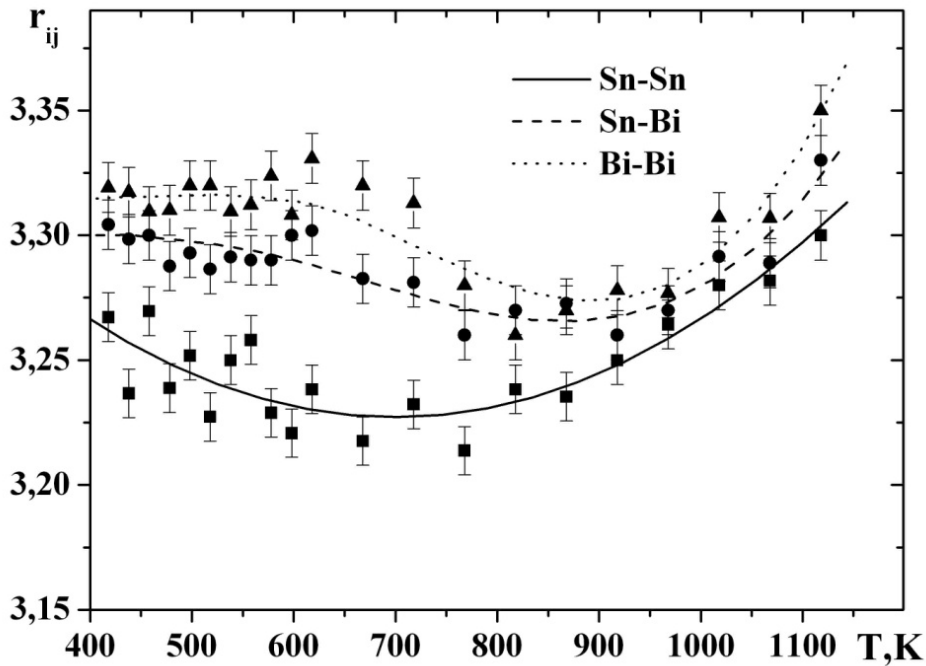


Рис. 5. Температурна залежність парціальних найбільш імовірних міжатомних відстаней розплаву  $\text{Sn}_{57}\text{Bi}_{43}$

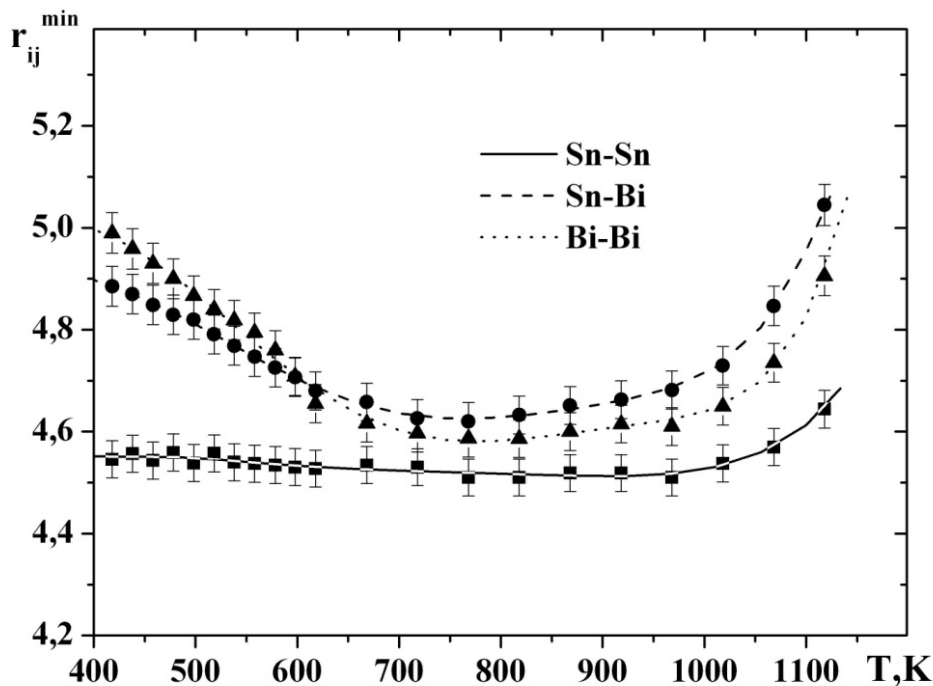


Рис. 6. Залежність межі першої координаційної сфери від температури рідкої евтектики  $\text{Sn}_{57}\text{Bi}_{43}$ .

зростання вказаних параметрів, вказуючи тим самим на значні структурні перетворення в рідкому стані. Інтервал температур 800-900 К, в якому відбуваються зміни температурних залежностей основних структурних параметрів, співпадають з температурами аномальних змін електропровідності та в'язкості рідкої евтектики  $\text{Sn}_{57}\text{Bi}_{43}$  [20, 23]. Такі аномальні зміни вказаних структурно чутливих властивостей можуть виникати в результаті структурних перетворень, які супроводжуються зменшенням розміру кластерів у рідині та переходу

від мікронеоднорідної структури до розчину.

Температурні залежності міжатомних відстаней дали нам можливість обчислити додатково коефіцієнт термічного розширення досліджуваної евтектики в межах першої координаційної сфери (локальний коефіцієнт) відповідно до співвідношень (2)-(4) та порівняти з коефіцієнтом розширення обчисленим з температурної залежності густини (рис. 7). Як бачимо, в температурному інтервалі 420 – 950 К локальний коефіцієнт термічного розширення є негативним, в той час як об'ємний коефіцієнт

термічного розширення обчислений відповідно до температурної залежності густини є додатним у всьому інтервалі температур. Така особливість температурної залежності коефіцієнту термічного розширення свідчить про ущільнення локальної структури рідини в межах першої координаційної сфери разом зі збільшенням об'єму рідини в результаті термічного розширення. Такі зміни є можливими лише у випадку трансформації вільного об'єму в розплаві.

Використовуючи розподіл атомів в комірці для моделювання структури оберненим методом Монте-Карло було пораховано вільний об'єм відповідно до

методу, описаного в роботі [22] (рис. 8). На цьому рисунку наведено відносний вільний об'єм,  $V_f/V$  (тут  $V$  - об'єм модельної комірки з атомами), та відносний флуктуаційний вільний об'єм  $V_{f0}/V$ . Як видно з рисунка, порахований відносний вільний об'єм має великі значення що спричинене перекриванням вписаних в порожнини сфер, якщо порожнини мають розміри співмірні або більші за розмір атома. Для визначення ступеня перекриття при різних температурах було пораховано відношення вільного об'єму обчисленого за даними

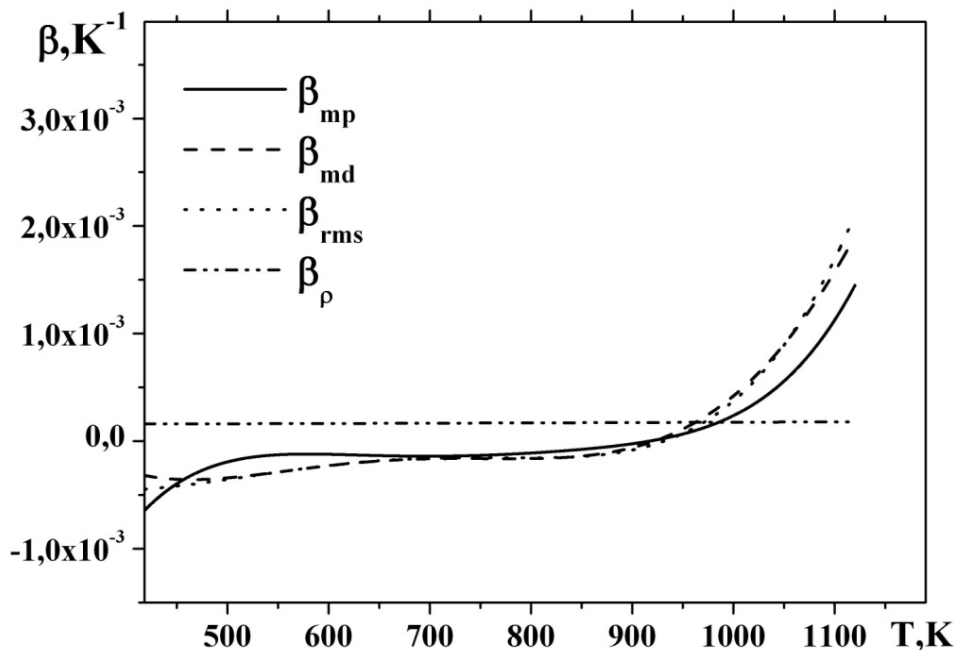


Рис. 7. Температурна залежність коефіцієнта термічного розширення евтектики Sn<sub>57</sub>Bi<sub>43</sub>.

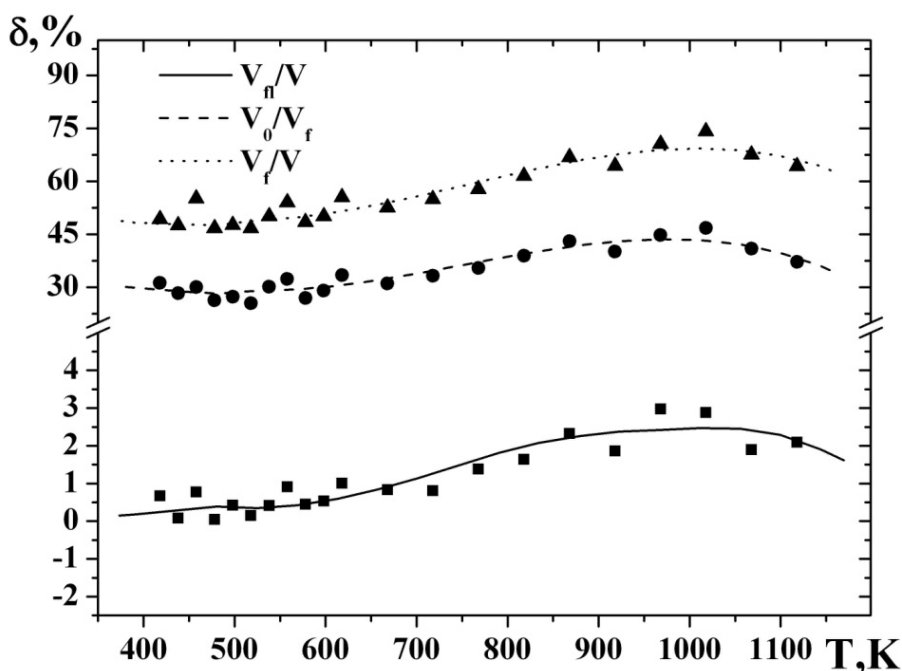


Рис. 8. Залежність вільного об'єму від температури рідкої евтектики Sn<sub>57</sub>Bi<sub>43</sub>.

густини  $V_0$ , до вільного об'єму  $V_f$ . Як бачимо, ступінь перекриття складає близько 35%. Динаміка зміни вільного об'єму з температурою узгоджується з міркуваннями викладеними вище. Зокрема, в інтервалі температур 420 – 900 К спостерігається збільшення вільного об'єму, а при подальшому нагріванні він навіть дещо зменшується.

## Висновки

В результаті дослідження структури рідкої евтектики  $\text{Sn}_{57}\text{Bi}_{43}$  в широкому інтервалі температур (420 – 1120 К) встановлено немонотонну зміну значень міжатомних відстаней в межах першої координаційної сфери. Виявлено, що в околі температур 800 – 900 К відбувається зміна знаку температурної залежності як міжатомних відстаней, так і величин пов'язаних з ними – об'ємного коефіцієнта термічного розширення та вільного об'єму. Від'ємні значення локального коефіцієнта

термічного розширення вказують на ущільнення структури ближнього порядку в межах першої координаційної сфери, в результаті чого відбувається збільшення вільного об'єму. При досягненні температури 800 К відбуваються структурні перетворення пов'язані з переходом від мікронеоднорідної будови розплаву до статистичного розподілу атомів в результаті чого міжатомні відстані в межах першої координаційної сфери зростають, а швидкість збільшення вільного об'єму зменшується. Вказаний температурний інтервал структурних перетворень узгоджується з температурним інтервалом зміни в'язкості та електропровідності сплавів системи Sn-Bi.

**Штаблавий І. І.** - кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри фізики металів;  
**Мудрий С. І.** - доктор фізико-математичних наук, завідувач кафедри фізики металів  
**Людкевич У. І.** - молодший науковий співробітник кафедри фізики металів.

- [1] M.E. Loomans, S. Vaynman, G. Ghosh, M.E. Fine, J Electron Mater. 23, 741 (1994).
- [2] A. Rahn, The basics of soldering (NewYork: John Wiely & Sons, 1993).
- [3] K.N. Tu, Solderjointtechnology: material, properties, andreliability.(NY, USA: Springer 2007).
- [4] H.R. Kotadia, P.D. Howes, S.H. Mannan, 54, 1253 (2014)
- [5] T. Laurila, V. Vuorinen, JK. Kivilahti, Mater Sci Eng R – Rep.49, 1 (2005).
- [6] T. Laurila, V. Vuorinen, M. Paulasto-Krockel, Mater Sci Eng R – Rep. 68, 1(2010).
- [7] M. Abteu, G. Selvaduray, Mater Sci Eng R – Rep27, 95 (2000).
- [8] F. Hua, Z. Mei, A. Lavagnino, Eutectic Sn–Bi asan alternative Pb-freesolder. In: Proceedings of aninternational summiton lead-freeelectronic sassemblies, IPC Works'99; S/03/08/01/06(1999).
- [9] J. F. Li, S. H.Mannan, M. P. Clode, D. C. Whalley, D. A. Hutt, ActaMater 54, 2907 (2006).
- [10] T. B. Massalski, Binary alloy phase diagram(Metals Park, OH: ASM., 1990).
- [11] J. Li, S. H. Mannan, M. P. Clode, C. Liu, K. Chen, D. C. Whalley, Trans Compon Packag Technol. 31, 574 (2008).
- [12] M. S.Suh, C. J. Park, H. S.Kwon, Materials Chemistry and Physics 110, 95 (2008).
- [13] P.T. Vianco, A.C. Kilgo, and R. Grant, JournalofElectronicMaterials, 24 (10), (1995).
- [14] H. Xiaowu, L. Yulong, Z. Min, MaterSci: MaterElectron, 24, 2027 (2013).
- [15] W. H. Tao, Chem. Mater. 13, 1051(2001).
- [16] Y. Waseda, The structure of non crystalline materials(Mc. Graw-Hill, New York, USA, 1980).
- [17] S. Takeda, S. Tamakiand Y. Waseda, Journal of the Physical Society of Japan 53(10), 3447 (1984).
- [18] S. Mudry, I. Shtablavyi and I. Shevernoga, Physics and Chemistry of Liquids 50(5), 630 (2012).
- [19] S. Mudry, I. Shtablavyi, I. Shevernoga, PolishJournalofChemical Technology, 15(3), 61 (2013).
- [20] L. Mingyang, G. Haoran, L. Fang, Z. Min, L. Rongxue, L. Shujing, Journal of Molecular Liquids 204, 27 (2015).
- [21] V.K. Pecharsky, P.Y. Zavalij, Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials (Springer, 2008).
- [22] D.T. Cromer, J.T. Waber, Acta Crystallogr. 18(5), 104(1965).
- [23] N.N. Medvedev, V.P. Voloshin, V.A. Luchnikov, M.L. Gavrilova, J. Comput Chem. 27, 1676 (2006).
- [24] W. Aiqing, L. Guo, L. Changsong, J. Erguang, Z. Zhengang, Physica B 369, 51 (2005).

I.I. Shtablavyi, S.I. Mudry, U.I. Liudkevych

## **The Transformation of the Structure at Heating and Mechanism of Thermal Expansion of Sn-Bi Eutectic Alloy**

*Ivan Franko National University of Lviv, Kyrylo and Mephodii str., 8, 79005 Lviv,  
Ukraine [ihor.shtablavyi@lnu.edu.ua](mailto:ihor.shtablavyi@lnu.edu.ua)*

The short range order structure of Sn-Bi liquid eutectic alloy in the temperature range of 420-1120 K have been investigated by means of high-temperature diffraction and Reverse Monte-Carlo methods. The temperature dependencies of the interatomic distances within the first coordination sphere and volume coefficient of thermal expansion have been obtained. Our studies allowed us to establish the existence of structural transformation in liquid eutectic alloy and define the temperature limit of this transformation. It was revealed that in the vicinity of temperatures of 800-900 K a change in the sign of the temperature dependence of interatomic distances as well as variables associated with them occurs. Negative values of local thermal expansion coefficient indicate the compaction of short range order structure within the first coordination sphere, resulting in an increase in free volume. At a temperature of 800 K the structural changes associated with the transition from microheterogeneous structure to statistical distribution alloy is occurring. Results of our investigations can be used to improve the technology of forming solder joints in electronics and other related industries.

**Key words:** the structure of the near order, thermal expansion, free volume.

Н.І. Доманцевич, О.В. Шунькіна, Б.П. Яцишин

## Вплив умов експлуатації на структуру та фізичні властивості полімерних матеріалів

Львівський торговельно-економічний університет, 79008, Україна, Львів, вул. Туган-Барановського, 10,  
e-mail: [nina.domantzevich@gmail.com](mailto:nina.domantzevich@gmail.com); [bogdan.yatsyshyn7@gmail.com](mailto:bogdan.yatsyshyn7@gmail.com)

Досліджено зміни структури та фізичних властивостей полімерних матеріалів, що експлуатувались тривалий час у напірних трубах водопровідних систем при періодичній дії механічних навантажень. Встановлено значне зниження механічних характеристик таких полімерних матеріалів. За допомогою електронно-мікроскопічних досліджень визначено найбільш характерні структурні дефекти, що виникають у полімерних матеріалах при виготовленні та експлуатації.

**Ключові слова:** полімерні матеріали, поліетилен, механічні характеристики, структура поверхні.

*Стаття постуила до редакції 21.05.2017; прийнята до друку 05.06.2017.*

### Вступ

Полімерні матеріали широко застосовують у сучасному будівельному інженерному обладнанні, невідпинно підвищуючи вимоги до їх техніко-фізичних та хімічних характеристик, збільшуючи терміни експлуатації з таких матеріалів. Одним із напрямків використання є полімерних матеріалів є трубопроводи та трубопровідна техніка, яку виготовляють із різних термопластичних матеріалів і їх композицій, таких як поліетилен, поліпропілен, полівінілхлорид, полібутилен, поліамід, різних видів наповнених полімерів та реактопластів тощо. Найчастіше для цих цілей, як основний матричний матеріал, вживають поліетилен високої щільності (HDPE) класів ПЕ 63, ПЕ 80, ПЕ 100 і ПЕ 100+, постійно змінюючи і підбираючи композиційні склади, залежно від потреб споживачів. Дослідження механічних характеристик полімерних зразків, призначених для використання в системах трубного водопостачання, проводять за 12 основними показниками, серед яких слід виділити визначення робочого та максимального робочого тиску, межа текучості при розтягуванні, відносне подовження при розриві, стійкість до повільного поширення тріщини, опір удару падаючого вантажу тощо.

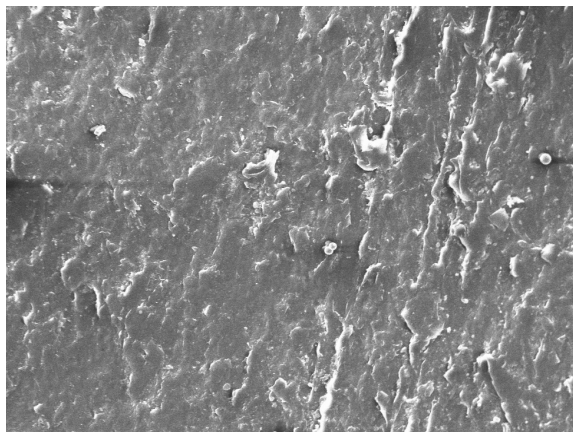
Метою роботи було дослідження механічними характеристиками полімерних матеріалів, які використовувались у напірних трубних виробках для холодного водопостачання, а також вивчення морфології їх поверхні.

### I. Експериментальна частина

Труби та інші деталі водопровідних систем виготовляли литтям під тиском із модифікованої композиції поліетиленів низького (марки ПЕ2НТ11-285Д (ПЕ 100)) і високого (марки ПЕВТ 15803-020) тиску. Застосування поліетилену низького та високого тиску було обумовлено отриманням полімерного матеріалу із високими фізико-механічними, технологічними та хімічними характеристиками. Як модифікатори використовували суміш фенольного та фосфітного антиоксидантів, відому як "Ірганокс В225FF", а також процесінгову добавку "Dunamar FX 5911", технічний вуглець (сажу) та фарбувальні пігменти.

Стійкість при постійному внутрішньому тиску визначали згідно ГОСТ 24157-80 на трьох пробах, із кожної проби виготовляли по одному зразку. Випробування проводили у ванні з водою із заданою температурою на зразках, на кінцях яких встановлено заглушки і середину яких було заповнено водою при тиску. Результати випробувань вважались задовільними, якщо усі зразки не зазнали руйнувань протягом контрольного часу випробувань у 100 год.

Межу текучості при розтягуванні та відносне подовження при розриванні визначали на попередньо виготовлених п'яти зразках-лопатках, тип яких обирали залежно від значення номінальної товщини стінки та зовнішнього номінального діаметра труби,



**Рис. 1.** Структура поверхні вихідного зразка із модифікованого термостабілізатором (7 ваг. %) поліетилену PE2HT11-285D (X500).

згідно ГОСТ 26277. Дослідження проводили з використанням розривної машини типу 2054 P-5.

Дослідження мікроструктури поверхні вихідних та підданих старінню зразків труб проводилися на скануючому електронному мікроскопі EVO 40XVP з високою роздільною здатністю із збільшенням 200-20000 раз. Для забезпечення контрастності зразки підлягали попередній іонній очистці на приладі ВУП-4, де проводилося наплення алюмінію для забезпечення стоку зарядів.

## II. Результати

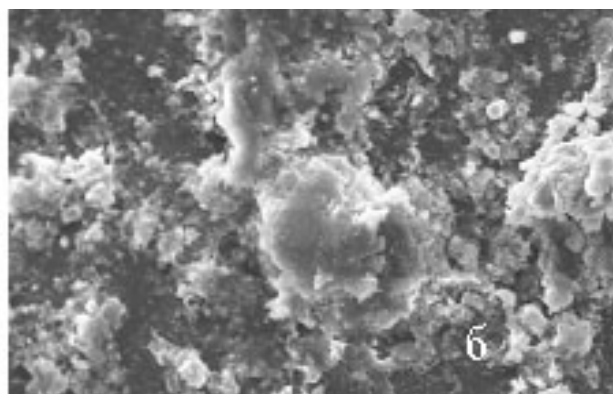
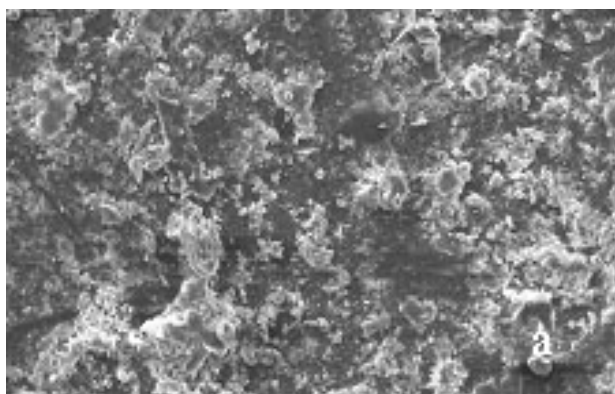
Результати дослідження показника стійкості при постійному внутрішньому тиску першопочатково на трубах, виготовлених по 12 варіантах композицій із поліетилену з модифікуючими добавками, та лише на 5 варіантах цих труб, які були в експлуатації протягом 6 років.

Найбільшу стійкість при постійному внутрішньому тиску виявили труби виготовлені із композиції, в яку входив ПЕВТ 15803-020 (від 12 до 16 ваг.%), а добавки Ірганоксу В225FF та Дунатар FX 5911 – 1,0 (до 2ваг.%) ще трішки збільшували

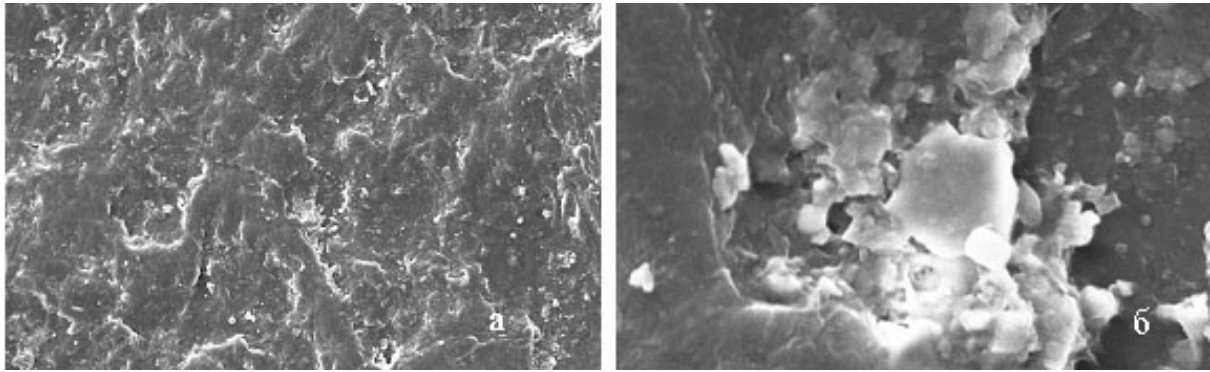
показники стійкості виробів, величина яких зростає у межах 8 - 10 % порівняно з нормативними. Згідно вимог ДСТУ Б.В.2.7.151-2008 стійкість труб із поліетилену за температури 293 К при постійному внутрішньому тиску води 0,988 МПа і початковому напруженні в стінці зразка 12,4 МПа повинна бути не менше 100 год. При руйнуванні таких труб на їх поверхні з'являлась низка тріщин, які спричиняли поступове падіння тиску всередині випробуваних зразків. Вихідні зразки поліетиленових труб характеризувались високими значеннями межа текучості при розтягуванні  $\sigma_{рт}$  (від 26 МПа для PE2HT11-285Д до 33 МПа для композиційного поліетилену) та відносного подовження при розриванні  $E_{pp}$  (до 900 %), причому модифіковані зразки мали дещо кращі показники. Структура поверхні таких зразків була рівнішою, із меншою кількістю дефектів у вигляді тріщин та каверн, проте у модифікованих зразках із збільшеною кількістю процесінгових додатків, термостабілізаторів та пластифікатора спостерігали виділення на поверхні у вигляді кульок (рис. 1).

У зразках, які експлуатувались, не виявили видимих дефектів поверхні або механічних пошкоджень. Проте внутрішня поверхня труб були покриті осадами, склад якого збігався із складом води, що транспортувалась (рис. 2) [1].

Значення показника стійкості проконтрольованих зразків, що експлуатувались тривалий час, відчутно зменшилось і становило менше 80 год. І лише зразки із модифікованого композиційного поліетилену перевищували нормативні величини по стійкості. Характерною рисою руйнування таких зразків при дослідженнях на стійкість був напрямок поширення тріщин – обов'язково вздовж зразка. Експлуатація протягом року поліетиленових труб, виготовлених із PE2HT11-285Д, виявила незначне зниження механічних характеристик –  $\sigma_{рт}$  не перевищувало 25,3 МПа, а  $E_{pp}$  фіксувалось на рівні 930 – 970 %. У таких зразках методами електронної мікроскопії було виявлено зростання кристалічності на їх поверхні, відповідно збільшилась кількість дефектів у вигляді пор та кристалічних нашарувань. Розміри таких утворень теж зросли. Так ширина тріщин збільшилась від 1 мкм до 2 мкм, а діаметр пор – від



**Рис. 2.** Осад на внутрішній поверхні стінки полімерної труби (матеріал – PE2HT11-285Д із термостабілізатором), що експлуатувалась протягом 6 років у водопостачальних мережах (а – X500; б – X2000).

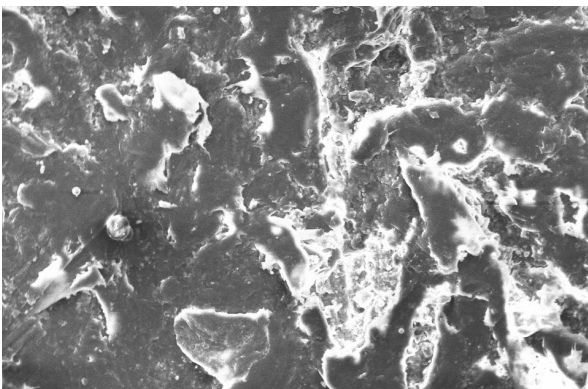


**Рис. 3.** Збільшення дефектності поверхні труби із модифікованого поліетиленового матеріалу (ПЕ2НТ11-285Д + 7 ваг. % термостабілізатора), що експлуатувалась протягом 1 року: а – Х500; б - Х5000

0,5 мкм до 1 - 1,5 мкм, порівняно із свіжоприготованими зразками (рис. 3).

Наступна експлуатація труб із модифікованого ПЕ2НТ11-285Д не приводила до подальшого погіршення механічних характеристик, проте морфологія поверхні таких зразків стала більш рельєфна, зароджуються тріщини на межі розділу фаз, що збільшуються в розмірах та конгломеруються, появляються пори, об'єднання яких може призвести до розривів матричного матеріалу, на поверхні деяких ділянок коло пор витісняються модифікатори та барвники (рис. 4).

Найбільш стійкими та витривалими до умов експлуатації виявились труби із модифікованого композитного поліетилену, в склад якого входили ПЕ2НТ11-285Д та ПЕВТ 15803-020, антиоксиданти, пігменти та процесінгові добавки. Матеріал таких труб мав найвищі показники механічних характеристик, поверхня була більш рівніша, з меншою кількістю дефектів (рис. 5).



**Рис. 4.** Структура поверхні труби із поліетилену ПЕ2НТ11-285Д + 7 ваг. % термостабілізатора, що перебувала в експлуатації протягом 6 років (Х500).

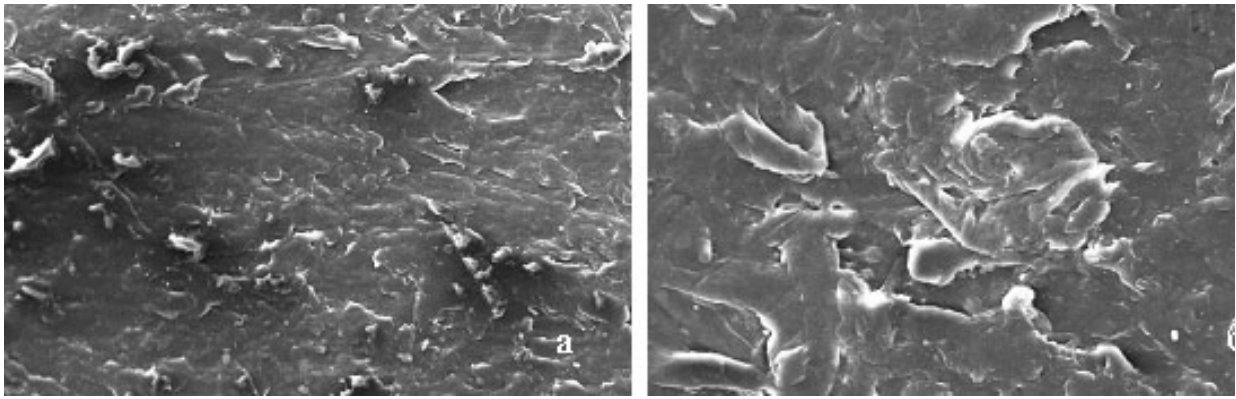
### III. Обговорення

Отримані результати досліджень механічних характеристик поліетиленових труб для холодного водопостачання незначно відрізняються від отриманих іншими дослідниками [2, 3]. Основні відмінності у показниках носять експериментальний

характер та є на рівні помилки досліджень. Модифікація матеріалів, часткова зміна їх складу приводить до відмінностей у фізико-механічних характеристиках матеріалів, які підсилюються по мірі складського старіння та експлуатації виробів. Тому важливим є виявити напрямки проходження старіння та передбачити вже на ранній стадії життєвого циклу виробу його поведінку в тривалій експлуатації при навантаженні. Для запобігання такої дефектності використовують поліетилен, який є високопластичним матеріалом, здатним чинити опір достатньо великим деформаціям, не втрачаючи своєї роботоздатності. Проте в певних умовах експлуатації таких як низькі температури раптові ударні навантаження, деформації зсуву, поліетилен може ставати крихким [4, 5]. Крім цього, використання труб для гарячого та холодного водопостачання, каналізаційних мереж, газопостачання виявило небажану для споживача тенденцію у змінах властивостей будь-якого трубного матеріалу – можливість появи дефектів, що отримали назву “швидке розповсюдження тріщин” [6]. Тому однією з головних характеристик, які визначають якість поліетиленової композиції для виробництва труб, є показник “стійкість до швидкого поширення тріщин”.

Дослідженнями встановлено, модифікований композитний поліетилен найбільш вдало підходить як матеріал трубних водогонів, виявляючи високі характеристики з стійкості при постійному внутрішньому тиску та ударним навантаженням падаючого вантажу. Такий матеріал менше підлягає структурним змінам, зберігає початковий фазний склад, незначна ступінь кристалізації при старінні, відповідно характеризуються поверхневою структурою із незначною кількістю дефектів. Незначні добавки модифікатора не спричиняють погіршення споживчих та санітарно-гігієнічних показників транспортованої води [1]. Звичайно, що технологія виготовлення таких труб теж вимагає певного удосконалення, оскільки виникнення багатьох початкових дефектів можна віднести до технологічних недоліків виготовлення (невідповідна температура головки екструдера, недостатня кількість пластифікаторів) [7]. В майбутньому такі місця при експлуатації та старінні стають областями концентрації напружень, які посилюються з-за





**Рис. 5.** Видгляд поверхні труби із модифікованого композитного поліетилену після 6 років експлуатації (а – X 500; б – X 1000).

термоокислювальної та механічної деструкції, гідролізу, що приводить до послаблення механічних характеристик матеріалу. Проте, проведені дослідження на матеріалах труб, виготовлених із поліетилену високого та низького тиску, що перебували в експлуатації до 15 років, виявили цікаву закономірність у зміні механічних характеристик – підвищення показників з межі текучості при розтягуванні у перші п'ять років та пониження їх значень при подальшій експлуатації [8]. Зрозуміло, що такі зростання механічних показників пов'язано із збільшенням кристалічності поліетилену у перші роки експлуатації. При наступній експлуатації ці показники знижуються з-за зростання дефектності основи по лінії розділу аморфна-кристалічна фаза. Такі процеси не носили для трубних виробів катастрофічних наслідків, оскільки використовувались для іригаційних робіт, де не застосовувались додаткові механічні навантаження, як при монтуванні, так і в процесі експлуатації.

Структура поверхні композитних поліетиленових матеріалів, у яких присутні модифікуючі добавки та домішки, не підпадає особливим змінам навіть при додаткових ударних експлуатаційних навантаженнях, а їх механічні характеристики мають задовільні значення тривалий час. Таким чином, встановлено, що використання модифікованого композитного поліетилену для виготовлення труб для холодного водопостачання сприяє довготривалій стабілізації механічних характеристик матеріалу.

**Доманцевич Н.І.** - професор, доктор технічних наук, професор кафедри товарознавства та технологій непродовольчих товарів;

**Шунькіна О.В.** - кандидат технічних наук, асистент кафедри товарознавства та технологій непродовольчих товарів;

**Яцишин Б.П.** - професор, доктор технічних наук, професор кафедри товарознавства та технологій непродовольчих товарів.

- [1] Н.І. Доманцевич, О.В. Шунькіна, Б.П. Яцишин, Вісник Хмельницького національного університету 221(1), 269 (2015).
- [2] С.А. Курта, В.С. Курганський, Хімія і технологія високомолекулярних сполук (Плай, ІваноФранківськ, 2010).
- [3] NEPROPLAST HDPE Pipes for Water, Gas & Sewage Systems. Інформаційний ресурс: [www.neproplast.com](http://www.neproplast.com); [www.namat.com](http://www.namat.com)).
- [4] В.Е. Гуль, Структура и прочность полимеров (Химия, Москва, 1971).
- [5] И. Нарисова, Прочность полимерных материалов (Химия, Москва, 1987).
- [6] М. Сезонов, Полимерные трубы 5(4), 32 (2007).
- [7] W. Baranowski, P. Palutkiewicz, K. Werner, Polymery 60(1), 66 (2015).
- [8] A.M. Ollick, A.M. Al-Amri. Інформаційний ресурс: [www.kfu.edu.sa/en/Deans/Research/Documents/1010.pdf](http://www.kfu.edu.sa/en/Deans/Research/Documents/1010.pdf)

Н.І. Доманцевич, О.В. Шунькіна, Б.П. Яцишин

N.I. Domantsevych, O.V. Shunkina, B.P. Yatsyshyn

## **Influence of Operating Conditions on Structure and Physical Properties of Polymeric Materials**

*Lviv University of Trade and Economics, 79008, Ukraine, Lviv, Tugan-Baranjwsky str. 10, e-mail:  
[nina.domantzevich@gmail.com](mailto:nina.domantzevich@gmail.com); [bogdan.yatsyshyn7@gmail.com](mailto:bogdan.yatsyshyn7@gmail.com)*

The changes of structure and physical properties of polymeric materials that exploited in a long time with complex mechanical loads used in pipe systems for high-pressure cold water, have been studied. Established a significant reduction in mechanical properties of polymeric materials. The most typical structural defects that occur in polymer materials during manufacture and in the exploitations, using electron microscopic studies identified.

**Keywords:** polymers, polyethylene, mechanical properties, surface structure.

М.О.Галушак<sup>1</sup>, І.В. Горічок<sup>1</sup>, Т.О. Семко<sup>2</sup>, С.І. Мудрий<sup>3</sup>,  
С.В. Оптасюк<sup>4</sup>, Р.О. Дзумедзей<sup>2</sup>

## Термоелектричні властивості твердих розчинів PbSnAgTe

<sup>1</sup>Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу,  
вул. Карпатська, 15, Івано-Франківськ, 76018, Україна;

<sup>2</sup>Фізико-хімічний інститут, ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»  
вул. Шевченка 57, Івано-Франківськ, 76018, Україна, E-mail: fcss@pm.if.ua

<sup>3</sup>Львівський національний університет імені І. Франка, вул. Кирила і Мефодія, 6, Львів, 79005, Україна;

<sup>4</sup>Кам'янець-Подільський державний університет, вул. І.Огієнка, 61, Кам'янець-Подільський, 32300, Україна.

Досліджено фазовий склад і термоелектричні властивості твердих розчинів Pb<sub>16</sub>Sn<sub>2</sub>Ag<sub>2</sub>Te<sub>20</sub> Pb<sub>14</sub>Sn<sub>4</sub>Ag<sub>2</sub>Te<sub>20</sub>. Встановлена двофазність отриманих зразків, що забезпечує отримання низьких значень коефіцієнта теплопровідності. Для найкращих зразків досягнуто значень безрозмірної термоелектричної добротності ZT ≈ 0,55.

**Ключові слова:** телурид свинцю, тверді розчини, термоелектричні властивості.

Стаття поступила до редакції 10.03.2017; прийнята до друку 05.06.2017.

### Вступ

Основною особливістю термоелектричних генераторів з поміж усіх інших альтернативних джерел електричної енергії є їх автономність та значний термін експлуатації [1]. Для виготовлення активних елементів ТЕГ, що працюють в області температур 300 - 500 °С найбільш широко використовуються матеріали на основі плумбум телуриду. Одним з основних шляхів покращення їх термоелектричних параметрів, з метою підвищення коефіцієнта корисної дії, є легування та створення твердих розчинів. При цьому, необхідним є підвищення питомої електропровідності матеріалу і коефіцієнта термо-ЕРС та, одночасно, зменшення коефіцієнта теплопровідності.

Зокрема, в останні кілька років активно досліджувались системи Pb<sub>18</sub>Ag<sub>1</sub>Sb<sub>1</sub>Te<sub>20</sub> [2-3]. У наших роботах [4-5], увага була сконцентрована на системі Pb-Ag-Te, у якій встановлені склади, для яких коефіцієнт теплопровідності становить ≈ (0,002 - 0,003) Вт/(см К). Для нелегованого PbTe це значення у 2-3 рази більше. Причиною таких низьких значень k є двофазність зразків, зумовлена утворенням мікро- та нановключень телуридів аргентуму. У даній роботі представлено результати дослідження, метою яких є підвищення питомої електропровідності досліджуваних у [4-5] матеріалів оптимізацією технологічних умов отримання зразка та додатковим введенням в розчин олова.

### I. Методика експерименту

Синтез матеріалів проводили у вакуумованих до залишкового тиску 10<sup>-4</sup> Па кварцових ампулах. Отримані злитки подрібнювали у агатовій ступці та, виділивши фракції розміру (0,05 - 0,5) мм, пресували під тиском (1 - 2) ГПа. Отримані циліндричної форми зразки з d = 5 мм та h ≈ 8 мм піддавали відпалу на повітрі.

Фазовий склад і структуру синтезованих злитків та зразків досліджували X-дифракційними методами на автоматичному дифрактометрі STOE STADI P. Обробку експериментальних дифракційних масивів проводили за допомогою пакету програм STOE WinXPOW (версія 3.03) та PowderCell (версія 2.4).

Коефіцієнт термо-ЕРС α, питому електропровідність σ та коефіцієнт теплопровідності k визначали за описаними у роботах [6, 7] методами.

### II. Результати та їх обговорення

Для досліджень проведено синтез твердих розчинів складу Pb<sub>16</sub>Sn<sub>2</sub>Ag<sub>2</sub>Te<sub>20</sub> та Pb<sub>14</sub>Sn<sub>4</sub>Ag<sub>2</sub>Te<sub>20</sub>. Фазовий склад аналогічний раніше дослідженим матеріалам системи Pb-Ag-Te (рис. 1): основна фаза PbTe, структурний тип NaCl; додатковою фазою є Ag<sub>10.6</sub>Te<sub>7</sub>. Для зразків з меншим вмістом олова

Таблиця 1

Технологічні умови приготування дослідних зразків твердих розчинів  $Pb_{14}Sn_4Ag_2Te_{20}$

Зразок	Тиск пресування P, ГПа	Час пресування t, хв	Температура відпалу* T, С	Час відпалу t, год	Фракції, мм
1S, 1k	2	15	228	5	0,05 - 0,5
2S, 2k	2	30	320	2	0,05 - 0,5
3S, 3k	2	320	2	0,05 - 0,5	
16-20	1,0	30	500	0,25	0,05 - 0,5
16-21	1,0	30	500	0,25	0,05 - 0,5

\* – відпал проводився на повітрі.

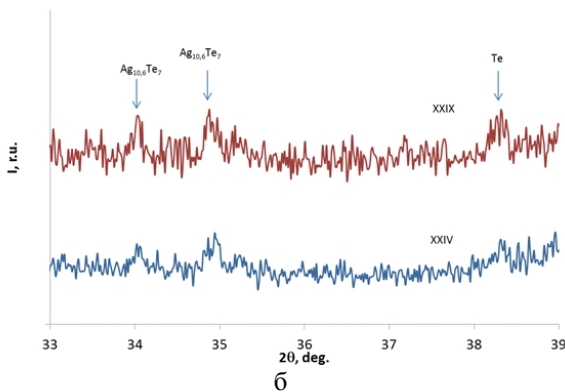
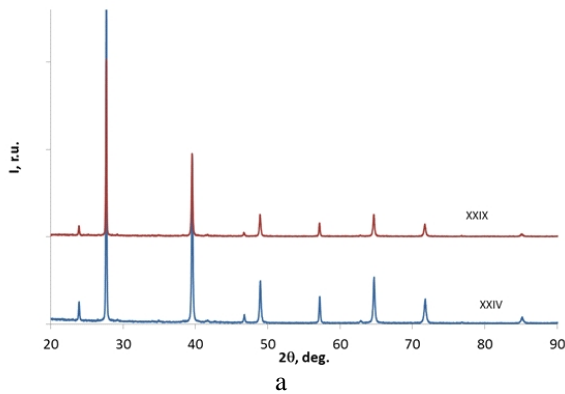


Рис. 1. Дифрактограми твердих розчинів  $Pb_{16}Sn_2Ag_2Te_{20}$  (XXIV) та  $Pb_{14}Sn_4Ag_2Te_{20}$  (XXIX) (а) та фрагмент дифрактограми в області виявлених рефлексів додаткових фаз (б).

параметр елементарної комірки становить 6.4402(2) Å, а з більшим – 6.4413(3) Å.

Технологічні фактори приготування зразків для вимірювання термоелектричних параметрів представлено у таблиці, а результати вимірювання – на рис. 2 і 3. На основі їх аналізу встановлено, що в результаті ізовалентного заміщення атомами стануму атомів плюмбуму концентрація носіїв зростає від значень  $\approx (1-3) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  для складів  $Pb_{18\pm x}Ag_{2\pm y}Te_{20}$  ( $x, y = 0..1$ ) до значень  $(3-7) \cdot 10^{19}$  для досліджуваних у даній роботі зразків. Проте, електропровідність при цьому зростає не суттєво, а коефіцієнт термо-ЕРС зменшується від значень 300 мкВ/К для  $Pb_{18}Ag_2Te_{20}$  до 200 мкВ/К для  $Pb_{14}Sn_4Ag_2Te_{20}$ . Збільшення часу пресування та температури відпалу до 320 °С не покращує суттєво основні термоелектричні параметри матеріалу.

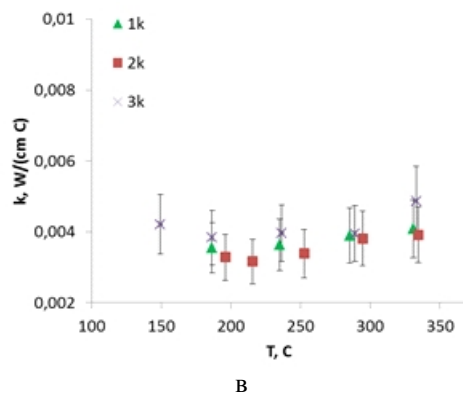
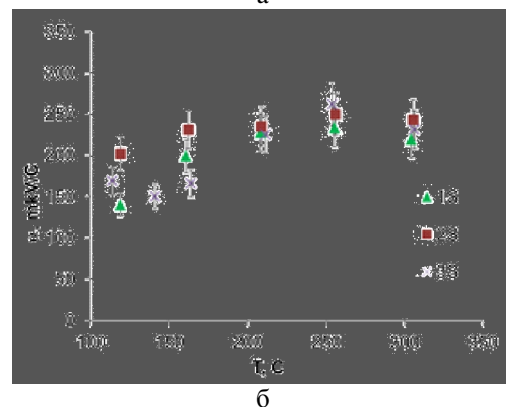
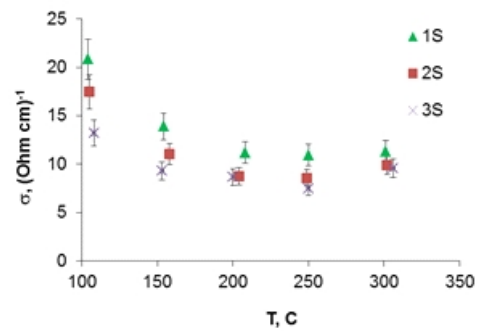


Рис. 2. Температурні залежності питомої електропровідності  $\sigma$  (а), коефіцієнта термо-ЕРС  $\alpha$  (б) та коефіцієнта теплопровідності  $\kappa$  (в) зразків  $Pb_{14}Sn_4Ag_2Te_{20}$  отриманих при різних технологічних факторах (див. табл. 1).

Якісного покращення термоелектричних характеристик досліджуваних матеріалів досягнуто при зниженні тиску пресування до 1,0 ГПа та

Таблиця 2

Залежність густини зразків від хімічного складу та технологічних факторів їх отримання

Матеріал	Зразок №	Тиск прес. ГПа	Час прес., хв	Темп. відп., Т, С	Час відпалу, год	Густ., г/см <sup>3</sup>	Рент. густ., г/см <sup>3</sup>
PbTe	1Sb	2	15	230	5	8.19	8,268
Pb <sub>17</sub> Ag <sub>3</sub> Te <sub>20</sub>	1Sa	2	15	230	5	7.90	8,2517
	1Sb	2	15	230	5	7.90	
Pb <sub>16</sub> Sn <sub>2</sub> Ag <sub>2</sub> Te <sub>20</sub>	1Sa	2	15	230	5	7.88	8,3250
Pb <sub>14</sub> Sn <sub>4</sub> Ag <sub>2</sub> Te <sub>20</sub>	1S	2	15	230	5	7.75	8,3207
	2S	2	30	320	2	7.79	
	3S	2	60	320	2	7.87	
Pb <sub>14</sub> Sn <sub>4</sub> Ag <sub>2</sub> Te <sub>20</sub>	1	1	30	500	0,25	7,05	

\* Для всіх зразків фракції – (0,05 - 0,5) мм

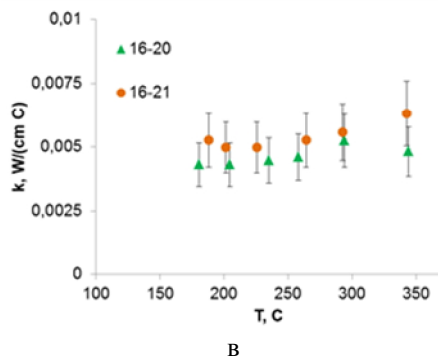
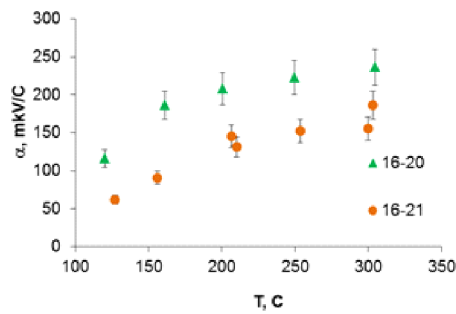
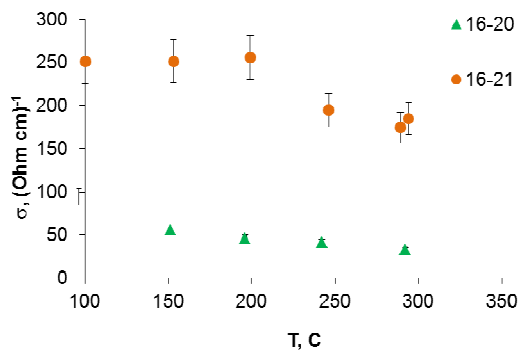


Рис. 3. Температурні залежності питомої електропровідності  $\sigma$  (а), коефіцієнта термо-ЕРС  $\alpha$  (б) та коефіцієнта теплопровідності  $k$  (в) зразків Pb<sub>16</sub>Sn<sub>2</sub>Ag<sub>2</sub>Te<sub>20</sub> (зразок 16-20) та Pb<sub>14</sub>Sn<sub>4</sub>Ag<sub>2</sub>Te<sub>20</sub> (зразок 16-21) відпалених при 500 °С.

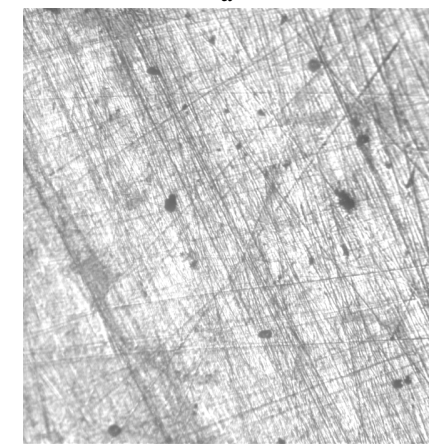
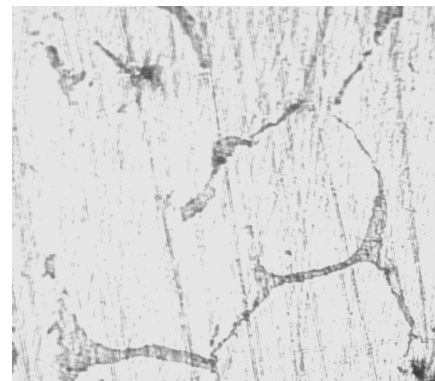


Рис. 4. Мікрофотографії поверхні зразка 16-20 при 100х кратному збільшенні до відпалу (а) та після відпалу при 500 °С (б).

збільшенні температури відпалу до 500 °С (рис. 3). У випадку складу з більшим вмістом олова питома електропровідність при 300 °С становить  $\approx 180$  (Ом см)<sup>-1</sup>, коефіцієнт термо-ЕРС  $\approx 180$  мкВ/К, а коефіцієнт теплопровідності –  $\approx 0,006$  Вт/(см К), що забезпечує термоелектричну добротність матеріалу  $ZT \approx 0,55$ . Концентрація дірок для даного зразка становить  $3,5 \cdot 10^{19}$  см<sup>-3</sup>, що знаходиться в діапазоні оптимальних концентрацій носіїв для термоелектричних матеріалів.

Зрозуміло, що основним фактором, який визначає низьку теплопровідність срібловмісних матеріалів є наявність включень додаткових фаз.

Додатковим фактором, що впливає на теплопровідність пресованого зразка є його густина ( $k \sim \rho$ ). З таблиці 2, видно, що зі збільшенням вмісту срібла та, особливо, олова густина зразків, визначена методом Архімеда, зменшується. Варто зазначити, що рентгенівська густина при цьому, навпаки, зростає. І якщо у першому випадку зміни спостерігаються у першому знаку після коми, то у другому – в другому знаку. Зменшення густини пресованих зразків зумовлене ростом мікротвердості злитків при додаванні олова та срібла, що зменшує можливість їх ущільнення при прикладанні тиску. Так для невідпаленого зразка  $Pb_{16}Sn_2Ag_2Te_{20}$  мікротвердість становить 103,3 Нв, тоді як для бездомішкового PbTe (XV) -  $\approx 35$  Нв (Вимірювання проводили при навантаженні 300 gf, час навантаження 10 с.). Варто відзначити також зменшення мікротвердості зразка після відпалу на повітрі при 500 °С, 15 хв до значення 93,5 Нв. Аналогічна закономірність характерна і для густини (табл. 2). При цьому на мікрофотографіях поверхні збільшення пористості зразка не спостерігається (рис. 4).

плюмбуму станом зумовлює підвищення термоелектричної добротності матеріалу. Для зразків складу  $Pb_{14}Sn_4Ag_2Te_{20}$  отриманих методом пресування з наступним відпалом є тиск навантаження 1 ГПа, а температура відпалу – 500 °С; за таких технологічних факторів досягнуто безрозмірної термоелектричної добротності  $ZT = 0,55$  при температурі 300 °С.

*Робота виконана в рамках проекту МОН України (державний реєстраційний номер 0117U002407).*

**Галушак М.О.** – д.ф.-м.н., завідувач кафедри загальної і прикладної фізики;  
**Горічок І.В.** – докторант кафедри фізики і хімії твердого тіла;  
**Семко Т.О.** – аспірант кафедри фізики і хімії твердого тіла;  
**Мудрий С.І.** – д.ф.-м.н., завідувач кафедри фізики металів;  
**Оптасюк С.В.** – к.ф.-м.н., доцент кафедри фізики;  
**Дзумедзей Р.О.** – науковий співробітник Фізико-хімічного інституту.

## Висновки

Заміщення у кристалах системи Pb-Ag-Te

- [1] Joseph R. Sootsman, Duck Young Chung, and Mercouri G. Kanatzidis, *Angew. Chem. Int. Ed.* 48, 8616 (2009).
- [2] Hsin-jay Wu, Sinn-wen Chen, Teruyuki Ikeda, G. Jeffrey Snyder, *Acta Materialia* 60, 6144 (2012).
- [3] F Yan, T J Zhu, S H Yang and X B Zhao, *Physica Scripta* 129, 116 (2007).
- [4] М.О. Галушак, С.І. Мудрий, М.А. Лоп'янок, С.В. Оптасюк, Т.О. Семко, Л.І. Никируй, І.В. Горічок, *Термоелектрика* 3, 24 (2016).
- [5] М.А. Лоп'янок, С.І. Мудрий, С.В. Оптасюк, Т.О. Семко, Т.С. Люба, Г.Д. Матеїк, І.В. Горічок, Я.С. Яворський, *ФХТТ* 17(2), 188 (2016).
- [6] D.M. Freik, C.A. Kryskov, I.V. Horichok, T.S. Lyuba, O.S. Krynytsky, O.M. Rachkovsky, *Journal of Thermoelectricity* 2, 42 (2013).
- [7] Д.М. Фреїк, Р.Я. Михайльонка, В.М. Кланічка, *Фізика і хімія твердого тіла* 5(1), 173 (2004).

М.О. Haluschak<sup>1</sup>, I.V. Horichok<sup>2</sup>, T.O. Semko<sup>2</sup>, S.I. Mydryi<sup>3</sup>,  
S. Optasyuk<sup>4</sup>, R.O Dzumedzey<sup>2</sup>

## Thermoelectric Properties of Solid Solutions PbSnAgTe

<sup>1</sup>Ivano-Frankivsk National Technical University of Oil and Gas, 15, Carpathian Str., Ivano-Frankivsk, 76001, Ukraine;

<sup>2</sup>Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, 57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine;

<sup>3</sup>Ivan Franko National University of Lviv, Kyryla and Mefodiya Str., 8, Lviv, 79005 Ukraine;

<sup>4</sup>Ivan Ohienko Kamyanets-Podilsky National University, Ohienko Str, 61, Kamyanets-Podilsky, 32300, Ukraine.

The phase composition and thermoelectric properties of solid solutions  $Pb_{16}Sn_2Ag_2Te_{20}$  and  $Pb_{14}Sn_4Ag_2Te_{20}$  are researched. Biphasic structure of the samples is installed, which providing to low values of thermal conductivity. Best samples have values of dimensionless thermoelectric figure of merit  $ZT \approx 0,55$ .

**Keywords:** lead telluride, solid solutions, thermoelectric properties.

Р.В. Мазуренко, М.В. Абрамов, Г.М. Гуня, С.М. Махно, П.П. Горбик

## Синтез, електричні та магнітні властивості композитів йодид міді/магнетит–поліхлортрифторетилен

*Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України, вул. Генерала Наумова 17, 03164, Київ, Україна,  
e-mail: [dvdrusik@ukr.net](mailto:dvdrusik@ukr.net)*

Досліджено структурні, магнітні, електрофізичні властивості композитів на основі нанорозмірного магнетиту хімічно модифікованого йодидом міді та поліхлортрифторетилену в інтервалі температур 298 - 450 К і концентрацій CuI від 0 до 0,58 об'ємних часток. Встановлено оптимальний об'ємний вміст йодиду міді (~0,4) в композитах CuI/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, при якому максимально проявляється міжфазна взаємодія та електрофізичні, магнітні параметри набувають максимальних значень. Значення коерцитивної сили нанокompозитів CuI/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> збільшуються із зростанням вмісту йодиду міді. Показано, що полімерні композити, до складу яких входить CuI/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, мають вищі значення дійсної та уявної складових комплексної діелектричної проникності та електропровідності в порівнянні з системою, яка містить тільки йодид міді.

**Ключові слова:** магнетит, йодид міді, нанокompозити, питома намагніченість, міжфазна взаємодія.

*Стаття поступила до редакції 07.05.2017; прийнята до друку 05.06.2017.*

### Вступ

Нанотехнології забезпечують можливість контрольованим способом створювати, вдосконалювати та модифікувати наноматеріали, а також здійснювати їх впровадження в повноцінні функціонуючі системи. Наночастки і наноматеріали на їх основі завдяки новим перспективним властивостям, на відміну від властивостей мікрооб'єктів, застосовуються в різних галузях науки і техніки. Зокрема, наночастки (НЧ) металів та їх оксидів, напівпровідників тощо можуть бути використані для створення матеріалів при конструюванні сенсорних пристроїв, компонентів нано- та мікроелектроніки, сепараційних матеріалів [1-4]. Все більше звертають увагу на функціоналізовані магнітні наночастинки та їх перспективи застосування в біомедицині (контрастні матеріали для діагностики, магнітні сорбенти біохімічних продуктів, як носії біологічно активних сполук та ліків) [5-9], конструкційних матеріалах (екрануючі матеріали та радіопоглинаючі покриття) тощо [10-12]. Останнім часом, поєднанню в наноматеріалах властивостей магнітного та електропровідного компонентів присвячено багато робіт [13-15]. Такий підхід дозволяє вирішувати низку важливих завдань, зокрема, в конструкціях

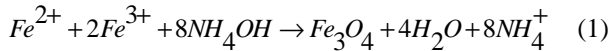
покриттів, які поглинають електромагнітне випромінювання, а саме, поєднання явища розсіювання електромагнітних хвиль, а також, магнітних і діелектричних втрат, що дозволяє варіювати властивостями таких матеріалів в широкому діапазоні частот. Для таких матеріалів найчастіше використовують магнітні наночастинки оксиду заліза, зокрема, магнетит (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) [16-17]. Як електропровідний компонент використовують CuS [18], ZnO [19-20], MnO [21], BaTiO<sub>3</sub> [22], а також матеріали, які містять вуглець [23-25]. Однак, функціоналізація поверхні магнетиту провідними компонентами впливає як на його характеристики так і на композити в цілому.

Тому актуальним є детальне вивчення та одержання хімічно модифікованого магнетиту електропровідними сполуками, зокрема, йодидом міді, а також створення нових функціональних матеріалів на їх основі і дослідження впливу хімічної природи компонентів на фізико-хімічні, магнітні властивості композитів в цілому.

Метою роботи є одержання та дослідження електричних, магнітних характеристик полімер-наповнених систем на основі поліхлортрифторетилену та нанорозмірного магнетиту з осадженим хімічним способом на його поверхні йодидом міді.

## I. Об'єкти та методи дослідження

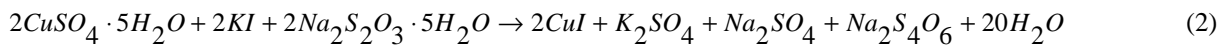
Для синтезу магнетиту використано  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  марки «ХЧ» (ГОСТ 4148–66) і  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  марки «ХЧ» (ГОСТ 4147–74). Одержання  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  здійснювали згідно методики, запропонованої Ельмором [26] а саме, хімічної конденсації – швидкого осадження солей дво- та тривалентного заліза, концентрованим 25 % водним розчином аміаку:



Для проведення реакції 5 г  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (молярна концентрація  $c = 0,09 \text{ M}$ ) та 10 г  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $c = 0,185 \text{ M}$ ) розчиняли в 200 мл дистильованої води. Після фільтрування, стакан з одержаним розчином

розміщували на магнітному змішувачі. У розчин солей заліза зі швидкістю одна крапля в секунду додавали 50 мл водного розчину  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Реакцію співосадження здійснювали при температурі розчину солей заліза 293 К. Осад відділяли і відмивали дистильованою водою.

Для синтезу йодиду міді використовували  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  марки «ЧДА» (ГОСТ 4165-78),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  марки «ЧДА» (ГОСТ 27068-86) а також КІ марки «ЧДА» (ГОСТ 4232-74). Модифікування нанорозмірного магнетиту йодидом міді (вміст до 0,58 об'ємних долей) проведено в процесі осадження  $\text{CuI}$  з водних розчинів  $\text{CuSO}_4$ , КІ і  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  в присутності попередньо синтезованого магнетиту згідно [27]:



Рентгенограми одержаних зразків реєстрували на дифрактометрі ДРОН-4-07 (випромінюванням  $\text{CuK}_\alpha$  – лінії аноду з нікелевим фільтром у відбитому пучку, геометрія знімання за Бреггом–Брентано). Розмір кристалітів визначали за шириною відповідної найбільш інтенсивної лінії згідно з рівнянням Шеррера [28].

Термогравіметричний аналіз проводили на дериватографі марки Q-1500D (Paulik-Erdey, Угорщина) в діапазоні температур 273 – 1273 К за швидкості нагрівання 10 К/хв. на повітрі.

Петлі гістерезису магнітного моменту зразків вимірювали за допомогою вібраційного магнітометра фонерівського типу при кімнатній температурі. Опис установки і методика вимірювань представлені в [29]. Для досліджень використовували спеціально

підготовлені, розмагнічені сухі матеріали. Для запобігання диполь-дипольної взаємодії між наночастинками (НЧ) вихідного магнетиту, його розподіляли в матриці парафіну при масовій концентрації  $\approx 3 \%$ . Для порівняння використовували зразки з відомим значенням питомої намагніченості насичення: тестований зразок нікелю і наночастинки  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (фірма "Nanostructured & Amorphous Materials Inc.", USA). Похибка вимірювання не перевищувала 2,5 %.

Полімерні композити на основі  $\text{CuI}/\text{Fe}_3\text{O}_4$  і поліхлортрифторетилену (ПХТФЕ) – марки Ф – 3 М, одержували методом пресування за температури 513 К та тиску 2 МПа. Дослідження дійсної ( $\epsilon'$ ) та уявної ( $\epsilon''$ ) складової комплексної діелектричної проникності, композитів проведено в

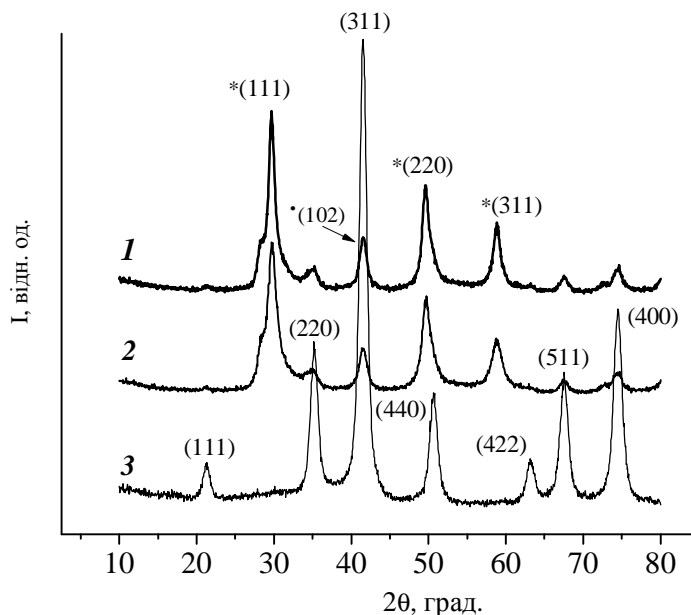


Рис. 1. Дифрактограми синтезованих нанокompозитів  $\text{CuI}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Об'ємний вміст  $\text{CuI}$ : 1 – 0,58; 2 – 0,4; 3 – 0.

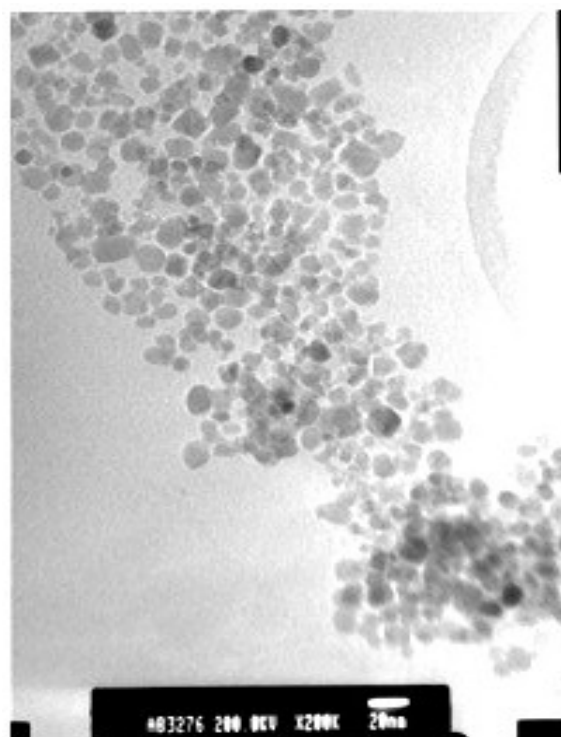


надвисокочастотному (НВЧ) діапазоні 8 - 12 ГГц за допомогою інтерферометра на основі вимірювача різниці фаз РФК2-18 та вимірювача коефіцієнта стоячих хвиль і послаблення Р2-60 безелектродним методом [30], а електропровідність ( $\sigma$ ) на низьких частотах 0,1, 1 і 10 кГц [31] двохоконтактним методом за допомогою вимірювача іммітансу Е7-14. Похибка визначення  $\epsilon'$ ,  $\epsilon''$  та  $\sigma$  не перевищувала 5 %.

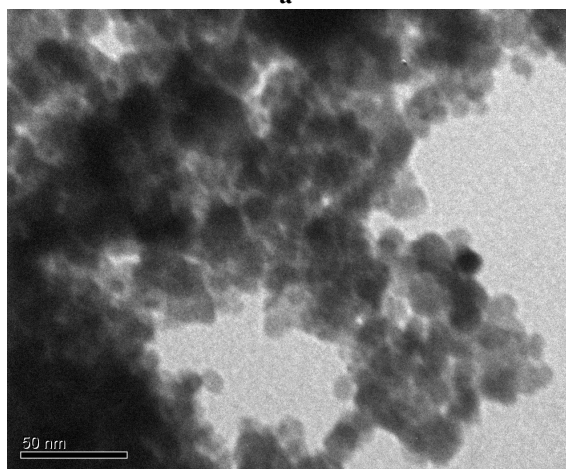
Електронно-мікроскопічні дослідження проведені за допомогою просвічуючих електронних мікроскопів JEM-2100F (Jeol, Japan) та Jeol-2010.

## II. Результати та їх обговорення

На рис. 1 представлені спектри дифракції рентгенівського випромінювання для композитів



а



б

Рис. 2. Мікрофотографії синтезованих зразків магнетиту (а) та нанокompозитів 0,58 CuI/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (б).

CuI/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> та з порошку магнетиту. Для НЧ магнетиту (крива 3) характерні чіткі рефлекси, що відповідають кристалічній фазі Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (JCPDS № 19-629) з кубічною сингонією. В модифікованих зразках CuI/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (крива 1, 2) основні рефлекси вказують на наявність кубічної та гексагональної структури йодиду міді та їх амплітуда зростає пропорційно вмісту CuI. Необхідно зауважити, що рефлекси, які характерні для кристалічної ґратки магнетиту в композитах CuI/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> не виявлено. Це свідчить про те, що об'ємного вмісту йодиду міді ( $\phi \approx 0,4$ ) вже достатньо для утворення суцільного шару на поверхні магнетиту. Розмір кристалітів йодиду міді, для композитів CuI/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> з об'ємним вмістом CuI 0,4 та 0,58 становить 9 нм та 10,5 нм відповідно. Розмір кристалітів магнетиту становить 8,8 нм.

Методом просвічуючої електронної мікроскопії вивчали розміри та форму наночастинок магнетиту та модифікованого магнетиту йодидом міді, які представлено на рисунку 2. Для вихідного магнетиту Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (рис. 2, а) середні значення діаметра становить ~ 9 нм. На фотографіях електронних зображень (рис. 2, б) наночастинок магнетиту, що вкриті йодидом міді присутні як окремі наночастинки, так і агреговані в більші структури, при цьому середній розмір наночастинок CuI/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> становить  $12 \pm 3$  нм.

На рис. 3 зображено результати термогравіметричного аналізу синтезованих зразків магнетиту (крива 1), дисперсного йодиду міді (крива 4) та нанокompозитів: 0,27 CuI/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (крива 2) і 0,58 CuI/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (крива 3). Для магнетиту характерна втрата маси 7 % в діапазоні температур від 373 К до 1273 К. Втрата маси майже 3 % до 423 К пов'язана з видаленням фізично сорбованої води. Такий же характер змін спостерігається на кривих ТГ для зразків магнетиту, модифікованого йодидом міді. В інтервалі температур від 423 К до 1023 К різких змін на кривій втрати маси для Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> не спостерігались. З подальшим підвищенням температури до 1273 К відбувається перетворення кристалічної структури оксиду заліза, внаслідок окислення магнетиту киснем повітря [29]. Для синтезованого йодиду міді при нагріванні до 623 К втрата маси становить 3 % (крива 4) в результаті видалення води, адсорбованої на поверхні зразків. При досягненні температури вище

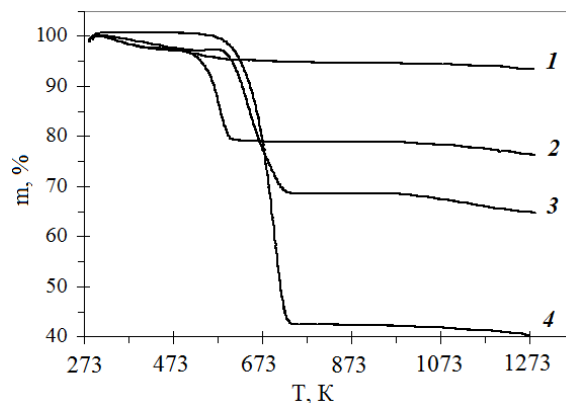
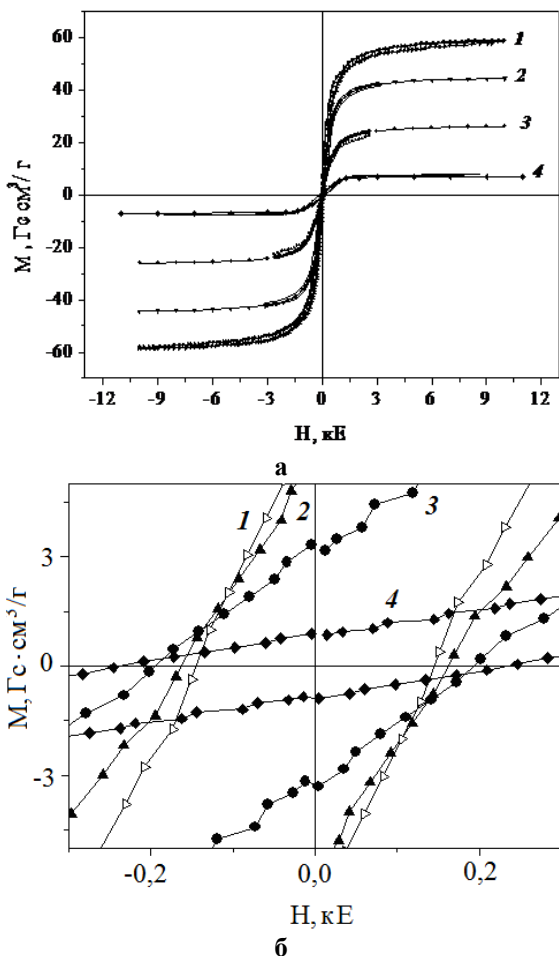


Рис. 3. Дериватограма синтезованих нанокompозитів: 1 – Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, 2 – 0,27CuI/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, 3 – 0,58CuI/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, 4 – CuI.

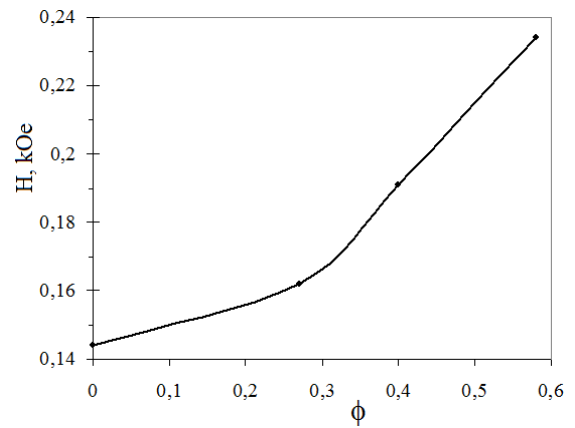
723 К починається процес плавлення йодиду міді. Температура перетворення фаз  $\gamma$ -CuI в  $\beta$ -CuI (645 К), а також перетворення в  $\alpha$ -CuI (713 К) істотно не змінюється. Зміщення температури процесу плавлення в йодиді міді для зразків 2 та 3 пов'язано з утворенням як різних за розміром частинок так і різною товщиною шару CuI на поверхні магнетиту. При цьому відбувається підвищення термічної стійкості наночастинок магнетиту, вкритих йодиду міді.

На рис. 4 представлено петлі гістерезису наночастинок вихідного та модифікованого йодидом міді магнетиту. Встановлено, що як для наночастинок магнетиту так і для нанокомпозитів CuI/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> притаманні феримагнітні властивості. Оскільки питомі густини компонентів близькі за значенням ( $r_{CuI} = 5,62 \text{ г/см}^3$ ;  $r_{Fe_3O_4} = 5,24 \text{ г/см}^3$ ),

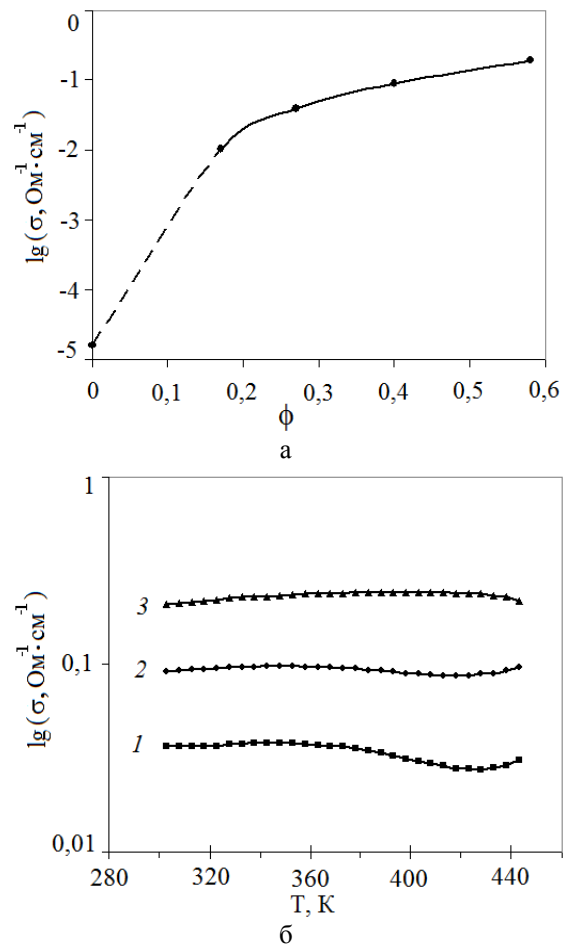
питома намагніченість зразків CuI/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> змінюється пропорційно вмісту НЧ магнетиту. Абсолютне значення коерцитивної сили (рис. 5) збільшується із зростанням вмісту йодиду міді в композитах CuI/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Відомо [32], що магнітна анізотропія наночастинок складається із магнітокристалічної анізотропії, анізотропії форми, поверхневої анізотропії та ін. Розподіл за розмірами, форма НЧ



**Рис. 4.** Петлі гістерезису (а) зразків CuI/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> та початкова ділянка петель гістерезису (б) від об'ємного вмісту йодиду міді: 1 – 0; 2 – 0,27; 3 – 0,4; 4 – 0,58.



**Рис. 5.** Коерцитивна сила нанокомпозитів CuI/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> від об'ємного вмісту ( $\phi$ ) йодиду міді.



**Рис. 6.** Концентраційна (а) та температурна (б) залежності логарифма електропровідності нанокомпозитів CuI/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Об'ємний вміст йодиду міді: 1 – 0,27; 2 – 0,4; 3 – 0,58.

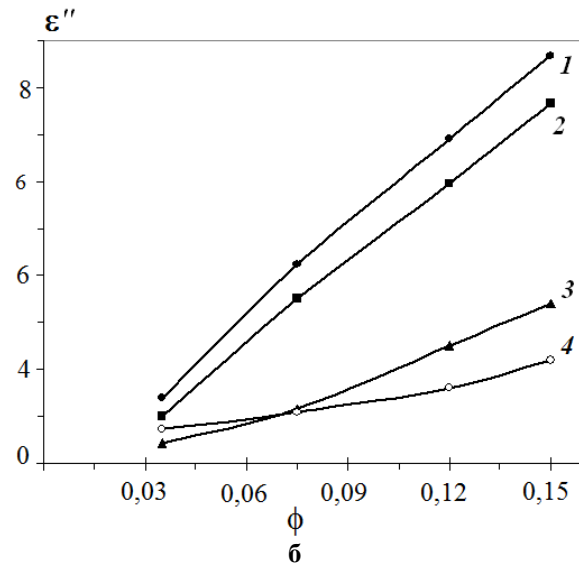
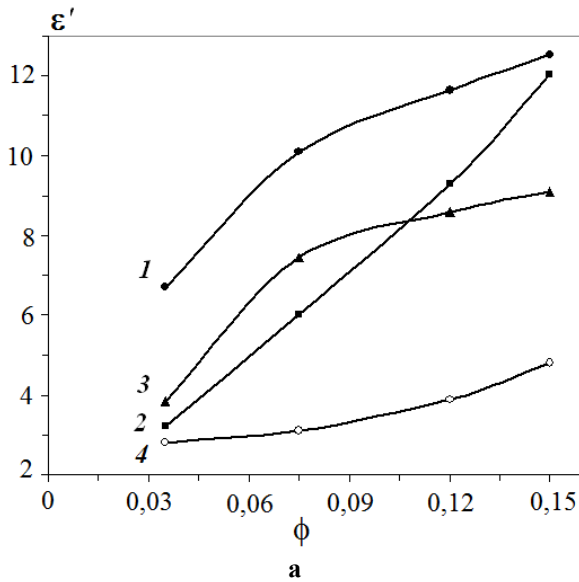
магнетиту були незмінними та диполь-дипольна взаємодія між ними відсутня. Отже, ймовірно, оболонка йодиду міді на поверхні магнетиту впливає на величину його ефективної магнітної поверхневої анізотропії, що пояснює немонотонну залежність коерцитивної сили від розміру наночастинок [33]. Необхідно зауважити, що для наночастинок особливу роль відіграє поверхнева анізотропія. На відміну від інших типів анізотропії поверхнева анізотропія

пропорційна площі поверхні частинки, а не її об'єму [33].

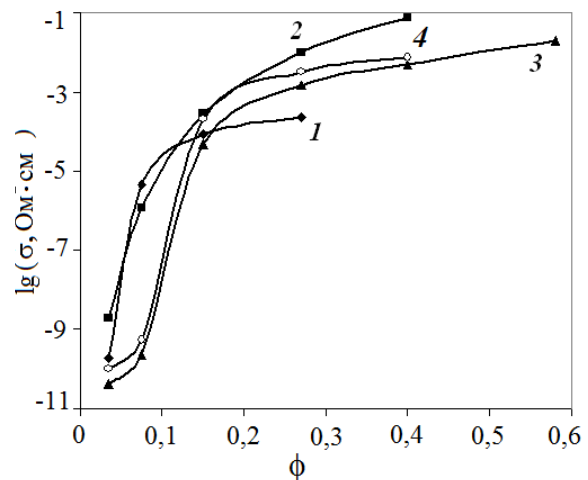
На рис. 6, а представлено залежність електропровідності нанокompозитів CuI/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> від об'ємного вмісту йодиду міді. Видно, що основний вклад в електропровідність композитів вносять CuI. Зростання значень  $\sigma$  зразків від вмісту йодиду міді відбувається немонотонно, що свідчить про пороговий характер провідності. А саме, чітко вирізняється дві ділянки: різке зростання значень  $\sigma$  при збільшенні об'ємного вмісту CuI ( $\phi < 0,17$ ) до порогу перколяції та більш монотонне зростання провідності на ділянці збільшення концентрації йодиду міді ( $\phi > 0,17$ ) вище порогу перколяції. Дослідження температурних залежностей електропровідності композитів CuI/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> за різного вмісту йодиду міді (рис. 6, б) вказують, що із збільшенням вмісту ( $\phi$ ) CuI провідність зростає та

досягає максимальних значень при  $\phi = 0,58$ . Необхідно зауважити, що електропровідність з підвищенням температури слабо змінюється, однак для зразків (крива 1, 2) спостерігається незначне зменшення електропровідності, що можливо пов'язано зі зміною електронного стану провідної фази на поверхні магнетиту за даних технологічних умов синтезу CuI/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Це проявляється наявністю металічного типу поверхневої електропровідності, що пов'язано з наявністю дефектів кристалічної структури на поверхні наночастинок CuI. Завдяки металічному типу провідності в приграничних шарах оптимальною концентрацією CuI на поверхні Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> може бути значення, дещо вище за поріг протікання. Коли зростає значення ефективної поверхні взаємодії але розмір кристалітів йодиду міді на поверхні магнетиту зростає не суттєво.

Електрофізичними дослідженнями експериментально встановлено оптимальні концентрації йодиду міді в системі CuI/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ( $0,2 < \phi < 0,58$ ), при яких спостерігали максимальні значення комплексної діелектричної проникності, електропровідності. Модифікування поверхні магнетиту йодидом міді приводить до збільшення значень  $\epsilon'$  та  $\epsilon''$  в НВЧ діапазоні полімерних композитів (CuI/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-ПХТФЕ) по відношенню до системи, що не містить модифікованих компонентів (CuI-ПХТФЕ) (рис. 7). Такий ефект пов'язаний з особливостями структурування частинок CuI/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> в полімерній матриці, а також впливом граничних шарів полімеру на електрофізичні властивості одержаних композитів. Різка зміна значень  $\epsilon'$  та  $\epsilon''$  на концентраційних залежностях спостерігається при меншому вмісті CuI ( $> 0,4$ ) в трьохкомпонентних системах (рис. 7), оскільки частинки Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, що вкриті кластерами йодиду міді, утворюють в свою чергу розгалужені кластери в полімері при нижчих концентраціях. Це дає можливість зменшити кількість провідної компоненти в полімерних



**Рис. 7.** Залежність  $\epsilon'$  (а) та  $\epsilon''$  (б) на частоті 9 ГГц полімерних нанокompозитів від об'ємного вмісту ( $\phi$ ) йодиду міді систем: **1** – 0,27CuI/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-ПХТФЕ; **2** – 0,4CuI/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-ПХТФЕ; **3** – 0,58CuI/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-ПХТФЕ; **4** – CuI-ПХТФЕ.



**Рис. 8.** Залежності логарифму електропровідності ( $\sigma$ ) на частоті 100 Гц від об'ємного вмісту йодиду міді в системах CuI/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-ПХТФЕ при об'ємному вмісті йодиду міді: **1** – 0,27; **2** – 0,4; **3** – 0,58; та **4** – CuI-ПХТФЕ.

композитах більш ніж в два рази при збереженні тих же електрофізичних показників, завдяки оптимальному розподіленню електропровідної компоненти в композитах. Для зазначених вище систем спостерігається зростання електропровідності на низьких частотах (рис. 8). Введення CuI/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> в поліхлортрифторетилен призводить до збільшення значень електропровідності, майже на два порядки величини. Також, спостерігається зміщення порогу перколяції в область низьких концентрацій при об'ємному вмісті йодиду міді до 0,4 та незначне зменшення значень  $\sigma$  при збільшенні вмісту CuI на поверхні Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> до 0,58. Такий характер концентраційних залежностей, можливо, пов'язаний зі зміною розмірів частинок йодиду міді або структури їх кластерів на поверхні магнетиту.

## Висновки

Синтезовано нанокompозити на основі нанорозмірного магнетиту з осадженим на його поверхні йодидом міді та встановлено оптимальний вміст CuI (~0,4), за яких  $\epsilon'$ ,  $\epsilon''$  та  $\sigma$  набувають максимальних значень, що пов'язано з оптимальним розподілом частинок CuI на поверхні Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> і

утворенням максимальної поверхні міжфазної взаємодії. Електронно-мікроскопічними дослідженнями встановлено, що модифіковані наночастинки CuI/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> мають сферичну форму, а розмір ~ 12 нм. Встановлено вплив оболонки йодиду міді на поверхні магнетиту на ефективну магнітну поверхневу анізотропію магнетиту, що проявляється в збільшенні коерцитивної сили із зростанням вмісту йодиду міді в композитах CuI/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

Показано, що більш ефективна взаємодія електромагнітного випромінювання НВЧ діапазону відбувається з компонентами системи 0,4 CuI/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-ПХТФЕ, в порівнянні з системою, яка не містить модифіковані компоненти.

**Мазуренко Р.В.** - кандидат фізико-математичних наук, науковий співробітник;  
**Абрамов М.В.** - кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник;  
**Махно С.М.** - кандидат фізико-математичних наук, завідувач лабораторії;  
**Гуня Г.М.** - провідний інженер;  
**Горбик П.П.** - доктор фізико-математичних наук, професор, завідувач відділом.

- [1] S. Taccola, F. Greco, A. Zucca et al, ACS Appl. Mater. Interfaces, 5 6324 (2013).
- [2] T.K. Mahto, A.R. Chowdhuri, S.K. Sahu, J Appl. Polym. Sci., 131 40840 (2014).
- [3] Hitoshi Sakamoto, Sho Igarashi, Kazuma Niime, Masayuki Nagai, Organic Electronics, 12 1247 (2011).
- [4] Peichao Lian, Xuefeng Zhu, Shuzhao Liang, Zhong Li, Weishen Yang, Haihui Wang, Electrochimica Acta, 56 4532 (2011).
- [5] А.С. Антонова, Н.Т. Кропачева, Ю.Я. Колида, В.И. Корнев, Сорбционные и хроматографические процессы, 15(6), 784 (2015).
- [6] В. Ф. Чехун, Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології, 9(1), 261 (2011).
- [7] M. Colombo, S. Carregal-Romero, M.F. Casula et al, Chem. Soc. Rev, 41 4306 (2012).
- [8] M. Baghayeri, Zare E. Nazarzadeh, Lakouraj M. Mansour, Biosens. Bioelectron., 55 259 (2014).
- [9] Salman Shojaei, Zarrin Ghasemi, Aziz Shahriza, Appl. Organometal Chem. (2017) DOI:10.1002/aoc.3788.
- [10] Л.В. Луцев, Нанотехника, 10 37 (2008).
- [11] J.W. Liu, J.J. Xu, R.C. Che, H.J. Chen, M.M. Liu, Z.W. Liu, Chem. Eur. J. 19 6746 (2013).
- [12] X. L. Zheng, J. Feng, Y. Zong, H. Miao, X. Y. Hu, J.T. Bai et al, J. Mater. Chem. C 3 4452 (2015).
- [13] T.T. Tung, J.F. Feller, T. Kim et al, J Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. 50 927 (2012).
- [14] J. W. Liu, J. Cheng, R. C. Che, J. J. Xu, M. M. Liu, Z.W. Liu, J. Phys. Chem. C 117 489 (2013).
- [15] J. Deng, C. He, Y. Peng et al, Synth. Met. 139 295 (2003).
- [16] M. Park, J. Cheng, J. Choi et al, Colloids Surf. B Biointerfaces, 102 238 (2013).
- [17] M. Khairy, Synth. Met. 189 34 (2014).
- [18] S. He, G.S. Wang, C. Lu, J. Liu, B. Wen, M.S. Cao, et al., J. Mater. Chem. A 1 4685(2013).
- [19] J. Liu, W.Q. Cao, H.B. Jin, J. Yuan, D.Q. Zhang, M.S. Cao, J. Mater. Chem. C 3 4670 (2015).
- [20] L. Kong, X.W. Yin, M.K. Han, L.T. Zhang, L.F. Cheng, Ceram. Int. 41 4906 (2015).
- [21] G.S. Wang, S. He, X. Luo, M.M. Lu, L. Guo, M.S. Cao, et al., RSC Advanced, 3 18009 (2013).
- [22] Y.C. Qing, Q.L. Wen, F. Luo, W.C. Zhou, D.M. Zhu, J. Mater. Chem. C, 4 371 (2016).
- [23] K. Singh, A. Ohlan, V.H. Pham, S. Varshney, J. Jang, J.S. Chung, et al., Nanoscale, 5 2411 (2013).
- [24] S. Qiu, H.L. Lyu, J.R. Liu, Y.Z. Liu, N.N. Wu, W. Liu, ACS Applied Materials Interfaces, 8 20258 (2016).
- [25] B. Wen, M.S. Cao, M.M. Lu, W.Q. Cao, H.L. Shi, J. Liu, et al., Adv. Mater. 26 3484 (2014).
- [26] В.В. Свиридов, Химическое осаждение металлов из водных растворов (Университетское, Минск, 1987).
- [27] Руководство по неорганическому синтезу (Под ред. Г. Брауэр) (Мир, Москва, 1985).
- [28] А. Гинье, Рентгенография кристаллов (Гос. Изд-во физ.мат. литературы, Москва, 1995).

- [29] В.М. Богатырев, Н.В. Борисенко, И.В.Дубровин, и др. (Сб. трудов под ред. А.П. Шпака и П.П. Горбика) “Физико–химия наноматериалов и супрамолекулярных структур” (Наукова думка, Киев, 2007).
- [30] Л.М. Ганюк, В.Д. Игнатков, С.М. Махно, П.М Сорока, Український фізичний журнал 40(6), 627 (1995).
- [31] Л.П. Павлов, Методы определения параметров полупроводниковых материалов (Высшая школа, Москва, 1987).
- [32] С.П. Губин, Ю.А. Кокшаров, Г.Б. Хомутов, Г.Ю. Юрков, Успехи химии 74(6) 539 (2005).

R.V. Mazurenko, M.V. Abramov, S.M. Makhno, G.M. Gunya, P.P. Gorbik

## **Synthesis, Electrical and Magnetic Properties of Composites Copper Iodide/Magnetite-Polychlorotrifluoroethylene**

Chuiko Institute of Surface Chemistry of the NAS of Ukraine, 17 Generala Naumova Str., 03164 Kyiv, Ukraine, e-mail: [dvdrusik@ukr.net](mailto:dvdrusik@ukr.net)

The structural, magnetic and electrophysical properties of composites based on nanosized magnetite chemically modified of copper iodide and polychlorotrifluoroethylene have been studied at temperatures 298 – 450 K and CuI concentrations of from 0 to 0,58 volume. It has been found the optimal volume content of copper iodide (~0,4) in the composites CuI/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, when the interfacial interaction shows most intensively and maximum values electrical parameters take place. The value of the coercive force of nanocomposites CuI/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> increases with increasing content copper iodide. It was shown that polymer composites containing CuI/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, have higher values of real and imaginary components of complex permittivity and conductivity compared with a system that contains only copper iodide.

**Keywords:** magnetite, copper iodide, nanocomposites, specific magnetization, interfacial interaction.

О.В. Сухова, В.А. Полонський, К.В. Устінова

## Структурування та корозійні властивості квазікристалічних сплавів Al–Ni–Fe

Дніпропетровський національний університет імені Олеся Гончара, пр. Гагаріна, 72, м. Дніпро,  
Україна, 49010, [aspkat@i.ua](mailto:aspkat@i.ua)

Досліджено процеси структурування квазікристалічної та співіснуючих кристалічних фаз із застосуванням методів оптичної металографії, рентгеноструктурного, рентгенофлуоресцентного і диференціального термічного аналізів. Корозійні властивості сплавів досліджували гравіметричним та потенціодинамічним методами в розчинах солей та кислот за кімнатної температури. Встановлено формування двох модифікацій декагональної квазікристалічної фази (AlFe- і AlNi-тип) залежно від складу. В сплаві  $Al_{72}Ni_{13}Fe_{15}$  вона співіснує з монокліною фазою  $Al_5FeNi$ , а у сплаві  $Al_{71,6}Ni_{23}Fe_{5,4}$  – з кристалічними фазами  $Al_{13}(Ni,Fe)_4$ ,  $Al_3(Ni,Fe)_2$  і  $Al_3(Ni,Fe)$ . Показано, що стабільність квазікристалічної декагональної фази до кімнатної температури може бути пов'язана з її неповним розпадом при охолодженні зі швидкістю 50 К/хв. Об'ємний вміст декагональної фази у сплаві  $Al_{72}Ni_{13}Fe_{15}$  більш ніж у два рази перевищує вміст цієї фази у сплаві  $Al_{71,6}Ni_{23}Fe_{5,4}$ . Від складу сплаву також залежить мікротвердість, причому загальна мікротвердість сплаву  $Al_{72}Ni_{13}Fe_{15}$  суттєво вища. У розчинах кислот найвищу корозійну стійкість має сплав  $Al_{71,6}Ni_{23}Fe_{5,4}$ . У розчинах солей досліджені сплави майже не кородують. Залежність питомої зміни маси зразків від часу корозії має параболічний характер. При переході від сплаву  $Al_{72}Fe_{15}Ni_{13}$  до сплаву  $Al_{71,6}Ni_{23}Fe_{5,4}$  стаціонарний електрохімічний потенціал у розчині 3,0 М NaCl має менш від'ємні значення, а зона електрохімічної пасивності розширюється за рахунок гальмування анодних процесів. Обидва досліджені сплави переходять у пасивний стан у цьому розчині.

**Ключові слова:** декагональна фаза, мікроструктура, корозійна поведінка, стаціонарний потенціал, зона електрохімічної пасивності.

*Стаття поступила до редакції 13.02.2017; прийнята до друку 05.06.2017.*

### Вступ

Сплави Al–Fe–Ni використовують в якості основи для магнітів Алніко завдяки їх магнітним властивостям [1], а також в якості високотемпературних матеріалів завдяки їх високій температурі плавлення [2, 3]. Крім того, сплави Al–Fe–Ni мають перспективні властивості для застосування в промислових печах [4] та на нафтохімічних заводах [5] у випадку легування Cr (~ 8 ат. %) та мікролегування Hf (~ 0,1 ат. %). Сплави Al–Fe–Ni, отримані механічним легуванням, можуть бути застосовані для виготовлення каталізаторів Fe–Ni шляхом вилугування алюмінію лужним водним розчином [6]. Сплави даної системи привертають особливу увагу в концентраційній області утворення квазікристалічної декагональної D-фази. Цю фазу відносять до двовимірних квазікристалів, так як уздовж осі симетрії десятого порядку її кристали

мають періодичний порядок у розташуванні атомів, а в площині, перпендикулярній цій осі – квазіперіодичний порядок у розташуванні атомів.

Питання щодо стабільності D-фази при кімнатній температурі залишається суперечливим. Квазікристалічна декагональна фаза була виявлена в концентраційних діапазонах, близьких до  $Al_{72}Fe_{15}Ni_{13}$  і  $Al_{71,6}Ni_{23}Fe_{5,4}$  [7, 8]. В оглядовій роботі [9] стверджувалося, що декагональні квазікристали в системі Al–Ni–Fe слід розглядати як метастабільні. Була висловлена думка про те, що декагональна фаза з'являється як проміжний стан у процесі формування фази  $Al_{13}(Fe,Ni)_4$  з рідини. За даними ряду досліджень вона стабільна у вузькому інтервалі концентрацій  $Al_{71,1-71,7}Ni_{24,6-23,0}Fe_{4,3-5,3}$  [10–12]. В інших роботах [13–15] повідомляється про те, що D-фаза термодинамічно стабільна в інтервалі температур між 930 та 847 °С, а при подальшому охолодженні перетворюється на суміш трьох кристалічних фаз. Крім того, в роботі [8]

повідомляється про утворення D-фази у швидко охолоджених сплавах у концентраційному інтервалі  $Al_{75-70}Ni_{16-9}Fe_{9-21}$ . У роботах [16–19] також підтверджується утворення метастабільної D-фази.

Практичне застосування квазікристалічних сплавів часто пов'язане з забезпеченням їх високої корозійної стійкості. Тому мета даної роботи полягає в дослідженні структури та корозійних властивостей литих сплавів Al–Ni–Fe у концентраційних діапазонах утворення квазікристалічної декагональної D-фази.

## I. Методика дослідження

Сплави складу  $Al_{72}Fe_{15}Ni_{13}$  та  $Al_{71,6}Ni_{23}Fe_{5,4}$  отримували сплавленням хімічно чистих елементів (99,99%) у графітових тиглях у печі Таммана. Швидкість охолодження сплавів становила 50 К/хв. Вміст хімічних елементів визначали методом рентгенофлуоресцентного аналізу на установці СЕФ-01-М «Спрут». Мікроструктуру сплавів вивчали на оптичному мікроскопі «Neophot». Кількісну металографію виконували на структурному аналізаторі «Eriquant». Ідентифікацію фаз проводили методом рентгеноструктурного аналізу на апараті ДРОН-УМ-1 з використанням характеристичного

випромінювання  $CuK_{\alpha}$ . Реакції за участю декагональної квазікристалічної фази досліджували методом диференціального термічного аналізу (ДТА). Вимірювання проводили з використанням відкритих тиглів з оксиду алюмінію. Для кожного зразка записували дві криві нагріву та охолодження зі швидкістю 5 К/хв. Мікротвердість за Вікерсом вимірювали алмазним індентором під навантаженням 50 г. Корозійні властивості сплавів досліджували гравіметричним методом на протязі 1–4 годин у розчинах хлоридної, сульфатної, нітратної чи ортофосфатної кислот (рН=1,0) або в розчинах солей натрій хлориду чи натрій сульфату (рН=7,0) на протязі 1–4 днів. Поляризаційні вимірювання виконували за допомогою потенціостата ПІ-50-1 та програматора ПР-8 з використанням трьохелектродної комірки. Допоміжним електродом слугував платиновий електрод, електродом порівняння – хлоридсрібний. При реєстрації вольтамперограм потенціал розгортався від свого стаціонарного значення в катодний чи анодний бік зі швидкістю 1,0 мВ/с. Корозійні та електрохімічні випробування проводили за температури  $20 \pm 2^{\circ}C$ .

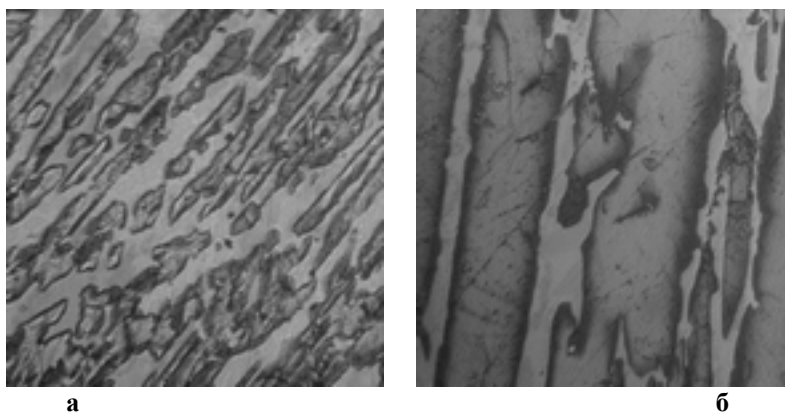


Рис. 1. Мікроструктура сплаву  $Al_{72}Fe_{15}Ni_{13}$ : а – х 200; б – х 400.

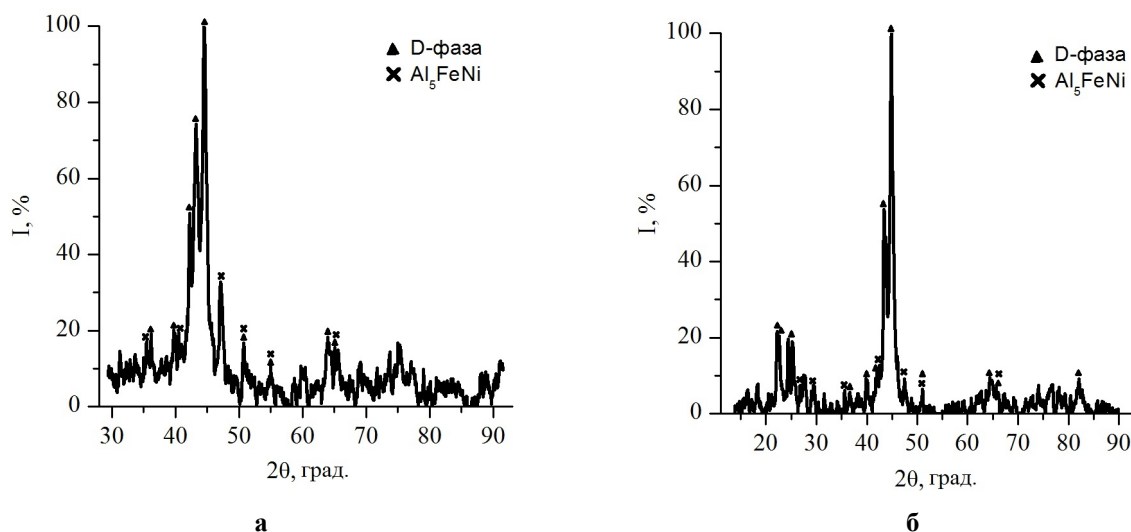


Рис. 2. Дифрактограма сплаву  $Al_{72}Fe_{15}Ni_{13}$ : а – до ДТА; б – після ДТА.

## II. Результати експерименту та їх обговорення

Сплав  $Al_{72}Fe_{15}Ni_{13}$  має двофазну структуру (рис. 1). Зразок містить кристали первинної фази  $Al_5FeNi$  на фоні квазікристалічної декагональної D-фази.

Фазовий склад досліджених зразків підтверджують результати рентгеноструктурного аналізу (рис. 2). Теплові ефекти на термограмах свідчать про те, що D-фаза утворюється при  $930\text{ }^\circ\text{C}$ , а фаза  $Al_5FeNi$  – при  $1070\text{ }^\circ\text{C}$  (рис. 3, а).

Об'ємний вміст D-фази в структурі досягає 32,0

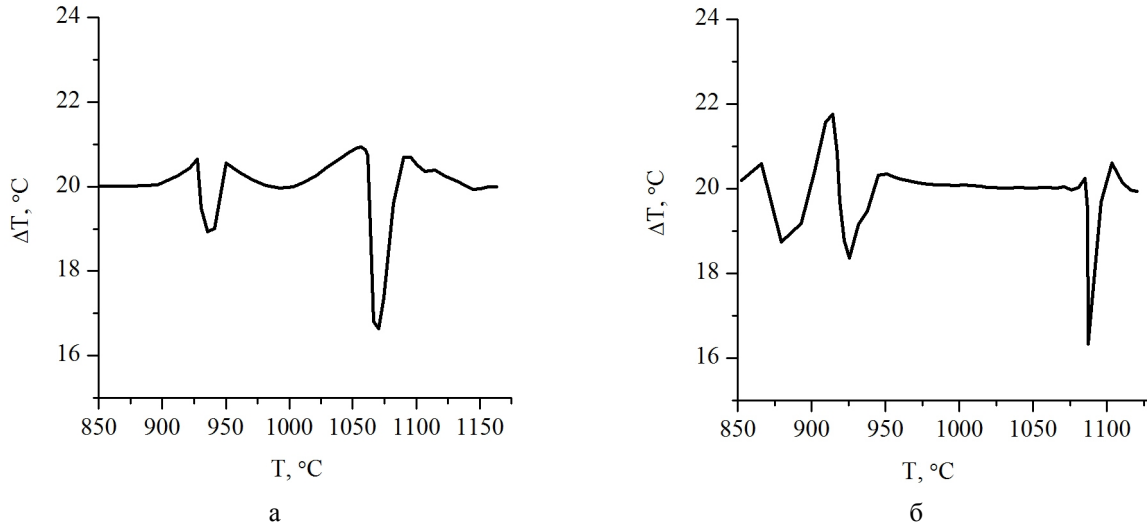


Рис. 3. Термограми охолодження сплавів: а –  $Al_{72}Fe_{15}Ni_{13}$ ; б –  $Al_{71.6}Ni_{23}Fe_{5.4}$ .

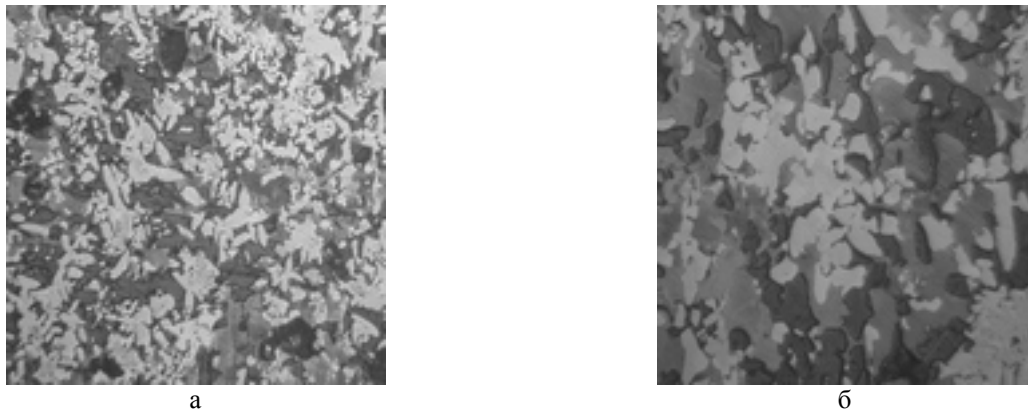


Рис. 4. Мікроструктура сплаву  $Al_{71.6}Ni_{23}Fe_{5.4}$ : а – х 200; б – х 400.

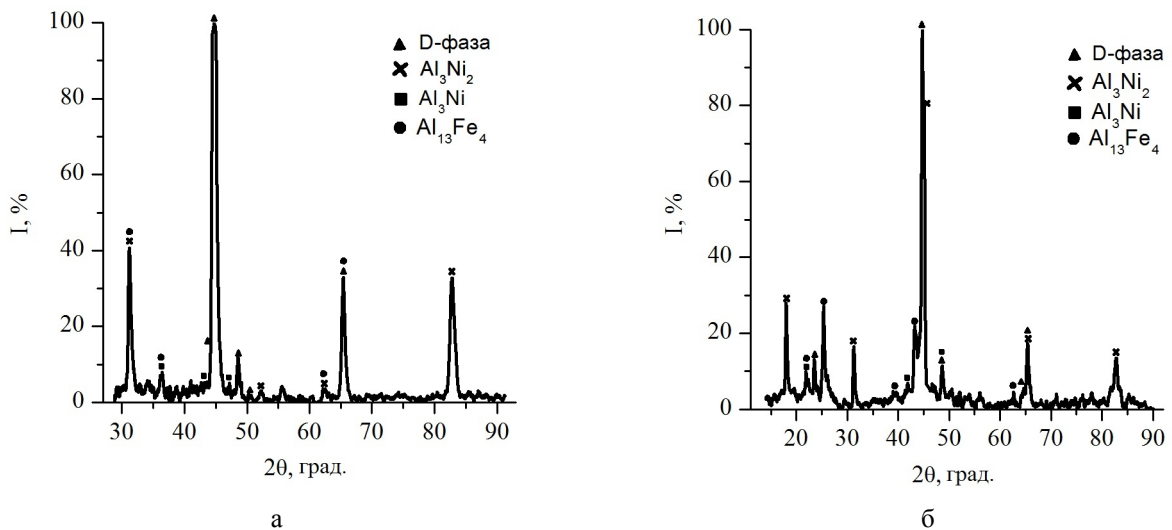


Рис. 5. Дифрактограма сплаву  $Al_{71.6}Ni_{23}Fe_{5.4}$ : а – до ДТА; б – після ДТА.



Таблиця 1

Результати кількісного металографічного аналізу та мікродюретричних вимірювань сплавів Al–Ni–Fe

Сплав	Об'ємний вміст D-фази, %	Мікротвердість D-фази, ГПа	Загальна мікротвердість сплаву, ГПа
Al <sub>72</sub> Fe <sub>15</sub> Ni <sub>13</sub>	32,0±0,1	10,8±1,33	10,1±0,7
Al <sub>71,6</sub> Ni <sub>23</sub> Fe <sub>5,4</sub>	13,7±0,1	9,2±0,47	4,9±0,3

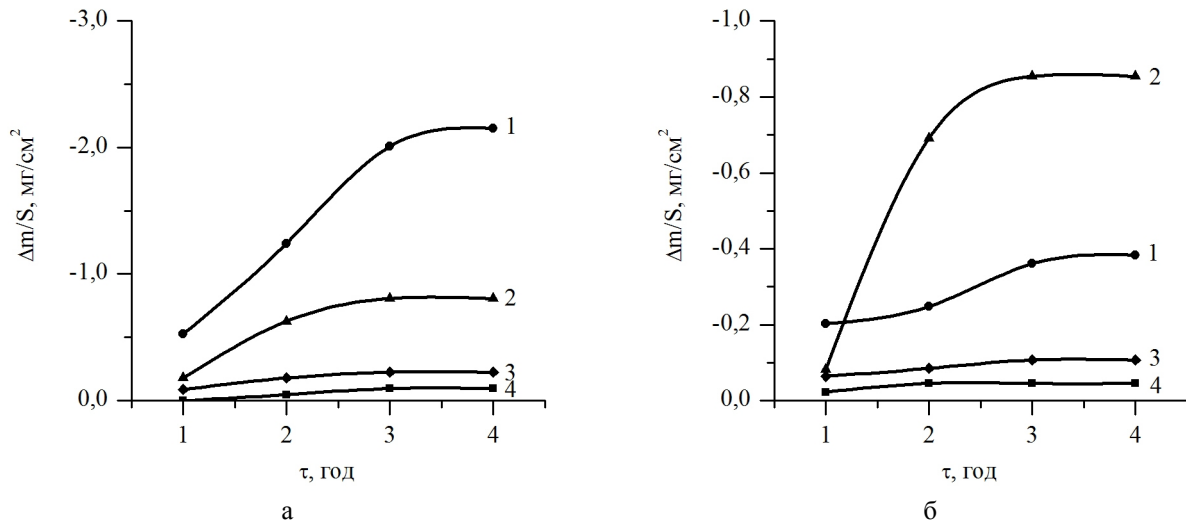


Рис. 6. Залежності зміни маси одиниці поверхні зразків сплавів Al<sub>72</sub>Fe<sub>15</sub>Ni<sub>13</sub> (а) і Al<sub>71,6</sub>Ni<sub>23</sub>Fe<sub>5,4</sub> (б) від часу обробки у розчинах кислот (рН=1,0): 1 – H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>; 2 – H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 3 – HCl; 4 – HNO<sub>3</sub>.

Таблиця 2

Відносна втрата маси зразків сплавів Al<sub>72</sub>Fe<sub>15</sub>Ni<sub>13</sub> та Al<sub>71,6</sub>Ni<sub>23</sub>Fe<sub>5,4</sub> після корозійних випробувань у розчинах солей, %

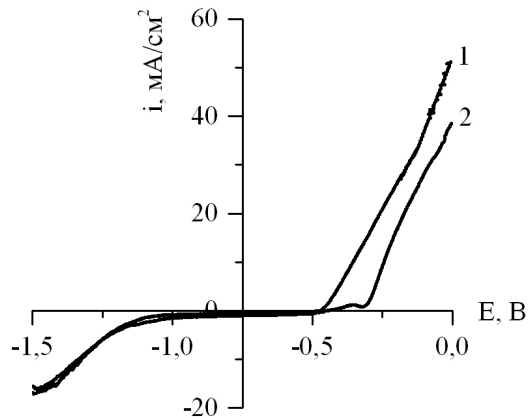
Сплав	Розчин	Час обробки, дні			
		1	2	3	4
Al <sub>72</sub> Fe <sub>15</sub> Ni <sub>13</sub>	0,4 М Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,1	0,2	0,2	0,2
	3,0 М NaCl	0,0	0,0	0,0	0,1
Al <sub>71,6</sub> Ni <sub>23</sub> Fe <sub>5,4</sub>	0,4 М Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,0	0,1	0,1	0,1
	3,0 М NaCl	0,0	0,0	0,0	0,0

об. % від загального об'єму сплаву (табл. 1). D-фаза у сплаві Al<sub>72</sub>Fe<sub>15</sub>Ni<sub>13</sub> являє собою твердий розчин нікелю в сполуці Al<sub>86</sub>Fe<sub>14</sub> (тип D-AlFe) [7].

Сплав Al<sub>71,6</sub>Ni<sub>23</sub>Fe<sub>5,4</sub> складається з квазікристалічної декагональної D-фази та наступних кристалічних фаз: моноклінна Al<sub>13</sub>(Ni, Fe)<sub>4</sub>, гексагональна Al<sub>3</sub>(Ni, Fe)<sub>2</sub>, орторомбічна Al<sub>3</sub>(Ni, Fe) (рис. 4). Після травлення квазікристалічна D-фаза стає темного кольору та займає близько 13,7 % від загального об'єму сплаву (табл. 1). Описаний фазовий склад сплаву підтверджують результати рентгеноструктурного аналізу (рис. 5). При температурах 925–930 °С декагональна фаза знаходиться в рівновазі з рідиною та фазою Al<sub>3</sub>(Ni,

Fe)<sub>2</sub>, а при температурах 875–885 °С вона розпадається на три кристалічні фази Al<sub>13</sub>(Ni, Fe)<sub>4</sub>, Al<sub>3</sub>(Ni, Fe)<sub>2</sub> і Al<sub>3</sub>(Ni, Fe). Інформація про температури реакцій, отримана з даних ДТА, наведена на рис. 3, б. D-фаза в сплаві Al<sub>71,6</sub>Ni<sub>23</sub>Fe<sub>5,4</sub> являє собою твердий розчин заліза в сполуці Al<sub>80</sub>Ni<sub>20</sub> (тип D-AlNi) [7].

Таким чином, результати досліджень литих сплавів Al<sub>72</sub>Fe<sub>15</sub>Ni<sub>13</sub> та Al<sub>71,6</sub>Ni<sub>23</sub>Fe<sub>5,4</sub> показали, що деяка кількість декагональної фази, утвореної під час твердіння, може залишатися до кімнатної температури. Це вказує на можливість розширення температурного діапазону існування декагональної фази при охолодженні зі швидкістю 50 К/хв. Об'ємний вміст D-фази у сплаві Al<sub>71,6</sub>Ni<sub>23</sub>Fe<sub>5,4</sub> більш



**Рис. 7.** Поляризаційні залежності, отримані у розчині 3,0 М NaCl (рН=7,0) для сплавів: 1 –  $\text{Al}_{72}\text{Fe}_{15}\text{Ni}_{13}$ ; 2 –  $\text{Al}_{71,6}\text{Ni}_{23}\text{Fe}_{5,4}$ .

ніж у 2 рази перевищує її вміст у сплаві  $\text{Al}_{72}\text{Fe}_{15}\text{Ni}_{13}$ . Загальна мікротвердість сплаву  $\text{Al}_{72}\text{Fe}_{15}\text{Ni}_{13}$  перевищує цю характеристику для сплаву  $\text{Al}_{71,6}\text{Ni}_{23}\text{Fe}_{5,4}$ . Крім того, вимірювання показали, що декагональна D-фаза в сплаві  $\text{Al}_{72}\text{Fe}_{15}\text{Ni}_{13}$  має більшу мікротвердість, ніж D-фаза в сплаві  $\text{Al}_{71,6}\text{Ni}_{23}\text{Fe}_{5,4}$  (табл. 1).

Склад та мікроструктура досліджених сплавів є ключовими параметрами, які зумовлюють відмінності в їх корозійній та електрохімічній поведінці. На рис. 6 наведено залежності зміни маси одиниці поверхні зразків від часу їх витримки у розчинах кислот (рН=1,0). Найбільш стійким виявився сплав  $\text{Al}_{71,6}\text{Ni}_{23}\text{Fe}_{5,4}$ , для якого максимальна втрата маси  $0,8 \text{ мг/см}^2$  була зафіксована у розчині сульфатної кислоти за 4 години випробування. Менш стійким виявився сплав  $\text{Al}_{72}\text{Fe}_{15}\text{Ni}_{13}$ , для якого найбільша втрата маси  $2,1 \text{ мг/см}^2$  спостерігалась в розчині ортофосфатної кислоти. Обидва сплави практично не реагували з хлоридною та нітратною кислотами.

Зразки досліджених сплавів майже не кородували у розчинах солей  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  та NaCl (табл. 2). Їх колір та маса практично не змінювалися. Це можна пояснити переходом досліджених сплавів у пасивний стан за наявності в їх складі нікелю.

Додаткову інформацію щодо причини інертності досліджених сплавів у нейтральних середовищах можливо отримати, визначивши величини стаціонарних електрохімічних потенціалів. Їх значення були виміряні шляхом тривалої реєстрації  $E, \tau$  – залежностей у 3,0 М розчині NaCl (рН=7,0). З'ясовано, що підвищення вмісту нікелю з 13 до 23 ат. % приводить до зміщення значення стаціонарного

потенціалу сплаву в позитивну сторону з  $-0,55 \text{ В}$  до  $-0,46 \text{ В}$ . Цей факт вказує на те, що сплав  $\text{Al}_{71,6}\text{Ni}_{23}\text{Fe}_{5,4}$  порівняно зі сплавом  $\text{Al}_{72}\text{Fe}_{15}\text{Ni}_{13}$  є більш електрохімічно інертним.

Подальші поляризаційні дослідження були проведені з метою визначення зон електрохімічної пасивності сплавів, за межами яких у катодній області буде відбуватися відновлення води з утворенням водню, а в анодній області – окиснення сплавів та утворення кисню. Швидкість розгортки потенціалу складала  $1 \text{ мВ/с}$ , тобто процес реєстрації  $i, E$  – залежностей проводився для обох сплавів практично в стаціонарних умовах. Як видно з рис. 7, значення катодної густини струму ( $i$ ) для обох сплавів однаково починають збільшуватися при потенціалах більш від'ємних, ніж  $-1,0 \text{ В}$ . Анодні ділянки вольтамперограм відрізняються одна від одної, а саме для сплаву  $\text{Al}_{72}\text{Fe}_{15}\text{Ni}_{13}$  зона пасивності закінчується при  $-0,47 \text{ В}$ , а для сплаву  $\text{Al}_{71,6}\text{Ni}_{23}\text{Fe}_{5,4}$  – при  $-0,32 \text{ В}$ . Таким чином, збільшення вмісту нікелю у сплаві приводить до гальмування анодного процесу, і такий сплав стає більш інертним.

## Висновки

1. Проведені дослідження підтверджують утворення квазікристалічної декагональної D-фази у структурі сплавів Al–Ni–Fe, охолоджених зі швидкістю  $50 \text{ К/хв}$ . Спостерігаються два типи декагональних квазікристалів (AlFe- та AlNi-тип) залежно від складу сплаву. У сплаві  $\text{Al}_{72}\text{Fe}_{15}\text{Ni}_{13}$  D-фаза утворюється на основі квазікристалічної подвійної хімічної сполуки  $\text{Al}_{86}\text{Fe}_{14}$  та при кімнатній температурі співіснує з кристалічною фазою  $\text{Al}_5\text{FeNi}$ , а в сплаві  $\text{Al}_{71,6}\text{Ni}_{23}\text{Fe}_{5,4}$  – на основі сполуки  $\text{Al}_{80}\text{Ni}_{20}$  та співіснує з трьома наступними кристалічними фазами:  $\text{Al}_{13}(\text{Ni}, \text{Fe})_4$ ,  $\text{Al}_3(\text{Ni}, \text{Fe})_2$  та  $\text{Al}_3(\text{Ni}, \text{Fe})$ .

2. Сплави Al–Ni–Fe практично не кородують у нейтральних сольових розчинах та в сильноокислих розчинах хлоридної і нітратної кислот. У розчинах сульфатної та ортофосфатної кислот корозійна активність сплавів є незначною і зменшується при збільшенні вмісту нікелю в сплаві завдяки пасивації поверхні. При переході від сплаву  $\text{Al}_{72}\text{Fe}_{15}\text{Ni}_{13}$  до сплаву  $\text{Al}_{71,6}\text{Ni}_{23}\text{Fe}_{5,4}$  стаціонарний електрохімічний потенціал має менш від'ємні значення, а зона електрохімічної пасивності розширюється за рахунок гальмування анодних процесів.

**Сухова О.В.** - професор, доктор технічних наук, кафедри експериментальної фізики та фізики металів;  
**Полонський В.А.** - кандидат хімічних наук, доцент, доцент кафедри фізичної та неорганічної хімії;  
**Устінова К.В.** - інженер кафедри експериментальної фізики та фізики металів.

- [1] G. Marcon, S. Lay, Ann. Chim. Sci. Mater. 25(1), 21 (2000).
- [2] H. Bitterlich, W. Loeser, L. Schultz, J. Phase Equilib. 23(4), 301 (2002).
- [3] R. Rablbauer, G. Frommeyer, F. Stein, Mater. Sci. Eng. A 343(1–2), 301 (2003).
- [4] G. Sauthoff, Intermetallics (Verlag Chemie, Weinheim, 1995).

- [5] G. Sauthoff, *Intermetallics* 8(9–11), 1101 (2000).
- [6] B.H. Zeifert, J. Salmones, J.A. Hernandez, R. Reynoso, N. Nava, E. Reguera, J.G. Cabanas-Moreno, G. Aguilar-Rios, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 245(3), 637 (2000).
- [7] J.-B. Qiang, D.-H. Wang, C.-M. Bao, Y.-M. Wang, W.-P. Xu, M.-L. Song, C. Dong, *J. Mater. Res.* 16(9), 2653 (2001).
- [8] A.D. Setyawan, D.V. Louzguine, K. Sasamori, H.M. Kimura, S. Ranganathan, A. Inoue, *J. Alloys and Compounds.* 399(1–2), 132 (2005).
- [9] G. T. de Laissardiere, D. Nguyen-Manh, D. Mayou, *Progress in Materials Science.* 50(6), 679 (2005).
- [10] B. Grushko, K. Urban, *J. Phil. Mag. B.* 70(5), 1063 (1994).
- [11] B. Grushko, T. Velikanova, *Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry.* 31, 217 (2007).
- [12] I. Chumak, K. W. Richter, H. Ipsier, *Intermetallics.* 15(11), 1416 (2007).
- [13] L. Zhang, Y. Du, H. Xu, C. Tang, H. Chen, W. Zhang, *J. Alloys and Compounds.* 454(1–2), 129 (2008).
- [14] U. Lemmerz, B. Grushko, C. Freiburg, M. Jansen, *Phil. Mag. Let.* 69(3), 141 (1994).
- [15] B. Grushko, U. Lemmerz, K. Fischer, C. Freiburg, *Phys. Stat. Sol.* 155(17), 17 (1996).
- [16] O.V. Sukhova, Yu.V. Syrovatko, K.V. Ustinova, *Visnik Dnipropetrovs'kogo universitetu. Seria Fizika, radioelektronika.* 22(1), 112 (2014).
- [17] Е.В. Суховая, В.Л. Плюта, Е.В. Устинова, *Фундаментальные и прикладные проблемы черной металлургии.* 29, 202 (2014).
- [18] V.F. Bashev, O.V. Sukhova, K.V. Ustinova, *Строительство, материаловедение, машиностроение.* 74, 3 (2014).
- [19] O.V. Sukhova, K.V. Ustinova, *Visnik Dnipropetrovs'kogo universitetu. Seria Fizika, radioelektronika.* 23(1), 60 (2015).

O.V. Sukhova, V.A. Polonsky, K.V. Ustinova

## Structure Formation and Corrosion Behaviour of Quasicrystalline Al–Ni–Fe Alloys

*The Oles' Honchar Dnipropetrovs'k National University, 72 Gagarin Ave, Dnipro, 49010, (056) 776-58-86, aspkat@i.ua*

The formation of quasicrystalline decagonal phase and related crystalline phases was investigated by a combination of optical metallography, powder X-ray diffraction, atomic absorption spectroscopy and differential thermal analysis. Corrosion behaviour of quasicrystal Al–Ni–Fe alloys was studied by gravimetric and potentiodynamic polarization experiments in saline and acidic solutions at room temperature. The decagonal phase exhibits two modifications (AlFe- and AlNi-based) depending on the composition. In  $\text{Al}_{72}\text{Ni}_{13}\text{Fe}_{15}$  alloy it coexists with monoclinic  $\text{Al}_3\text{FeNi}$  phase. In  $\text{Al}_{71.6}\text{Ni}_{23}\text{Fe}_{5.4}$  alloy crystalline  $\text{Al}_{13}(\text{Ni,Fe})_4$ ,  $\text{Al}_3(\text{Ni,Fe})_2$ , and  $\text{Al}_3(\text{Ni,Fe})$  phases are seen adjacent to the quasicrystalline decagonal phase. Stability of quasicrystal phase up to room temperature was shown to be connected with its incomplete decomposition during cooling at a rate of 50 K/min.  $\text{Al}_{72}\text{Ni}_{13}\text{Fe}_{15}$  alloy has more than twice larger volume fraction of this phase compared to that of  $\text{Al}_{71.6}\text{Ni}_{23}\text{Fe}_{5.4}$  alloy. A dependence of microhardness on composition was observed as well, with  $\text{Al}_{72}\text{Ni}_{13}\text{Fe}_{15}$  alloy having substantially higher values. In acidic solutions,  $\text{Al}_{71.6}\text{Ni}_{23}\text{Fe}_{5.4}$  alloy showed the best corrosion performance. In saline solutions, the investigated alloys remained mainly untouched by corrosion. Mass-change kinetics exhibited parabolic growth rate. After a potentiodynamic scan in 3.0 M NaCl solution polarization of  $\text{Al}_{72}\text{Fe}_{15}\text{Ni}_{13}$  and  $\text{Al}_{71.6}\text{Ni}_{23}\text{Fe}_{5.4}$  alloys revealed that stationary potential values became more negative, with anodic process slowed down. The polarization curves showed that both the quasicrystalline alloys turned to passive state in this solution.

**Key words:** decagonal phase, microstructure, corrosion behaviour, stationary potential, electrochemical passivity zone.

О.Р. Гохман<sup>1</sup>, Ю.А. Асніс<sup>2</sup>, Н.В. Піскун<sup>2</sup>, І.І. Статкевич<sup>2</sup>, О.А. Великоіваненко<sup>2</sup>,  
Г.Ф. Розинка<sup>2</sup>, О.С. Міленін<sup>2</sup>, В.М. Бабич<sup>3</sup>

## Дослідження впливу режимів електронно-променевої безтигельної зонної плавки металургійного кремнію на рафінування та структуроутворення зливок

<sup>1</sup>Південноукраїнський національний педагогічний університет ім. К. Д. Ушинського», 65020, м. Одеса, вул. Старопортофранківська, 26, e-mail: [alex\\_gokhman@mail.ru](mailto:alex_gokhman@mail.ru)

<sup>2</sup>Інститут електрозварювання ім. Є.О. Патона НАНУ, 03680, м. Київ-150, вул. Казимира Малевича, 11, e-mail: [asnis@paton.kiev.ua](mailto:asnis@paton.kiev.ua)

<sup>3</sup>Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАНУ, 03028, м. Київ-028, Проспект Науки, 41, e-mail: [babich@isp.kiev.ua](mailto:babich@isp.kiev.ua)

У роботі представлені результати досліджень, які отримані при розробці технології електронно-променевої безтигельної зонної плавки металургійного кремнію. Показано, що рафінування кремнію від фонових і легуючих домішок при електронно-променевої безтигельній зонній плавці відбувається шляхом зонного очищення при плавці і в результаті випаровування домішок з поверхні зразка. Створено математичну модель і проведено обчислювальний експеримент, за допомогою якого визначено температурний градієнт при різних швидкостях зонного плавлення. Встановлено межі температурних градієнтів, при яких в процесі плавки формується стовпчаста структура кристалітів, що забезпечує разом з очищенням зразків в результаті зонної перекристалізації підвищення рівня питомого електроопору зливок.

**Ключові слова:** полікристалічний кремній, фотоелектричні перетворювачі, електронно-променева безтигельна зонна плавка, рафінування, спрямована кристалізація, стовпчаста структура, питомий електроопір.

*Стаття постуила до редакції 07.01.2017; прийнята до друку 05.06.2017.*

В даний час фотоелектричні перетворювачі (ФЕП) сонячних батарей виготовляється з кремнію, і експерти вважають, що найближчим часом не з'явиться конкурентоспроможної технології, яка буде заснована на застосуванні інших матеріалів [1]. Серед багатьох способів одержання сонячного кремнію перспективною є технологія виробництва, яка полягає в отриманні кремнію сонячної якості безпосередньо з металургійного. На сучасному етапі в якості одного з напрямків розробки технології виробництва кремнію для сонячної енергетики, визначено пряме отримання кремнію методами спрямованої кристалізації з рафінованого технічного кремнію [1].

Критерієм оцінки придатності металургійного кремнію для використання його при виготовленні ФЕП є хімічний склад, структура та електрофізичні параметри.

У даній роботі для перекристалізації металургійного кремнію використовувалася

безтигельна електронно-променева зонна плавка (БЕПЗП). Крім електронно-променевого нагріву даний метод має ряд переваг перед іншими видами плавки, а саме: в процесі плавки можливо досить легко регулювати висоту розплавленої зони; процес можна проводити в широкому діапазоні температур (до 2200°C). ККД процесу більш ніж 80%. При перекристалізації кремнію методом електронно-променевої зонної плавки в формованому кристалі відбуваються процеси зонного очищення при плавці, а також в результаті випаровування домішок з поверхні розплавленої зони і нагрітих ділянок зразка.

В якості основоположних при розробці фізико-хімічних основ технології одержання полікристалів кремнію для ФЕП [2], в процесі яких відбуватиметься очищення кремнію, визначені три основні положення:

1. Низькі значення коефіцієнтів розподілу в більшості домішок в кремнії.

2. Різниця в пружності парів різних елементів

при високих температурах.

### 3. Високий вакуум.

Застосований в даній роботі метод безтигельної електронно-променевої зонної перекристалізації дозволяє здійснювати очищення кремнію, визначену вказаними положеннями.

Друге і третє положення базуються на проведенні процесу в високому вакуумі та відмінності пружності парів різних елементів, що буде приводити до видалення компонентів, для яких пружність парів вище пружності парів кремнію. На рис. 1 представлені дані залежності тисків насичених парів елементів від температури [1]. З аналізу цих даних можна зробити висновок, що з розплаву можна очікувати випаровування з поверхні зразка К, N, Ca, Ba, As, P. Слід зазначити, що для таких елементів, як фосфор, миш'як і кисень, в зв'язку з високим

значенням рівноважних коефіцієнтів розподілу зонне очищення малоефективне, тому їх очищення буде йти, в основному, за рахунок випаровування.

У цій роботі для досліджень використовувався зливочок полікристалічного кремнію, який був одержаний методом індукційної плавки в холодному тиглі.

Питомий електроопір вихідного матеріалу: 0,9 Ом · см.

Хімічний склад зливка, представлений в табл. 1, визначали на мас-спектрометрі тліючого розряду GDMS. Тип провідності – n-тип.

Питомий електроопір полікристалічних злиwkів кремнію визначали чотирьохзондовим методом.

Питомий електроопір - один з найбільш важливих параметрів, що визначають якість напівпровідникового кремнію. Цей параметр

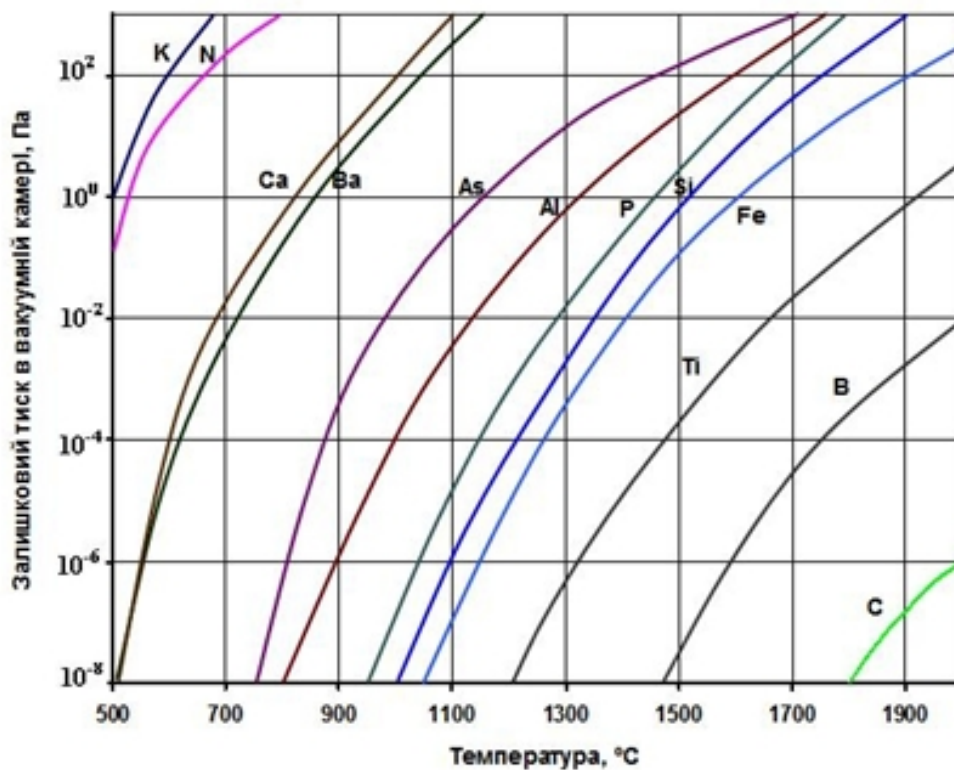


Рис. 1. Залежність тиску парів різних елементів - домішок від температури

Таблиця 1

Хімічний склад досліджуваного зливка

№ п/п	Елемент	Концентрація, ррта	№ п/п	Елемент	Концентрація, ррта	№ п/п	Елемент	Концентрація, ррта
1	B	0,434	10	Ti	0,021	19	Cd	0,000
2	Na	0,357	11	V	0,014	20	In	0,000
3	Mg	0,115	12	Cr	0,345	21	Sn	0,093
4	Al	0,247	13	Mn	0,089	22	Ag	0,584
5	P	0,797	14	Fe	2,480	23	Ba	0,057
6	Ga	0,000	15	Co	0,040	24	W	0,036
7	K	0,299	16	Ni	0,180	25	Ag	0,584
8	Ca	4,414	17	Zn	1,714	26	Au	0,000
9	Sc	0,003	18	As	0,100	27	Bi	0,003

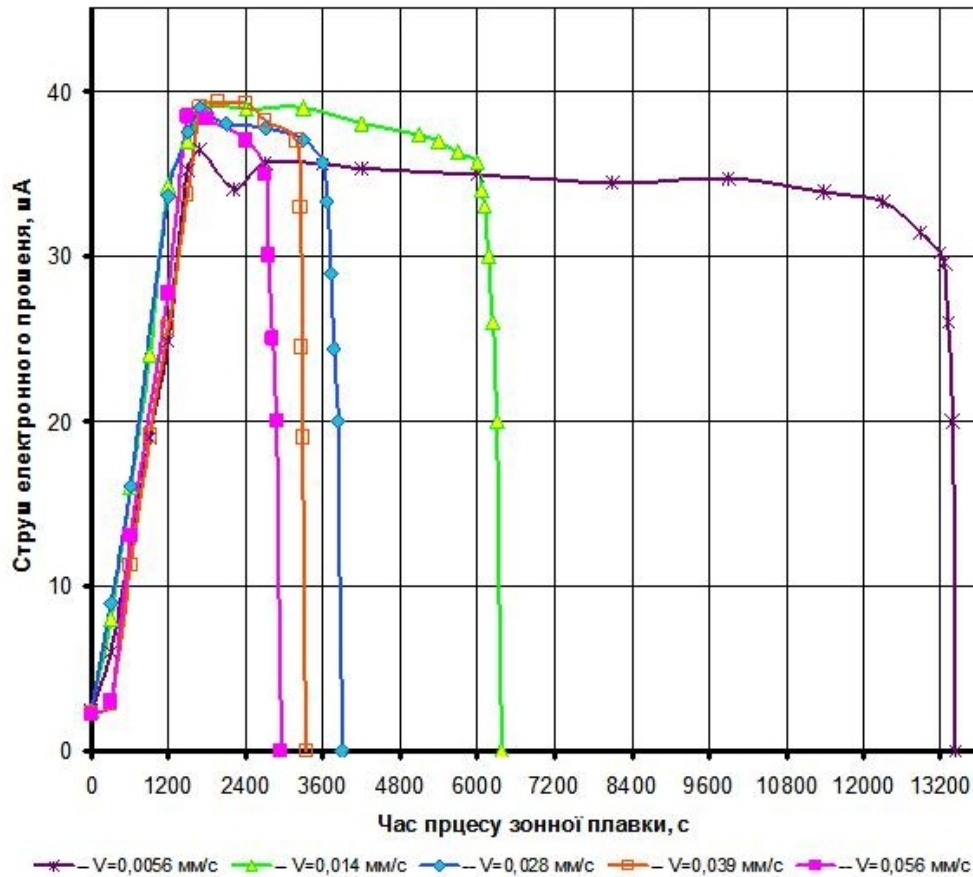


Рис. 2. Циклограми процесу електронно-променевої зонної плавки полікристалів кремнію.



Рис. 3. Полікристалічний кремній після зонної плавки.

характеризує ступінь чистоти напівпровідникових матеріалів [3].

Були розроблені циклограми процесу електронно-променевої безтигельної зонної плавки металургійного кремнію. Плавку зразків проводили на швидкостях 0,0056 мм/с; 0,014 мм/с; 0,028 мм/с; 0,039 мм/с; 0,056 мм/с.

На рис. 2 наведені циклограми процесу електронно-променевої безтигельної зонної плавки полікристалів кремнію для швидкостей плавки 0,0056 - 0,056 мм/с.

Як видно з циклограм, анодний струм, практично, мало змінюється протягом усього циклу плавки. Деяке його зниження до кінця плавки обумовлюється загальним прогріванням зразка в процесі плавки, а також нагрівом арматури в вакуумній камері.

За розробленими циклограми була проведена зонна плавка металургійного кремнію.

На рис. 3 показаний зразок кремнію після зонної перекристалізації.

Розрахунковими методами було встановлено і експериментально підтверджено на прикладі кисню і фосфору, що рафінування кремнію при плавці

необхідно проводити при швидкостях перекристалізації не нижче 0,014 мм/с. Переплав зі швидкістю нижче, ніж 0,014 мм/с малоефективний. Було показано, що зниження масовмісту кисню і фосфору при плавці досягається за рахунок наявності добре розвиненою вільної поверхні розплавленої зони і визначається процесами випаровування та дегазації в вакуум [4].

Хімічний склад зливка кремнію після зонної перекристалізації визначали за допомогою мас-спектрометра GDMS. Дані представлені в табл. 2.

Як видно з таблиці відбувається очищення від домішок, яке викликане спільною дією – зонної плавки і дегазації в вакуум.

Відомо [5, 6], що електрофізичні параметри кремнію в значній мірі, залежать не тільки від чистоти кремнію, а також від будови кристалітів, їх розташування, розмірів, а також кількості міжзеренних границь (МЗГ). Тому крім очищення кремнію від домішок необхідно особливу увагу приділяти структурі вирощуваного зливка, формуючи її при направленої кристалізації з утворенням стовпчастої структури з мінімальною кількістю МЗГ. При вирощуванні зливка необхідно

Таблиця 2

Хімічний склад зливків полікристалічного кремнію після зонної перекристалізації на швидкості 0,028 мм/с.

№ п/п	Елемент	Концентрація, ррта	№ п/п	Елемент	Концентрація, ррта	№ п/п	Елемент	Концентрація, ррта
1	B	0,492	10	Ti	0,010	19	Cd	0,000
2	Na	0,250	11	V	0,001	20	In	0,000
3	Mg	0,082	12	Cr	0,0265	21	Sn	0,044
4	Al	0,113	13	Mn	0,031	22	Ag	0,328
5	P	0,226	14	Fe	0,874	23	Ba	0,001
6	Ga	0,000	15	Co	0,008	24	W	0,012
7	K	0,085	16	Ni	0,018	25	Pt	0,000
8	Ca	0,508	17	Zr	1,341	26	Au	0,000
9	Sc	0,002	18	As	0,002	27	Bi	0,002

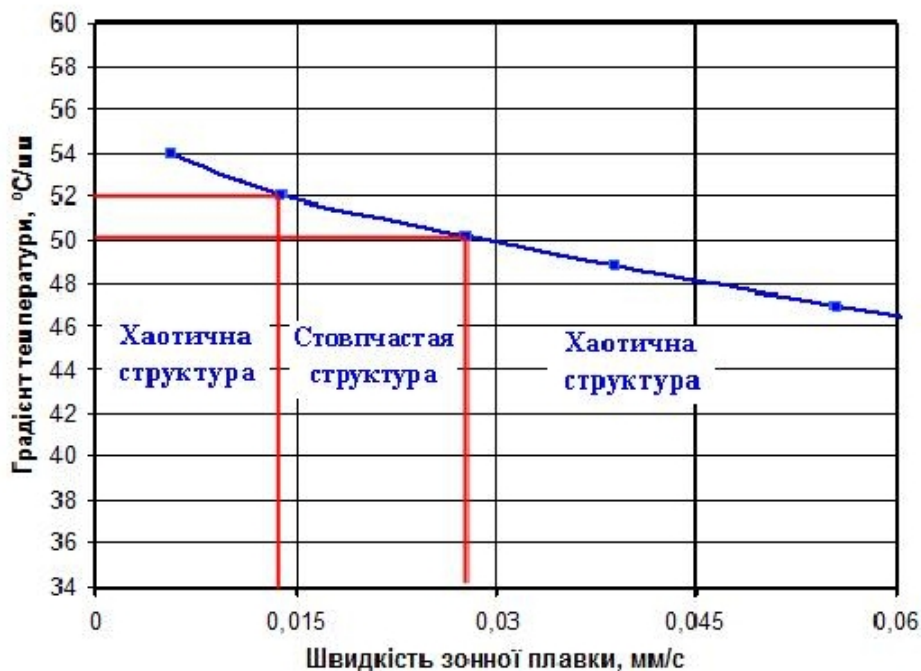


Рис. 4. Залежність градієнта температур на границі рідкої і твердої фаз від швидкості кристалізації.

забезпечити такі параметри кристалізації, щоб отримати зливки відповідно до перерахованих вище вимог. Стовпчаста структура зливка формується на певних швидкостях. Це пов'язано з різними значеннями температурного градієнта, який виникає на границі рідкої і твердої фаз [7]. Як було зазначено вище [8], на значення температурних градієнтів рідко-твердої фази впливають такі чинники:

- теплофізичні властивості матеріалу;
- швидкість кристалізації;
- прихована теплота кристалізації;
- теплова конвекція, яка розвивається в процесі плавки.

Для визначення температурного градієнта на границі рідкої і твердої фаз при різних швидкостях кристалізації (в нашому випадку швидкість кристалізації дорівнює швидкості руху нагрівача) і визначення впливу його на структуру і питомий електроопір була розроблена математична модель, яка враховує перелічені вище чинники, та проведено обчислювальний експеримент.

При розробці математичної моделі передбачалося, що в зразку довжиною  $L$  підтримується постійна висота розплавленої зони, швидкість переміщення фронту кристалізації дорівнює швидкості плавки зразка, конвективне перемішування в рідкій зоні досить інтенсивне.

Вирішувалася 2-х мірна задача теплопровідності в циліндричній системі координат

$$\frac{\partial}{\partial r} \left( l \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( l \frac{\partial T}{\partial z} \right) = cg \frac{\partial T}{\partial t}, \quad (1)$$

з граничними умовами на верхній і нижній поверхнях

$$l \frac{\partial T}{\partial z} = -a_T (T - T_{cm}), \quad (2)$$

і на бічній поверхні

$$l \frac{\partial T}{\partial r} = Q + qh, \quad (3)$$

де  $Q$  – променистий теплообмін, Вт/м<sup>2</sup>:  $Q = \sigma \cdot \varepsilon \cdot (T +$

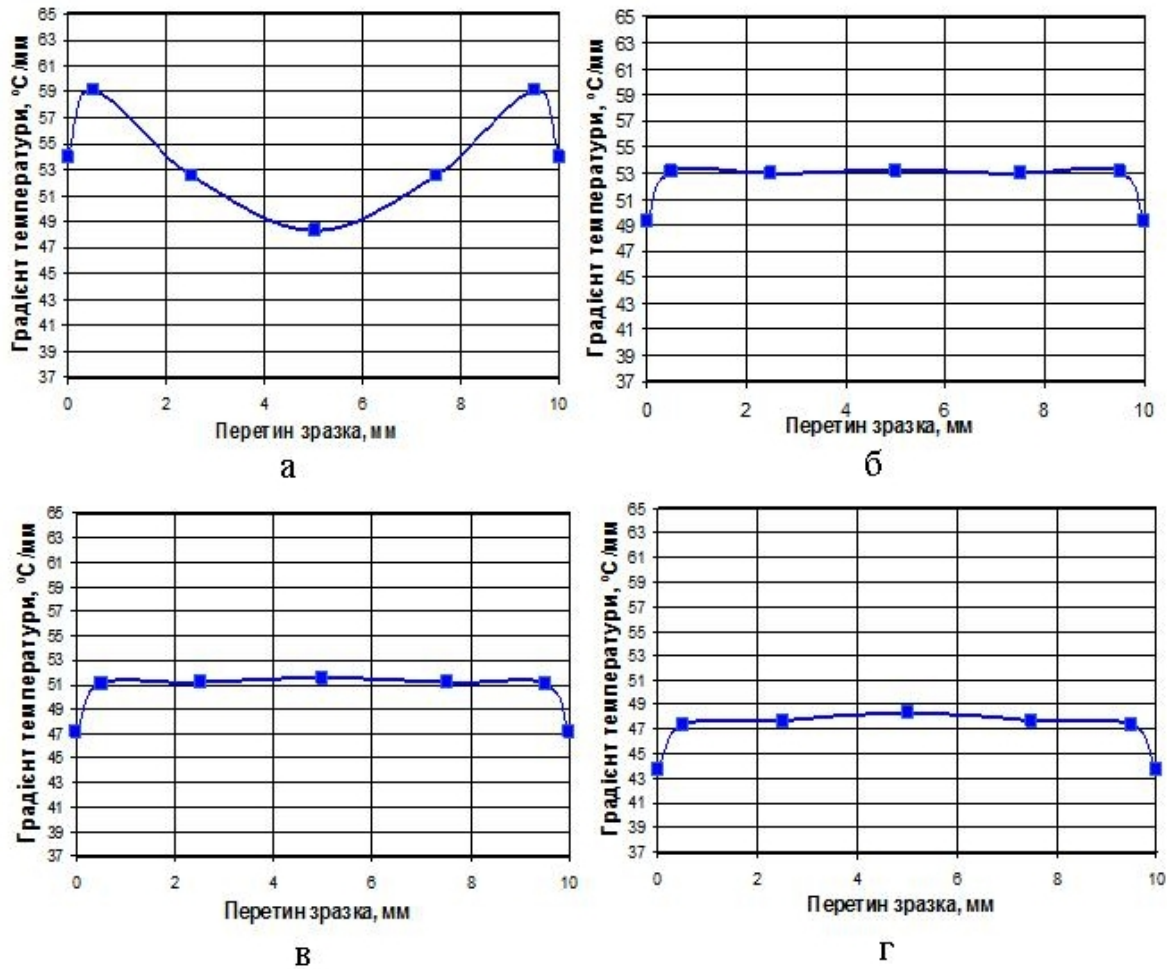


Рис. 5. Розподіл градієнта температур по перерізу зразка на середині зливка для різних швидкостей зонної плавки: а – 0,0056 мм/с; б – 0,014 мм/с; в – 0,028 мм/с; г – 0,056 мм/с.

$273)^4 - (T_{cm} + 273)^4]$ ;  $\sigma$  – постійна Стефана-Больцмана, яка дорівнює  $5,67 \cdot 10^{-8}$  Вт/( $m^2 \cdot K^4$ );  $\varepsilon$  – ступінь чорноти, яка дорівнює 0,5;  $T$  – температура зразка, °C;  $T_{cm}$  – температура стінок вакуумної камери, °C;  $\lambda$  – коефіцієнт теплопровідності, Вт/( $m \cdot ^\circ C$ );  $h$  – функція ефективності джерела, яка в зоні електронно-променевого нагрівача (ЕПН) приймає значення  $h = 1$ , тоді як поза зоною ЕПН  $h = 0$ ;  $\alpha_T$  – коефіцієнт поверхневої тепловіддачі, Вт/( $m^2 \cdot ^\circ C$ );  $c_V$  – об'ємна теплоємність, Дж/( $m^3 \cdot ^\circ C$ );  $q$  – потужність, яка вводиться ЕПН, Вт/м<sup>2</sup>.

При розрахунках використовувалися циклограми процесу електронно-променевої зонної плавки, наведені на рис. 2.

Для різних швидкостей плавки визначали градієнт температури по фронту кристалізації.

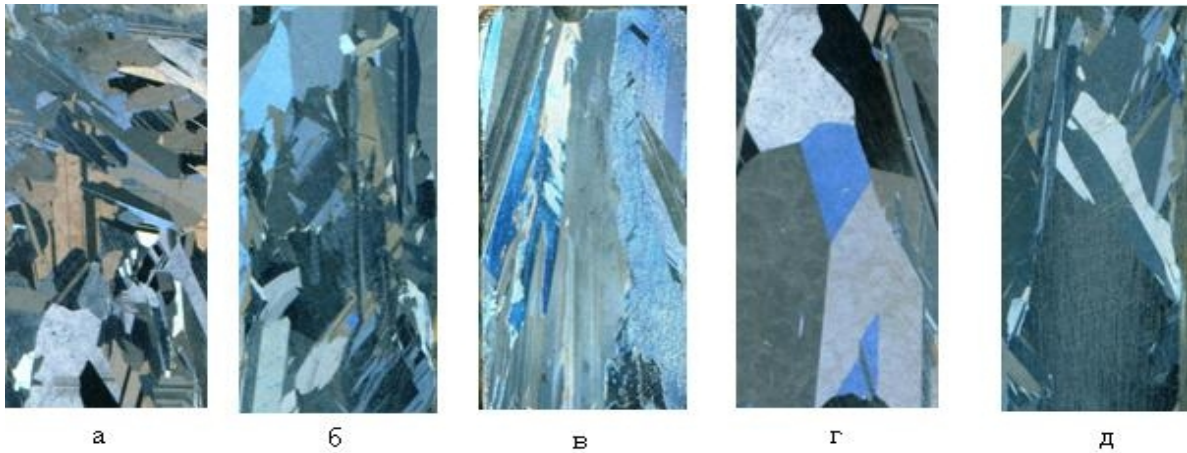
На рис. 4 показана залежність градієнта температур на границі рідкої і твердої фаз від швидкості плавки. Як видно з рисунка, зі збільшенням швидкості плавки температурний градієнт на кордоні рідкої і твердої фаз знижується.

Розрахунки показали, що при швидкостях кристалізації - 0,014 і 0,028 мм/с отримано рівномірний розподіл градієнта температур по перерізу зливка. При швидкості менше, ніж 0,014 мм/с (рис. 5, а) градієнт по перерізу нерівномірний. Як показали структурні дослідження, наведені

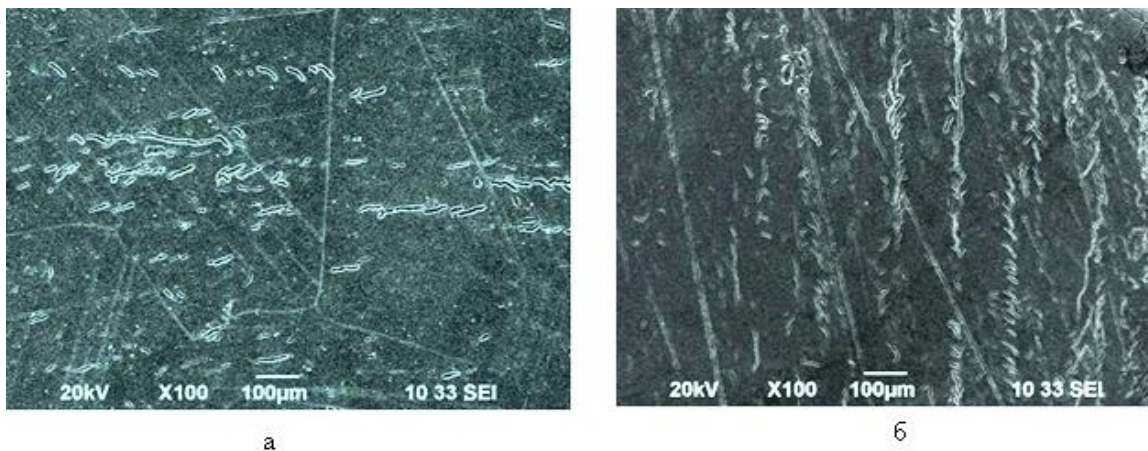


Рис. 6. Макроструктура полікристалічного кремнію до зонної перекристалізації X5.





**Рис. 7.** Макроструктури зразків кремнію після зонної перекристалізації, отримані при швидкостях плавки: а – 0,0056 мм/с; б – 0,014 мм/с; в – 0,028 мм/с; г – 0,039 мм/с; д – 0,056 мм/с.



**Рис. 8.** Мікроструктура зразків полікристалічного кремнію до і після зонної перекристалізації.

нижче, це сприяє порушенню формування стовпчастої структури – появи кристалітів, зростаючих в інших напрямках. При швидкостях вище 0,028 мм/с (5г) температурний градієнт по перетину розподілений відносно рівномірно, але значення градієнта нижче, ніж при 0,028 мм/с, що в свою чергу теж сприяє порушенню стовпчастої структури.

Як було зазначено вище за даними [4, 8], електрофізичні властивості у всьому обсязі полікристалічного кремнію, призначеного для сонячних батарей, є структурочутливими, тобто залежать від розташування кристалітів, їх розмірів та характеристик міжзеренних границь.

Були проведені металографічні дослідження зливків кремнію в початковому стані і після зонної перекристалізації.

Для виявлення макроструктури травлення проводили в 10 % киплячому розчині КОН протягом 4...6 хвилин.

Дослідження макроструктури вихідного полікристалічного матеріалу показали (рис. 6), що кристали в зливку розташовані хаотично.

У зливках, отриманих при швидкості 0,0056 мм/с, спостерігається, як і в основному матеріалі, хаотичність у розташуванні зерен. Крім того, видно відхилення від спрямованого росту кристалів по вертикальній осі зразка.

При плавці на швидкості 0,014 мм/с формується в основному стовпчаста структура.

Структура зразків після зонної перекристалізації при швидкості 0,028 мм/с (рис. 7, г) характеризується рівними колонами кристалітів великих розмірів з не скривленими границями. Їх розташування вертикальне уздовж лінії фронту кристалізації.

На зразках, які одержані на швидкостях 0,039 мм/с; і 0,056 мм/с (рис. 7, г, д), спостерігаються суцільні кристали з безперервними границями, які розташовані в різних напрямках.

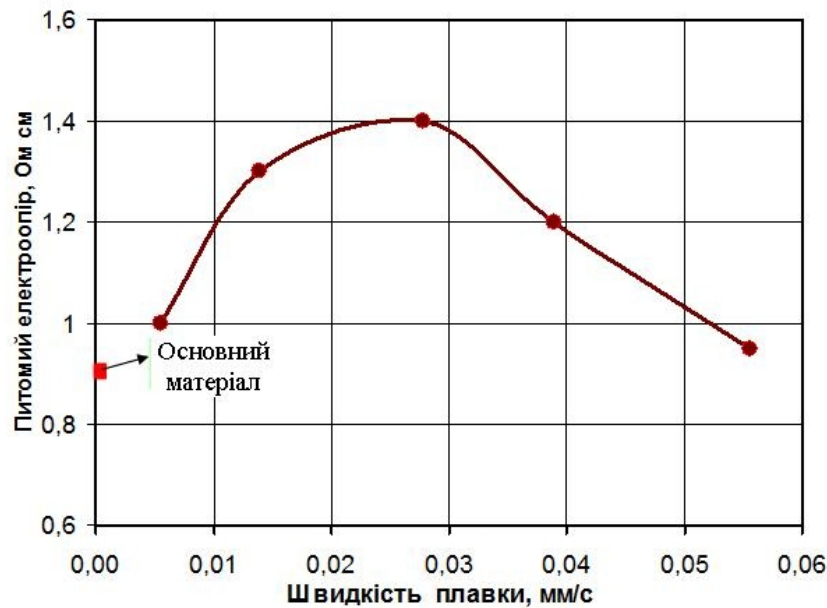
Дослідження показали, що розміри кристалітів змінюються від 0,3 до 0,8 см для всіх досліджених швидкостей перекристалізації.

Таким чином, в результаті досліджень було встановлено, що оптимальна структура зливка, яка відповідає вимогам сонячного кремнію, формується при швидкостях перекристалізації від 0,014 до 0,028 мм/с.

Макроструктура зразків полікристалічного кремнію, отриманих на різних швидкостях плавки приведена на рис. 7 (а, б, в, г, д).

На електронному растровому мікроскопі JOEL були проведені дослідження мікроструктури зразків кремнію в початковому стані і після електронно-променевої зонної плавки.

Для виявлення мікроструктури використовувалося хімічне травлення. Розчин



**Рис. 9.** Залежність питомого електроопору від швидкості плавки зразків металургійного кремнію.

складається з азотної, оцтової і плавикової кислот в співвідношенні: 5ч.  $\text{HNO}_3$  + 3ч.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  + 3 ч.  $\text{HF}$ .

Результати досліджень мікроструктури наведені на рис. 8 (а, б).

Як видно з рис. 8, а, в структурі зразка полікристалічного кремнію до переплавки міжзеренні границі є замкнуті рівні прямі лінії. Видно також ділянки зерен з ямками травлення, розташованими в основному невеликими ланцюжками, що перетинають міжзеренні границі, а в деяких місцях розташовані хаотично.

На рис. 8, б представлена мікроструктура кремнію після зонної перекристалізації. Видно рівні, прямі міжзеренні границі паралельні один одному. Ямки травлення після переплавки вибудовуються рівними ланцюжками вздовж напрямку границь, що позитивно позначається на електрофізичних характеристиках кремнію.

На рис. 9 представлено розподіл питомого електроопору по довжині зливка кремнію при різних швидкостях зонної плавки.

Як видно, найбільш високі значення питомого електроопору - 1,3 ... 1,4 Ом·см спостерігаються при швидкостях плавки від 0,014 до 0,028 мм/с.

Як зазначено вище, металографічні дослідження показали, що спрямована стовпчаста структура спостерігається в діапазоні швидкостей кристалізації від 0,014 до 0,028 мм/с, що відповідає градієнту температур на границі рідкої і твердої фаз – 50 - 52 град/мм. Цей факт, як видно з рис. 9, визначає поряд з зонною очисткою при плавці і випаровуванням домішок з поверхні зразка, найбільш високий рівень питомого електроопору.

## Висновки

1. Показано, що при електронно-променевій

безтигельній зонній плавці металургійного кремнію відбувається очищення шляхом відгону домішок і випаровування домішок з поверхні зразка у вакуумі.

2. Розроблено математичну модель і проведено обчислювальний експеримент по визначенню температурного градієнта на границі рідкої-твердої фази при різних швидкостях зонної плавки.

3. Встановлено, що спрямована кристалізація з стовпчастою структурою і прямолінійними міжзеренними границями при перекристалізації металургійного кремнію залежить від співвідношення швидкостей зонного плавлення і температурного градієнта на границі рідкої і твердої фаз і формується при температурному градієнті – 50 - 52 град/мм.

4. Найбільш високі показники питомого електроопору та рівномірність його розподілу в об'ємі зливка, спостерігаються при проведенні перекристалізації полікристалічного кремнію на швидкостях від 0,014 до 0,028 мм/с.

**Гохман О.Р.** – професор, доктор фізико-математичних наук;

**Асніс Ю.А.** – доктор технічних наук, старший науковий співробітник, завідувачий відділом;

**Пісқун Н.В.** – кандидат технічних наук, старший науковий співробітник;

**Статкевич І.І.** – науковий співробітник;

**Великоіваненко О.А.** – кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник, провідний науковий співробітник;

**Розинка Г.Ф.** – науковий співробітник;

**Міленін О.С.** – кандидат технічних наук, старший науковий співробітник;

**Бабич В.М.** – доктор фізико-математичних наук, професор Інституту фізики напівпровідників НАНУ.

- [1] А.И. Непомнящих, В.П. Еремин, Б.А. Красин и др., Материалы электронной техники (4), 16, (2002)
- [2] А.И. Непомнящих, Б.А. Красин, В.С. Романов и др., Пат. РФ № 2131843 Бюл. М17 от 20.06.99.
- [3] С.А. Гаряинов, Ю.С. Тиходеев, Физические модели полупроводниковых приборов с отрицательным сопротивлением (Радио и связь, Москва, 1997)
- [4] Е.А. Аснис, А.Б. Лесной, Н.В. Пискун, Современная электрометаллургия (3), 11 (2011).
- [5] Н.И. Казакова, Н.В. Немчинова, Б.А. Красин, Современные проблемы науки и образования, 6(3), 158 (2007).
- [6] Б.А. Красин, А.И. Непомнящих, А.С. Токарев и др., Материалы электронной техники (1), 28 (2005).
- [7] В.П. Гинкин, С.М. Ганина К.П. Чернов, Математическое моделирование физических процессов (4), 58 (2013).
- [8] С.С. Бельский, Н.В. Немчинова, Б.А. Красин, Современные наукоемкие технологии (4), 26 (2006).

O.R. Gokhman<sup>1</sup>, Yu.A. Asnis<sup>2</sup>, N.V. Piskun<sup>2</sup>, O.A. Velykoivanenko<sup>2</sup>, G.F. Rozyinka<sup>2</sup>,  
A.S. Milenin<sup>2</sup>, V.M. Babych<sup>3</sup>

## **Investigation of the Effect of the Electron-Beam Crucible Zone Melting of Metallurgical Silicon on Refining and Structure Formation of Ingots**

<sup>1</sup>South Ukrainian National Pedagogical University named after K. D. Ushynsky, 65020-Odesa, Staroprtofrankivsjska 26, Ukraine, e-mail: [alex\\_gokhman@mail.ru](mailto:alex_gokhman@mail.ru)

<sup>2</sup>Institute of Electrowelding named after Ye. O. Paton, NAN of Ukraine, 03680, м. Київ-150, KazimiraMalevicha, 11, Ukraine, e-mail: [asnis@paton.kiev.ua](mailto:asnis@paton.kiev.ua)

<sup>3</sup>Institute of Physics of Semiconductors named after V. Ye. Loshkarev, NAN of Ukraine, 03028, м. Київ-028, Nauka Prospect, 41, Ukraine, e-mail: [babich@isp.kiev.ua](mailto:babich@isp.kiev.ua)

The paper presents the results of studies obtained with the development of the technology of electron-beam crucible impregnation of metallurgical silicon. It is shown that refining of silicon from background and dopant impurities in electron-beam crucible-free zone melting occurs by zone purification during melting and as a result of evaporation of impurities from the sample surface. The mathematical model and computational experiment were performed to determine the temperature gradient at different rates of zone melting. It was found the diapason of temperature gradients, which provides the columnar structure of crystallites and the purification of the samples due the melting with the zone recrystallization procedure. The level of the resistivity of the ingots increases at the end.

І.Р. Зачек<sup>1</sup>, Р.Р. Левицький<sup>2</sup>, А.С. Вдович<sup>2</sup>

## Вплив гідростатичного тиску на релаксацію квазіодновимірного сегнетоелектрика GPI

<sup>1</sup>Національний університет "Львівська політехніка" вул. С. Бандери 12, 79013, Львів, Україна  
<sup>2</sup>Інститут фізики конденсованих систем НАН України, вул. Свенціцького, 1, Львів, 79011, Україна

Запропонована динамічна модель деформованих квазіодновимірних сегнетоелектриків з водневими зв'язками типу GPI. На основі цієї моделі в наближенні двочастинкового кластера з врахуванням короткосяжних і далекосяжних взаємодій та деформацій  $\varepsilon_i$  і  $\varepsilon_5$  в рамках методу Глаубера розраховано динамічні діелектричні проникності механічно затиснутого кристалу. Досліджено вплив гідростатичного тиску на температурні і частотні залежності компонент тензора динамічної діелектричної проникності сегнетоелектрика GPI.

**Ключові слова:** сегнетоелектрики, кластерне наближення, динамічна діелектрична проникність, гідростатичний тиск.

Стаття постуила до редакції 17.05.2017; прийнята до друку 05.06.2017.

### Вступ

До сегнетоелектриків з водневими зв'язками належить фосфіт гліцину (GPI). В парелектричній фазі кристал має моноклінну структуру (просторова група  $P2_1/a$ ). Зміни деяких відстаней між іонами в тетраедрах  $HPO_3$  та відповідні складові дипольних моментів водневих зв'язків ланцюжках породжують сумарний дипольний момент вздовж осі  $Y$ . При температурі 225 К кристал переходить у сегнетоелектричний стан (просторова група  $P2_1$ ) зі спонтанною поляризацією, перпендикулярною до ланцюжків вод-невих зв'язків.

В роботі [1] на основі запропонованої моделі деформованого кристала в наближенні двочастинкового кластера проведено розрахунок термодинамічних, п'єзоелектричних, пружних і теплових характеристик сегнетоелектрика GPI і отримано хороший кількісний опис цих характеристик, які одержано експериментально. А вплив електричних полів на ці характеристики кристала GPI досліджено в роботі [2].

Метою даної роботи є дослідження впливу гідростатичного тиску на температурні і частотні залежності компонент динамічної діелектричної проникності кристала GPI.

### I. Релаксація механічно затиснутого кристалу типу GPI

Динамічні властивості механічно затиснутого кристала GPI при прикладанні електричних полів  $E_i$  ( $i = 1,2,3$ ) і гідростатичного тиску  $p = -s_1 = -s_2 = -s_3$  будемо досліджувати на основі динамічної моделі, яка ґрунтується на ідеях стохастичної моделі Глаубера [3]. На основі методики, розвиненої в роботах [4, 5], отримуємо наступну систему рівнянь для залежних від часу функцій розподілу протонів:

$$-a \frac{d}{dt} \langle \prod_f s_{qf} \rangle = \sum_{f'} \left\langle \prod_f s_{qf} \left[ 1 - s_{qf'} \operatorname{th} \frac{1}{2} b e_{qf'}^z(t) \right] \right\rangle, \quad (2.1)$$

де  $e_{qf'}^z(t)$  – локальне поле, що діє на  $f'$ -ий протон у  $q$ -ій комірці. Щоб отримати замкнуту систему рівнянь, використаємо наближення двочастинкового кластера. В цьому наближенні локальні поля  $e_{qf'}^z(t)$  є коефіцієнтами при  $s_{qf}$  у двочастинкових  $\hat{H}_q^{(2)}$  і одностинкових  $\hat{H}_q^{(1)}$  гамільтоніанах, котрі одержані в роботах [1,2]:

$$\hat{H}_q^{(2)} = -2w \left( \frac{s_{q1} s_{q2}}{2} + \frac{s_{q3} s_{q4}}{2} \right) - \frac{y_1 s_{q1}}{b} - \frac{y_2 s_{q2}}{b} - \frac{y_3 s_{q3}}{b} - \frac{y_4 s_{q4}}{b}, \quad (2.2)$$

$$\hat{H}_{q^2}^{(1)} = -\frac{\bar{y} s_{qf}^{(1)}}{b}, \quad \hat{H}_{q^2}^{(2)} = -\frac{\bar{y} s_{qf}^{(2)}}{b},$$

$$\hat{H}_{qf}^{(1)} = -\frac{\bar{y}_f s_{qf}}{b}, \quad (2.3)$$

де використані такі позначення:

$$y_1 = b(\Delta_{13} + 2n_{11}h_1 + 2n_{12}h_2 + 2n_{13}h_3 + 2n_{14}h_4 + m_{13}^x E_1 + m_{13}^y E_2 + m_{13}^z E_3), \quad h_f = \langle s_{qf} \rangle,$$

$$y_2 = b(\Delta_{24} + 2n_{12}h_1 + 2n_{22}h_2 + 2n_{14}h_3 + 2n_{24}h_4 + -m_{24}^x E_1 - m_{24}^y E_2 + m_{24}^z E_3),$$

$$y_3 = b(\Delta_{13} + 2n_{13}h_1 + 2n_{14}h_2 + 2n_{11}h_3 + 2n_{12}h_4 + -m_{13}^x E_1 + m_{13}^y E_2 - m_{13}^z E_3),$$

$$y_4 = b(\Delta_{24} + 2n_{14}h_1 + 2n_{24}h_2 + 2n_{12}h_3 + 2n_{22}h_4 + +m_{13}^x E_1 - m_{13}^y E_2 - m_{13}^z E_3),$$

$$\bar{y}_f = -b\Delta_f + y_f, \quad b = 1/k_B T, \quad (2.4)$$

Тут  $\Delta_{13,24}$  – ефективні поля, створені сусідніми зв'язками поза границями кластера.

На основі (2.1) отримуємо такі рівняння в двочастинковому наближенні для залежних від часу унарних функцій розподілу:

$$a \frac{d}{dt} h_1 = -h_1 - P_1 h_2 + L_1, \quad a \frac{d}{dt} h_2 = P_2 h_1 - h_2 + L_2, \quad (2.4)$$

$$a \frac{d}{dt} h_3 = -h_3 - P_3 h_4 + L_3, \quad a \frac{d}{dt} h_4 = P_4 h_3 - h_4 + L_4,$$

де використані такі позначення:

$$P_f = \frac{1}{2} \left[ \text{th} \left( \frac{bw}{2} + \frac{y_f}{2} \right) - \text{th} \left( -\frac{bw}{2} + \frac{y_f}{2} \right) \right],$$

$$L_f = \frac{1}{2} \left[ \text{th} \left( \frac{bw}{2} + \frac{y_f}{2} \right) + \text{th} \left( -\frac{bw}{2} + \frac{y_f}{2} \right) \right] \quad (2.6)$$

$$w = w^0 + \sum_{i=1}^3 d_{2i} e_i + d_5 e_5.$$

Аналогічно можна отримати відповідне рівняння і в одночастинковому наближенні:

$$a \frac{d}{dt} h_f = -h_f + \text{th} \frac{\bar{y}_f}{2} \quad (2.5)$$

Обмежимося при розв'язку рівнянь (2.4) і (2.5) випадком малих відхилень від стану рівноваги. Для цього представимо  $h_f$  і ефективні поля у вигляді суми двох доданків – рівноважних значень і їх відхилень від стану рівноваги:

$$h_{1,3} = \bar{h}_{1,3} + h_{1,3t}, \quad h_{2,4} = \bar{h}_{2,4} + h_{2,4t}, \quad E_i = E_{it} e^{i\omega t}$$

$$\Delta_{13} = \tilde{\Delta}_{13} + \Delta_{13t}, \quad \Delta_{24} = \tilde{\Delta}_{24} + \Delta_{24t} \quad (2.6)$$

$$y_{1,3} = \tilde{y}_{1,3} + y_{1,3t}, \quad y_{2,4} = \tilde{y}_{2,4} + y_{2,4t}.$$

Розкладемо коефіцієнти  $P_f$  і  $L_f$  в ряд по  $\frac{y_{ft}}{2}$ , обмежуючись лінійними доданками:

$$P_f = P_f^{(0)} + \frac{y_{ft}}{2} P_f^{(1)}, \quad L_f = L_f^{(0)} + \frac{y_{ft}}{2} L_f^{(1)}, \quad (2.7)$$

де використані такі позначення:

$$P_{1,3}^{(0)} = \frac{1-a^2}{Z_{13}}, \quad L_{1,3}^{(0)} = \frac{2a \, sh \tilde{y}_{13}}{Z_{13}}, \quad P_{2,4}^{(0)} = \frac{1-a^2}{Z_{24}}, \quad L_{2,4}^{(0)} = \frac{2a \, sh \tilde{y}_{24}}{Z_{24}},$$

$$P_{1,3}^{(1)} = -\frac{4a(1-a^2)sh \tilde{y}_{13}}{Z_{13}^2}, \quad L_{1,3}^{(1)} = \frac{4a[2a + (1+a^2)ch \tilde{y}_{13}]}{Z_{13}^2},$$

$$P_{2,4}^{(1)} = -\frac{4a(1-a^2)sh \tilde{y}_{24}}{Z_{24}^2}, \quad L_{2,4}^{(1)} = \frac{4a[2a + (1+a^2)ch \tilde{y}_{24}]}{Z_{24}^2},$$

$$Z_{13} = 1 + a^2 + 2ach \tilde{y}_{13}, \quad Z_{24} = 1 + a^2 + 2ach \tilde{y}_{24},$$

$$\tilde{y}_{13} = \frac{1}{2} \ln \frac{1 + \bar{h}_{13}}{1 - \bar{h}_{13}} + bn_1^+ \bar{h}_{13} + bn_2^+ \bar{h}_{24},$$

$$\tilde{y}_{24} = bn_2^+ \bar{h}_{13} + \frac{1}{2} \ln \frac{1 + \bar{h}_{24}}{1 - \bar{h}_{24}} + bn_3^+ \bar{h}_{24},$$

Параметри впорядкування  $\bar{h}_{13}$ ,  $\bar{h}_{24}$  і деформації  $e_j$  знаходимо із наступної системи рівнянь:

$$\bar{h}_{13} = \frac{1}{D} [sh(\tilde{y}_{13} + \tilde{y}_{24}) + a^2 sh(\tilde{y}_{13} - \tilde{y}_{24}) + 2ash \tilde{y}_{13}],$$

$$\bar{h}_{24} = \frac{1}{D} [sh(\tilde{y}_{13} + \tilde{y}_{24}) - a^2 sh(\tilde{y}_{13} - \tilde{y}_{24}) + 2ash \tilde{y}_{24}],$$

$$-p = c_{i1}^{E0} e_1 + c_{i2}^{E0} e_2 + c_{i3}^{E0} e_3 + c_{i5}^{E0} e_5 - \frac{2d_i}{u} + \frac{2d_i}{uD} M_e - \frac{1}{4u} (y_{1i}^+ \bar{h}_{13}^2 + 2y_{2i}^+ \bar{h}_{13} \bar{h}_{24} + y_{3i}^+ \bar{h}_{24}^2),$$

$$0 = c_{15}^{E0} e_5 + c_{25}^{E0} e_5 + c_{35}^{E0} e_5 + c_{55}^{E0} e_{55} - \frac{2d_5}{u} + \frac{2d_5}{uD} M_e - \frac{1}{4u} (y_{15}^+ \bar{h}_{13}^2 + 2y_{25}^+ \bar{h}_{13} \bar{h}_{24} + y_{35}^+ \bar{h}_{24}^2),$$

$$0 = c_{44}^{E0} e_4 + c_{46}^{E0} e_{66} - \frac{2d_4}{u} + \frac{2d_4}{uD} M_e -$$

$$-\frac{1}{4u} (y_{14}^+ \bar{h}_{13}^2 + 2y_{24}^+ \bar{h}_{13} \bar{h}_{24} + y_{34}^+ \bar{h}_{24}^2),$$

$$0 = c_{46}^{E0} e_4 + c_{66}^{E0} e_6 - \frac{2d_6}{u} + \frac{2d_6}{uD} M_e -$$

$$-\frac{1}{4u} (y_{16}^+ \bar{h}_{13}^2 + 2y_{26}^+ \bar{h}_{13} \bar{h}_{24} + y_{36}^+ \bar{h}_{24}^2),$$

де використані позначення:

$$D = ch(\tilde{y}_{13} + \tilde{y}_{24}) + a^2 ch(\tilde{y}_{13} - \tilde{y}_{24}) + 2ach \tilde{y}_{13} + 2ach \tilde{y}_{24} + a^2 + 1,$$

$$n_i^+ = n_i^0 + \sum_{j=1}^6 y_{ij}^+ e_j, \quad a = \exp \left\{ -b(w^0 + \sum_{j=1}^6 d_j e_j) \right\}.$$

$$M_e = 2a^2 ch(\tilde{y}_{13} - \tilde{y}_{24}) + 2a^2 + 2ach \tilde{y}_{13} + 2ach \tilde{y}_{24}.$$

Підставляючи розклади (2.6) і (2.7) в рівняння (2.4) і (2.5) та виключаючи параметри  $\Delta_{13t}$ ,  $\Delta_{24t}$ , отримуємо диференціальні рівняння для залежних від часу унарних функцій розподілу дейтронів GPI. Розв'язуючи ці рівняння, отримуємо компоненти динамічної діелектричної сприйнятливості:

$$c_{11,33}^e(w) = c_{11,33}^{e0} + \lim \frac{1}{u} [m_{13}^{x,z} \frac{d(h_{1t} - h_{3t})}{dE_{1,3t}} - m_{24}^{x,z} \frac{d(h_{2t} - h_{4t})}{dE_{1,3t}}] = c_{11,33}^{e0} + \sum_{i=1}^2 \frac{c_i^{x,z}}{1 + iwt_i^{x,z}},$$

$$c_{22}^e(w) = c_{22}^{e0} + \lim \frac{1}{u} [m_{13}^y \frac{d(h_{1t} + h_{3t})}{dE_{2t}} - m_{24}^y \frac{d(h_{2t} + h_{4t})}{dE_{2t}}] = c_{22}^{e0} + \sum_{i=1}^2 \frac{c_i^y}{1 + iwt_i^y}.$$

Тут використані такі позначення:

$$c_{1,2}^{x,z} = \frac{b}{2u} \frac{t_1^{x,z} t_2^{x,z}}{t_2^{x,z} - t_1^{x,z}} \{ \pm [(m_{13}^{x,z})^2 m_1 + (m_{24}^{x,z})^2 m_2] \mathbf{m} - \mathbf{m} t_{1,2}^{x,z} [(m_{13}^{x,z})^2 m_1 m_{22}^- + (m_{24}^{x,z})^2 m_2 m_{11}^- - m_{13}^{x,z} m_{24}^{x,z} (m_1 m_{21}^- + m_2 m_{12}^-)] \},$$

$$c_{1,2}^y = \frac{b}{2u} \frac{t_1^y t_2^y}{t_2^y - t_1^y} \{ \pm [(m_{13}^y)^2 m_1 + (m_{24}^y)^2 m_2] \mathbf{m} - \mathbf{m} t_{1,2}^y [(m_{13}^y)^2 m_1 m_{22}^+ + (m_{24}^y)^2 m_2 m_{11}^+ - m_{13}^y m_{24}^y (m_1 m_{21}^+ + m_2 m_{12}^+)] \},$$

$$(t_{1,2}^{x,z})^{-1} = \frac{1}{2} [(m_{11} + m_{22}) \pm \sqrt{(m_{11}^- - m_{22}^-)^2 + 4m_{12}^- m_{21}^-}]$$

$$(t_{1,2}^y)^{-1} = \frac{1}{2} [(m_{11} + m_{22}) \pm \sqrt{(m_{11}^+ - m_{22}^+)^2 + 4m_{12}^+ m_{21}^+}]$$

$$m_{11}^\pm = \frac{1}{a} (1 - bn^\pm r_{13} K_{13}), \quad m_{22}^\pm = \frac{1}{a} (1 - bn^\pm r_{24} K_{24}),$$

$$m_{12}^\pm = \frac{1}{a} [(1 + K_{13}) P_{13}^{(0)} + bn^\pm r_{13} K_{13}],$$

$$m_{21}^\pm = \frac{1}{a} [(1 + K_{24}) P_{24}^{(0)} + bn^\pm r_{24} K_{24}],$$

$$m_1 = \frac{1}{a} K_{13} r_{13}, \quad m_2 = \frac{1}{a} K_{24} r_{24},$$

$$K_{13} = \frac{P_{13}^{(1)} \bar{h}_{13} + L_{13}^{(1)}}{2r_{13} - (P_{13}^{(1)} h_{13} + L_{13}^{(1)})}, \quad K_{24} = \frac{P_{24}^{(1)} \bar{h}_{24} + L_{24}^{(1)}}{2r_{24} - (P_{24}^{(1)} h_{24} + L_{24}^{(1)})},$$

$$r_{13} = 1 - (\bar{h}_{13})^2, \quad r_{24} = 1 - (\bar{h}_{24})^2.$$

Динамічну проникливість затиснутого кристала GPI визначаємо таким чином:

$$e_{ii}^{e'a}(w) = e_{ii}^{e0} + \sum_{i=1}^2 \frac{4pc_i^a}{1 + (wt_i^a)^2}, \quad (a = x, y, z)$$

$$e_{ii}^{n'a}(w) = \sum_{i=1}^2 \frac{4pwt_i^a c_i^a}{1 + (wt_i^a)^2}.$$

## II. Порівняння числових розрахунків з експериментальними даними

Для кількісної оцінки температурних і частотних залежностей відповідних фізичних характеристик кристала GPI, отриманих у рамках запропонованої теорії, необхідно задати значення таких параметрів:

- параметрів двочастинкового кластера  $w^0$ ;
  - параметрів далекоюсяжної взаємодії  $n_1^\pm, n_2^\pm, n_3^\pm$ ;
  - ефективних дипольних моментів  $m_{13,24}^a$ ;
  - деформаційних потенціалів  $\delta_i, \gamma_{ji}^\pm$ ;
  - "затравних" діелектричних сприйнятливостей  $c_{ii}^{e0}$ ;
  - "затравних" коефіцієнтів п'єзоелектричної напруги  $e_{2i}^0, e_{25}^0$ ;
  - "затравних" пружних сталих  $c_{ii}^{E0}, c_{i5}^{E0}, c_{jj}^{E0}, c_{46}^{E0}$ ;
  - параметра  $a$ , що визначає часову шкалу релаксаційних процесів.
- Значення наведених параметрів теорії ми визначили при вивченні статичних властивостей GPI [1]. Для кристалу роботи [6], в якому температура фазового переходу  $T_c = 225K$   $w^0/k_B = 820K$ ;
- $$\tilde{n}_1^{0+} = \tilde{n}_2^{0+} = \tilde{n}_3^{0+} = 2,643K,$$
- $$\tilde{n}_1^{0-} = \tilde{n}_2^{0-} = \tilde{n}_3^{0-} = 0,2K, \quad \tilde{n}_i^{0\pm} = n_i^{0\pm}/k_B;$$
- $$\tilde{d}_1 = 500K, \tilde{d}_2 = 600K, \tilde{d}_3 = 500K, \tilde{d}_4 = 150K,$$
- $$\tilde{d}_5 = 100K, \tilde{d}_6 = 150K, \tilde{d}_l = d_l/k_B;$$
- $$\tilde{\gamma}_{i1}^+ = 87,9K; \tilde{\gamma}_{i2}^+ = 237,0K; \tilde{\gamma}_{i3}^+ = 103,8K; \tilde{\gamma}_{i4}^+ = 149K;$$
- $$\tilde{\gamma}_{i5}^+ = 21,3K; \tilde{\gamma}_{i6}^+ = 143,8K; \tilde{\gamma}_{il}^+ = \gamma_{il}^+/k_B.$$

Ефективні дипольні моменти в парафазі дорівнюють  $\mathbf{m}_{13} = (0,5; 4,02; 4,3) \cdot 10^{-18}$  од. CGSE · см,  $\mathbf{m}_{24} = (2,5; 3,0; 2,2) \cdot 10^{-18}$  од. CGSE · см. В сегнетоелектричній фазі  $m_{13}^y = 3,82 \cdot 10^{-18}$  од. CGSE · см.

Для кристала роботи [7]  $T_c = 223K$  параметри  $w^0, n_1^\pm, n_2^\pm, n_3^\pm, \delta_i, \gamma_{ji}^\pm, m_{13,24}^a$  слід перемножити на коефіцієнт 0.994.

Параметр  $a$  визначаємо з умови, щоб теоретично розраховані криві частотних залежностей  $e_{22}(w)$  узгоджувались з кривими, які отримано експериментально. При цьому передбачалось, що параметр  $a$  незначно змінюється з температурою:

$$a = [1,6 - 0,0011(\Delta T)] \cdot 10^{-14} c^{-1}, \quad \Delta T = T - T_c.$$

Об'єм примітивної комірки GPI взято рівним  $u_2 = 0,601 \cdot 10^{-21} \text{ см}^3$ .

"Затравні"

$$e_{21}^0 = e_{22}^0 = e_{23}^0 = e_{25}^0 = 0 \text{ од. CGSE} / \text{см}^2,$$

$$c_{11}^{e0} = 0,1; \quad c_{22}^{e0} = 0,403; \quad c_{33}^{e0} = 0,5;$$

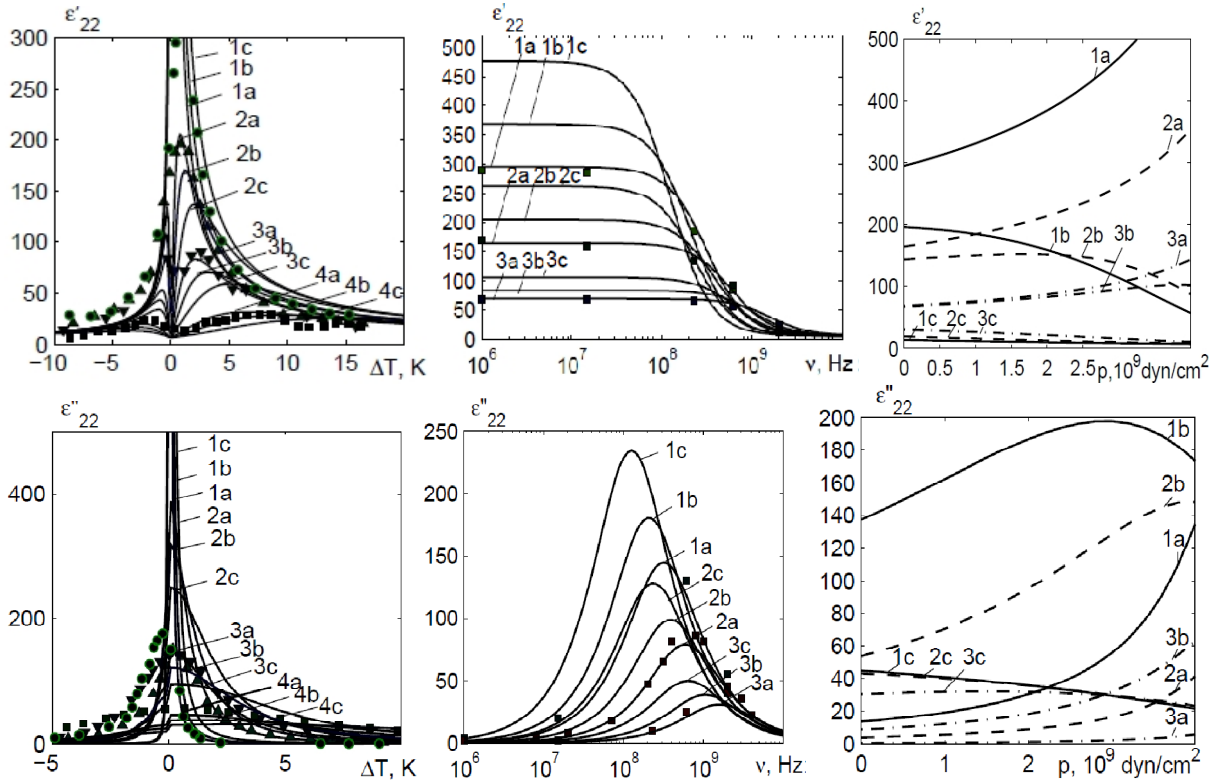
$$c_{11}^{0E} = 26,91 \cdot 10^{10} \text{ дин} / \text{см}^2, \quad c_{12}^{0E} = 14,5 \cdot 10^{10} \text{ дин} / \text{см}^2,$$

$$c_{13}^{0E} = 11,64 \cdot 10^{10} \text{ дин} / \text{см}^2, \quad c_{23}^{0E} = 20,38 \cdot 10^{10} \text{ дин} / \text{см}^2$$

$$c_{33}^{0E} = 624,41 \cdot 10^{10} \text{ дин} / \text{см}^2, \quad c_{15}^{0E} = 3,91 \cdot 10^{10} \text{ дин} / \text{см}^2$$

$$c_{25}^{0E} = 5,64 \cdot 10^{10} \text{ дин} / \text{см}^2, \quad c_{35}^{0E} = -2,84 \cdot 10^{10} \text{ дин} / \text{см}^2,$$

$$c_{55}^{0E} = 8,54 \cdot 10^{10} \text{ дин} / \text{см}^2, \quad c_{44}^{0E} = 15,31 \cdot 10^{10} \text{ дин} / \text{см}^2,$$



**Рис. 1.** Залежності від  $\Delta T$  дійсної  $\epsilon'_{22}$  і уявної  $\epsilon''_{22}$  частин діелектричної проникності GPI при різних частотах  $\nu$  (ГГц): 0,015 – 1, ● [7]; 0,23 – 2, ▲ [7]; 0,61 – 3, ▼ [7]; 2,0 – 4, ■ [7] і при різних значеннях гідростатичного тиску  $p$  ( $10^9$  дин/см<sup>2</sup>): 0 - а; 1,7 - б; 3 - с; частотні залежності  $\epsilon'_{22}$  і  $\epsilon''_{22}$  при різних  $\Delta T$  (К): 1,0 – 1; 2,0 – 2, ; 5,0 – 3; ■ [17] і при різних значеннях гідростатичного тиску  $p$  ( $10^9$  дин/см<sup>2</sup>): 0 - а; 1,7 - б; 3 – с; баричні залежності  $\epsilon'_{22}$  і  $\epsilon''_{22}$  при різних  $\Delta T$  (К): 1,0 – 1; 2,0 – 2, ; 5,0 – 3 і при різних значеннях частоти  $\nu$  (ГГц): 0,015 – а; 0,23 – б; 2,0 – с.

$$c_{46}^{E0} = -1,1 \cdot 10^{10} \text{ дин/см}^2, c_{66}^{E0} = 11,88 \cdot 10^{10} \text{ дин/см}^2.$$

$$c_{22}^{E0} = (65 - 0,04\Delta T) \cdot 10^{10} \text{ дин/см}^2$$

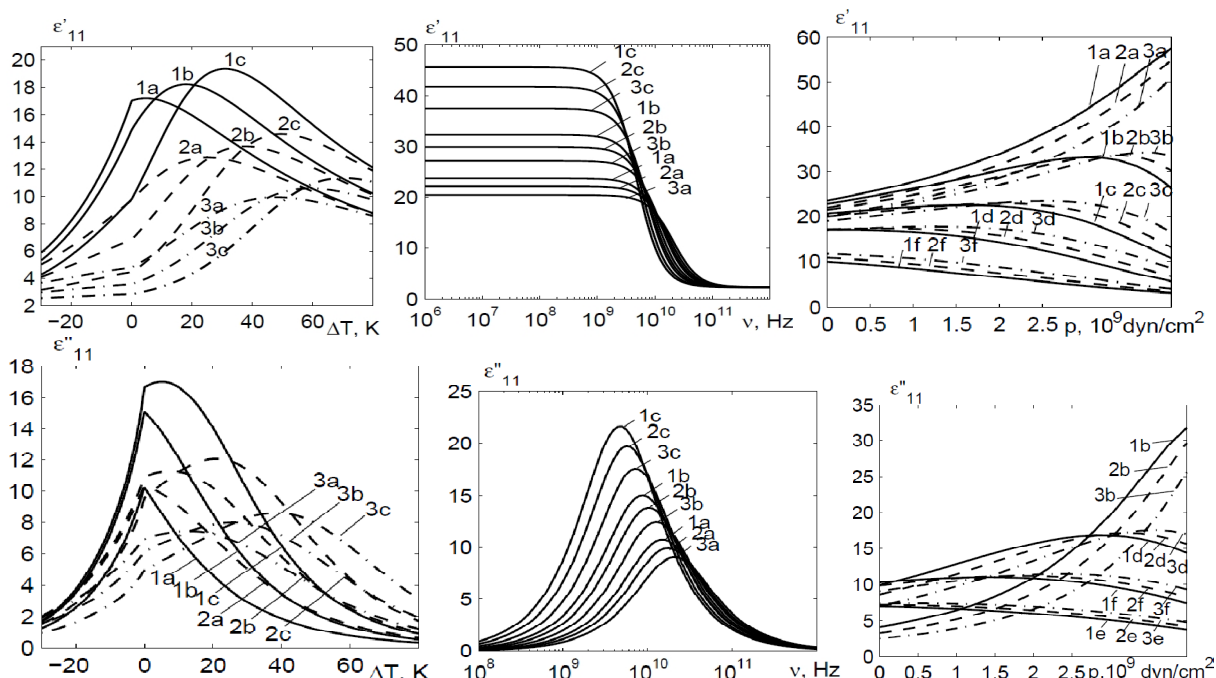
На рис. 1 наведені залежності від  $\Delta T$  дійсної  $\epsilon'_{22}(n, T)$  і уявної  $\epsilon''_{22}(n, T)$  частин динамічної діелектричної проникності при різних частотах кристала GPI і при різних значеннях гідростатичного тиску, а також дані експериментів роботи [7], частотні залежності  $\epsilon'_{22}$  і  $\epsilon''_{22}$  при різних  $\Delta T$  і при різних значеннях гідростатичного тиску та баричні залежності  $\epsilon'_{22}$  і  $\epsilon''_{22}$  при різних  $\Delta T$  і при різних значеннях частоти.

При збільшенні величини гідростатичного тиску макимальні значення дійсної  $\epsilon'_{22}$  і уявної  $\epsilon''_{22}$  частин діелектричної проникності GPI зменшуються і зміщуються в бік нижчих температур. При частотах менших частоти релаксації ( $n_p \approx 8 \cdot 10^7$  Гц) збільшення гідростатичного тиску, прикладеного до кристала, приводить до зростання дійсної  $\epsilon'_{22}$  і уявної  $\epsilon''_{22}$  частин діелектричної проникності GPI при різних  $\Delta T$  і тим сильніше, чим менше значення  $\Delta T$ . При частотах більших за  $n_p$  при зростанні гідроста-

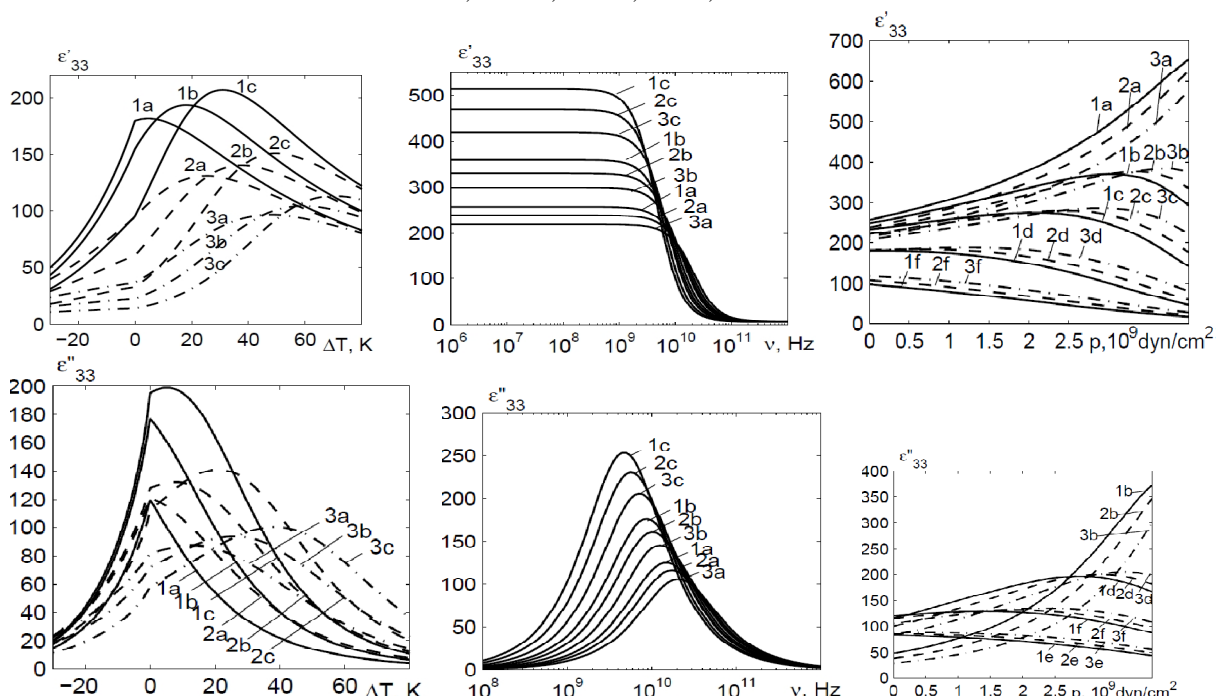
тичного тиску максимуми  $\epsilon'_{22}$  і  $\epsilon''_{22}$  зменшуються при збільшенні  $\Delta T$  і зміщуються в бік більших  $\Delta T$ , а потім значення  $\epsilon'_{22}(p)$  і  $\epsilon''_{22}(p)$  стають більшими за  $\epsilon'_{22}(0)$  і  $\epsilon''_{22}(0)$ .

На рис. 2 наведені залежності від  $\Delta T$  дійсної  $\epsilon'_{11}(n, T)$  і уявної  $\epsilon''_{11}(n, T)$  частин динамічної діелектричної проникності кристала GPI при різних частотах і при різних значеннях гідростатичного тиску, частотні залежності  $\epsilon'_{11}$  і  $\epsilon''_{11}$  при різних  $\Delta T$  і при різних значеннях гідростатичного тиску та баричні залежності  $\epsilon'_{11}$  і  $\epsilon''_{11}$  при різних  $\Delta T$  і при різних значеннях значеннях частоти. Аналогічні залежності дійсної  $\epsilon'_{33}$  і уявної  $\epsilon''_{33}$  частин діелектричної проникності GPI зображені на рис. 3.

Характер залежності дійсної  $\epsilon'_{33}$  і уявної  $\epsilon''_{33}$  частин діелектричної проникності GPI від гідростатичного тиску є аналогічним до закономірностей впливу цього тиску на  $\epsilon'_{11}$  і уявної  $\epsilon''_{11}$ , тільки числові значення  $\epsilon_{33}^*(n, T)$  в  $\approx 10$  разів більші, ніж  $\epsilon_{11}^*(n, T)$ . Поведінка дійсної  $\epsilon'_{11}$  і уявної  $\epsilon''_{11}$  частин діелектричної проникності GPI при прикладанні гідростатичного тиску залежить відхилення від температури фазового переходу  $\Delta T$  і частоти  $n$



**Рис. 2.** Залежності від  $\Delta T$  дійсної  $\epsilon'_{11}$  і уявної  $\epsilon''_{11}$  частин діелектричної проникності GPI при різних частотах  $\nu$  (ГГц): 10.0 – 1; 20.0 – 2; 40.0 – 3 і при різних значеннях гідростатичного тиску  $p$  ( $10^9$  дин/см<sup>2</sup>): 0 – а; 1.7 – б; 3 – с; частотні залежності  $\epsilon'_{11}$  і  $\epsilon''_{11}$  при різних  $\Delta T$  (К): 1.0 – 1; 5.0 – 2; 10.0 – 3 і при різних значеннях гідростатичного тиску  $p$ , ( $10^9$  дин/см<sup>2</sup>): 0 – а; 1.7 – б; 3 – с; баричні залежності  $\epsilon'_{11}$  і  $\epsilon''_{11}$  при різних  $\Delta T$  (К): 1.0 – 1; 5.0 – 2; 10.0 – 3 і при різних значеннях частоти  $\nu$  (ГГц): 1.0 – а; 3.0 – б; 6.0 – с, 10 – д; 20 – ф; 40 – е.



**Рис. 3.** Залежності від  $\Delta T$  дійсної  $\epsilon'_{33}$  і уявної  $\epsilon''_{33}$  частин діелектричної проникності GPI при різних частотах  $\nu$  (ГГц): 10.0 – 1; 20.0 – 2; 40.0 – 3 і при різних значеннях гідростатичного тиску  $p$  ( $10^9$  дин/см<sup>2</sup>): 0 – а; 1.7 – б; 3 – с; частотні залежності  $\epsilon'_{33}$  і  $\epsilon''_{33}$  при різних  $\Delta T$  (К): 1.0 – 1; 5.0 – 2; 10.0 – 3 і при різних значеннях гідростатичного тиску  $p$ , ( $10^9$  дин/см<sup>2</sup>): 0 – а; 1.7 – б; 3 – с; баричні залежності  $\epsilon'_{33}$  і  $\epsilon''_{33}$  при різних  $\Delta T$  (К): 1.0 – 1; 5.0 – 2; 10.0 – 3 і при різних значеннях частоти  $\nu$  (ГГц): 1.0 – а; 3.0 – б; 6.0 – с, 10 – д; 20 – ф; 40 – е.



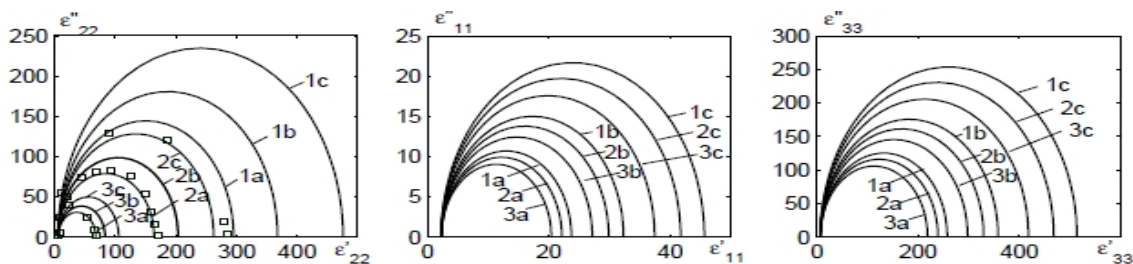


Рис.4. Криві Коул - Коула при різних  $\Delta T$  (К):- 1.0 - 1,  $\square$  [7]; 2.0 -- 2,  $\square$  [7]; 5.0 – 3,  $\square$  [7] і при різних значеннях гідростатичного тиску  $p$ , ( $10^9 \text{ dyn/cm}^2$ ): 0 - а; 1.7 - б; 3 - с.

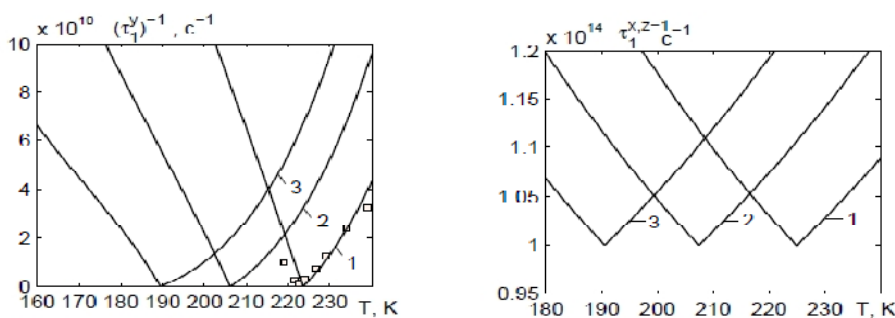


Рис. 5. Температурні залежності обернених часів релаксації  $(t_1^y)^{-1}$  і  $(t_1^{x,z})^{-1}$  при різних значеннях гідроста-тичного тиску  $p$ , ( $10^9 \text{ dyn/cm}^2$ ): 0 - 1; 1.7 - 2; 3.0 - 3.

зовнішнього електричного поля. При малих значеннях  $\Delta T$  і дорелакційних частотах збільшення тиску приводить до значного нелінійного зростання проникностей  $\epsilon'_{11}$  і  $\epsilon''_{11}$ , причому збільшення  $\Delta T$  приводить до зменшення проникностей. В області релаксаційних частот при збільшенні тиску проникності спочатку зростають, а потім зменшуються, а максимум проникностей при збільшенні частот зсувається в область менших тисків. При частотах більших за релаксаційні частоти збільшення тиску зумовлює зменшення проникностей  $\epsilon'_{11}$  і  $\epsilon''_{11}$  і збільшення  $\Delta T$  приводить до збільшення проникностей.

На рис.4 наведені криві Коул - Коула при різних  $\Delta T$  і при різних значеннях гідростатичного тиску. Для всіх випадків радіуси півкіл Коул - Коула зменшуються при збільшенні тиску і  $\Delta T$ .

Температурні залежності обернених часів релаксації  $(t_1^y)^{-1}$  і  $(t_1^{x,z})^{-1}$  при різних значеннях гідростатичного тиску зображені на рис.5. Мінімальні значення цих величин з ростом гідростатичного тиску зміщуються в бік нижчих температур, числові значення  $(t_1^y)^{-1}$  з тиском зменшуються, а  $(t_1^{x,z})^{-1}$  не змінюються.

## Висновки

В даній роботі в рамках модифікованої моделі протонного впорядкування квазіодновимірних сегнетоелектриків з водневими зв'язками типу GPI з врахування в сегнетоелектричній фазі п'єзоелектричного зв'язку з деформаціями  $e_i$ ,  $e_j$  в наближенні двочастинкового кластера вивчено вплив гідростатичного тиску на температурні і частотні залежності компонент динамічної діелектричної проникності сегнетоелектрика GPI. Встановлено, що гідростатичний тиск збільшує час релаксації  $t_1^y$ , внаслідок чого частотна залежність діелектричної проникності зсувається до нижчих частот.

**Зачек І.Р.** - доктор фізико-математичних наук, професор кафедри фізики;  
**Левицький Р.Р.** - доктор фізико-математичних наук, професор, провідний науковий співробітник;  
**Вдович А.С.** - кандидат фізико-математичних наук, науковий співробітник.

- [1] I.R. Zachek, Ya. Shchur, R.R. Levitskii, A.S. Vdovych, Physica B 520, 164 (2017).
- [2] I.R. Zachek, R.R. Levitskii, A.S. Vdovych, I.V. Stasyuk, Conden. Matt. Phys. 20(2), 23706 (2017).
- [3] J. Glauber, J. Math. Phys.4(2), 294 (1963).
- [4] Р.Р. Левицький, І.Р. Зачек, А.С. Вдович, ФХТТ 10(2), 377 (2009).
- [5] R.R. Levitskii, I.R. Zachek, A.S. Vdovych, Conden. Matt. Phys. 15(3), 33705(2012).
- [6] S. Dacko, Z. Czapla, J. Baran, M. Drozd, Phys.Lett. A 223, 217 (1996).
- [7] R. Tchukvinskyi, Z. Czapla, R. Sobiestianskas, A. Brilingas, J. Grigas, J. Baran, Acta Phys. Polonica A 92, 1191 (1997).

I.R. Zachek<sup>1</sup>, R.R. Levitskii<sup>2</sup>, A.S. Vdovych<sup>2</sup>

## Hydrostatic Pressure Effect on Relaxation of Quasi-One-Dimensional GPI Ferroelectric

<sup>1</sup>*Lviv Polytechnic National University 12 Bandery Street, 79013, Lviv, Ukraine*

<sup>2</sup>*Institute for Condensed Matter Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine  
1 Svientsitskii Street, 79011, Lviv, Ukraine*

Dynamic model of deformed quasi-one-dimensional ferroelectrics with hydrogen bonds is proposed. On the basis of this model within the two-particle cluster approximation with taking into account short-range and long-range interactions and strains  $\varepsilon_i$  and  $\varepsilon_5$  in the frames of Glauber method a dynamic dielectric permittivity of mechanically clamped crystal is calculated. Hydrostatic pressure effect on temperature and frequency dependences of the components of dynamic dielectric permittivity tensor of GPI ferroelectric is investigated.

**Key words:** ferroelectrics, cluster approximation, dynamic dielectric permittivity, hydrostatic pressure.

А.В. Павлюк

## Динаміка тришарової циліндричної оболонки еліптичного перерізу з поздовжньо-поперечним ребристим дискретним наповнювачем

*Інститут механіки Національної академії наук України ім. С.П. Тимошенка, вул. Нестерова 3, 03057, Київ, Україна, [aniutapavliuk@gmail.com](mailto:aniutapavliuk@gmail.com)*

В роботі розглядаються рівняння неосесиметричних коливань дискретно підкріплених тришарових циліндричних оболонок еліптичного перерізу. При аналізі елементів пружної структури використовується уточнююча модель теорії оболонок і стержнів типу Тимошенка. Досліджено задачу динамічної поведінки тришарової поздовжньо-поперечної підкріпленої циліндричної оболонки еліптичного перерізу при розподіленому нестационарному навантаженні.

**Ключові слова:** тришарова циліндрична оболонка, еліптичний переріз, теорія типу Тимошенка, вимушені коливання, чисельний розв'язок.

*Стаття поступила до редакції 07.05.2017; прийнята до друку 05.06.2017.*

### Вступ

Оцінка напружено-деформованого стану тришарових циліндричних оболонок з дискретним ребристим наповнювачем є досить складною задачею, розв'язання якої вимагає розвитку певних теоретичних моделей шаруватих пластин і оболонок. Реалізація цих моделей викликає необхідність вдосконалення і розробки ефективних чисельних методів розрахунку зазначених елементів конструкцій. Складність побудови механічних моделей багатшарових оболонок і застосування принципово різних кінематичних і статичних гіпотез призводить до значної різноманітності розрахункових схем і рівнянь [1 – 22]. Відомо, що при побудові варіантів багатшарових оболонок існує два основних підходи побудови математичних моделей, які засновані на використанні єдиних гіпотез до всього пакету [3, 5, 7 – 11, 14 – 22] і гіпотез, які враховують кінематичні і статичні особливості кожного шару [1, 6]. Відповідно до термінології, запропонованої в [3, 6], моделі і теорії другого підходу отримали назву «дискретно-структурних» при розгляді тришарових оболонок з ребристим наповнювачем також справедливі зазначені підходи – конструктивно-ортотропна модель тришарових оболонок і модель з урахуванням дискретного розташування елементів заповнювача. В рамках другого підходу розглянуті осесиметричні і

неосесиметричні коливання тришарових оболонок з ребристим наповнювачем при нестационарних навантаженнях [11, 12].

### І. Постановка проблеми

Розглядається тришарова циліндрична оболонка еліптичного перерізу з дискретним поздовжньо-поперечним ребристим заповнювачем при дії внутрішнього розподіленого нестационарного навантаження. Неоднорідна тришарова пружна структура являє собою дві циліндричні оболонки еліптичного перерізу (внутрішня і зовнішня обшивки), які жорстко з'єднані між собою системою поздовжніх та поперечних дискретних ребер. Схематичне уявлення вихідної конструкції представлено на рис. 1.

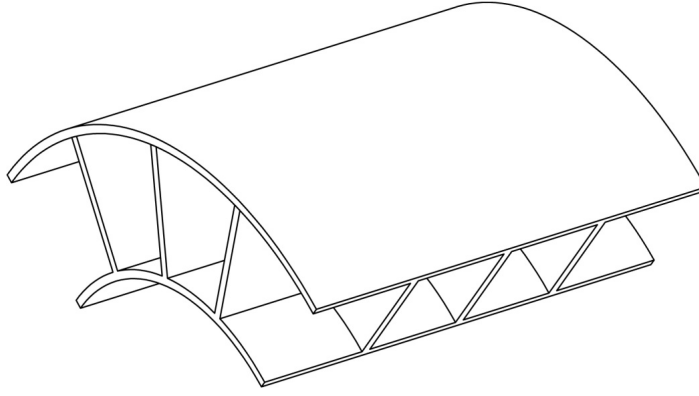
Коефіцієнти першої квадратичної форми і кривизни координатної поверхні вихідних оболонок приймаємо наступним чином

$$A_1 = 1, k_2 = 0, \quad (1)$$

$$A_2 = (a_k^2 \cos^2 a_2 + b_k^2 \sin^2 a_2)^{1/2},$$

$$k_2 = a_k b_k (a_k^2 \cos^2 a_2 + b_k^2 \sin^2 a_2)^{-3/2}, k=1,2;$$

де  $a_k$  і  $b_k$  – півосі еліпса, який характеризує поперечний переріз відповідної циліндричної оболонки.



**Рис. 1.** Схематичне представлення тришарової циліндричної оболонки еліптичного перерізу з дискретним поздовжньо-поперечним ребристим наповнювачем.

Прийнято, що деформований стан внутрішньої і зовнішньої обшивок (відповідно індекси 1 і 2) може бути визначено узагальненими векторами переміщень відповідних серединних поверхонь  $\bar{U}_1 = (u_1^1, u_2^1, u_3^1, j_1^1, j_2^1)^T$  і  $\bar{U}_2 = (u_1^2, u_2^2, u_3^2, j_1^2, j_2^2)^T$ . При розгляді елементів дискретного наповнювача покладається, що деформований стан ребра, що направлене вздовж осі  $a_1$  визначається вектором переміщення лінії центру ваги поперечного перерізу  $i$ -го ребра  $\bar{U}_i = (u_{1i}, u_{2i}, u_{3i}, j_{1i}, j_{2i})$ , а деформований стан поперечного  $j$ -го ребра, що направлене вздовж осі  $a_2$  може бути визначено узагальненим вектором переміщень  $\bar{U}_j = (u_{1j}, u_{2j}, u_{3j}, j_{1j}, j_{2j})^T$  [2,11].

Для виведення рівнянь коливань тришарової пружною структури з дискретним наповнювачем використовується варіаційний принцип стаціонарності Гамільтона – Остроградського [2]. Після стандартних перетворень в варіаційному рівнянні, з врахуванням виразів для потенціальної і кінетичної енергій для обшивок і ребер згідно [2,11], отримуємо дві групи рівнянь. Рівняння коливань тришарової циліндричної оболонки еліптичного перерізу з врахуванням дискретності поздовжньо-поперечного заповнювача записуються у вигляді:

- для внутрішньої і зовнішньої обшивок:

$$\begin{aligned} \frac{\partial T_{11}^k}{\partial s_1} + \frac{\partial S^k}{\partial s_2} &= r_k h_k \frac{\partial^2 u_1^k}{\partial t^2}; \\ \frac{\partial S^k}{\partial s_1} + \frac{\partial T_{22}^k}{\partial s_2} + k_2 T_{23}^k &= r_k h_k \frac{\partial^2 u_2^k}{\partial t^2}; \\ \frac{\partial T_{13}^k}{\partial s_1} + \frac{\partial T_{23}^k}{\partial s_2} - k_2 T_{22}^k + P_3^k(s_1, s_2, t) &= r_k h_k \frac{\partial^2 u_3^k}{\partial t^2}; \\ \frac{\partial M_{11}^k}{\partial s_1} + \frac{\partial H^k}{\partial s_2} - T_{13}^k &= r_k \frac{h_k^3}{12} \frac{\partial^2 j_1^k}{\partial t^2}; \\ \frac{\partial H^k}{\partial s_1} + \frac{\partial M_{22}^k}{\partial s_2} - T_{23}^k &= r_k \frac{h_k^3}{12} \frac{\partial^2 j_2^k}{\partial t^2}; \end{aligned} \quad (2)$$

- для  $i$ -го поздовжнього ребра:

$$\begin{aligned} [S]_i + \frac{\partial T_{11i}}{\partial s_1} &= r_i F_i \frac{\partial^2 u_{1i}}{\partial t^2}; \\ [T_{22}]_i + \frac{\partial T_{12i}}{\partial s_1} &= r_i F_i \frac{\partial^2 u_{2i}}{\partial t^2}; \\ [T_{23}]_i + \frac{\partial T_{13i}}{\partial s_1} &= r_i F_i \frac{\partial^2 u_{3i}}{\partial t^2}; \\ [H]_i + \frac{\partial M_{11i}}{\partial s_1} - T_{13i} &= r_i I_{i1} \frac{\partial^2 j_{1i}}{\partial t^2}; \\ [M_{22}]_i + \frac{\partial M_{12i}}{\partial s_1} &= r_i I_{kri} \frac{\partial^2 j_{2i}}{\partial t^2}; \quad i = \overline{1, I}. \end{aligned} \quad (3)$$

У співвідношеннях (3) величини типу  $[S]_i, [T_{22}]_i, [T_{23}]_i, [H]_i, [M_{22}]_i$  відповідають сумарним значенням зусиль-моментів зовнішньої і внутрішньої обшивок, які діють на  $i$ -й дискретний елемент заповнювача.

для  $j$ -го поперечного ребра

$$\begin{aligned} \frac{\partial T_{21j}}{\partial s_2} + [T_{11}]_j &= r_j F_j \left( \frac{\partial^2 u_1}{\partial t^2} \pm h_{cj} \frac{\partial^2 j_1}{\partial t^2} \right), \quad (4) \\ \frac{\partial T_{22j}}{\partial s_2} + k_{2j} T_{23j} + [S]_j &= r_j F_j \left( \frac{\partial^2 u_2}{\partial t^2} \pm h_{cj} \frac{\partial^2 j_2}{\partial t^2} \right), \\ \frac{\partial T_{23j}}{\partial s_2} - k_{2j} T_{22j} + [T_{13}]_j &= r_j F_j \frac{\partial^2 u_3}{\partial t^2}, \\ \frac{\partial M_{21j}}{\partial s_2} \pm h_{cj} \frac{\partial T_{21j}}{\partial s_2} + [M_{11}]_j &= r_j F_j \left( \pm h_{cj} \frac{\partial^2 u_1}{\partial t^2} + \left( h_{cj}^2 + \frac{I_{crj}}{F_j} \right) \frac{\partial^2 j_1}{\partial t^2} \right) \\ \frac{\partial M_{22j}}{\partial s_2} - T_{23j} \pm h_{cj} &\left( \frac{\partial T_{22j}}{\partial s_2} + k_{2j} T_{23j} \right) + [H]_j = \\ &= r_j F_j \left( \pm h_{cj} \frac{\partial^2 u_2}{\partial t^2} + \left( h_{cj}^2 + \frac{I_{2j}}{F_j} \right) \frac{\partial^2 j_2}{\partial t^2} \right) \end{aligned}$$

В рівняннях коливань дискретно підкріплюючих ребер (4) позначення типу  $[S]_j$  відповідають сумарній дії величин зусиль – моментів гладкої циліндричної оболонки еліптичного перерізу на  $j$ -те

підкріплююче ребро.

У рівняннях (2) – (4)  $u_1, u_2, u_3, j_1, j_2$  – компоненти узагальненого вектора переміщень серединної поверхні оболонки;  $r, r_i, r_j$  – щільності матеріалу оболонки  $i$ -го,  $j$ -го ребер відповідно;  $h$  – товщина оболонки;  $h_{ci} = 0,5(h + h_i)$ ;  $h_i$  – висота поперечного перерізу  $i$ -го ребра;  $h_{cj} = 0,5(h + h_j)$ ;  $h_j$  – висота поперечного перерізу  $j$ -го ребра. Величини  $[f]_i = f^+ - f^-$ , де  $f^\pm$  – значення функцій праворуч і ліворуч на  $i$ -й лінії розриву (лінія проектування центру ваги  $i$ -го ребра на серединну поверхню циліндричної оболонки). Відповідно визначаються величини  $[f]_j = f^+ - f^-$ .

Величини зусиль-моментів в рівняннях коливань для оболонки (2) пов'язані з відповідними величинами деформацій наступними співвідношеннями

$$T_{11} = B_{11}(e_{11} + n_2 e_{22}), \quad T_{22} = B_{22}(e_{22} + n_1 e_{11}), \quad (5)$$

$$T_{13} = B_{13} e_{13}, \quad T_{23} = B_{23} e_{23}, \quad S = B_{12} e_{12},$$

$$M_{11} = D_{11}(k_{11} + n_2 k_{22}),$$

$$M_{22} = D_{22}(k_{22} + n_1 k_{11}), \quad H = D_{12} k_{12},$$

$$e_{11} = \frac{\partial u_1}{\partial s_1}, \quad e_{22} = \frac{\partial u_2}{\partial s_2} + k_2 u_3,$$

$$e_{12} = \frac{\partial u_1}{\partial s_2} + \frac{\partial u_2}{\partial s_1}, \quad e_{13} = f_1 + \frac{\partial u_3}{\partial s_1},$$

$$e_{23} = f_2 + \frac{\partial u_3}{\partial s_2} - k_2 u_2,$$

$$k_{11} = \frac{\partial j_1}{\partial s_1}, \quad k_{22} = \frac{\partial j_2}{\partial s_2}, \quad k_{12} = \frac{\partial j_1}{\partial s_2} + \frac{\partial j_2}{\partial s_1}$$

У співвідношеннях (5) введено такі позначення:

$$B_{11} = \frac{E_1 h}{1 - n_1 n_2}, \quad B_{22} = \frac{E_2 h}{1 - n_1 n_2},$$

$$B_{12} = G_{12} h, \quad B_{13} = G_{13} h, \quad B_{23} = G_{23} h,$$

$$D_{11} = \frac{E_1 h^3}{12(1 - n_1 n_2)}, \quad D_{22} = \frac{E_2 h^3}{12(1 - n_1 n_2)}, \quad D_{12} = G_{12} \frac{h^3}{12},$$

де  $E_1, E_2, G_{12}, G_{13}, G_{23}, n_1, n_2$  – фізико-механічні параметри ортотропного матеріалу оболонки.

Величини зусиль-моментів в рівняннях коливань для  $i$ -го ребра (3) пов'язані з відповідними величинами деформацій згідно співвідношень

$$T_{11i} = E_i F_i e_{11i}, \quad T_{12i} = G_i F_i e_{12i}, \quad T_{13i} = G_i F_i e_{13i}, \quad (6)$$

$$M_{11i} = E_i I_{1i} k_{11i}, \quad M_{12i} = G_i I_{1i} k_{12i},$$

$$e_{11i} = \frac{\partial u_1}{\partial s_1} \pm h_{ci} \frac{\partial j_1}{\partial s_1}, \quad e_{22i} = \frac{\partial u_2}{\partial s_2} \pm h_{ci} \frac{\partial j_2}{\partial s_1},$$

$$e_{13} = j_1 + \frac{\partial u_3}{\partial s_1}, \quad k_{11i} = \frac{\partial j_1}{\partial s_1}, \quad k_{11i} = \frac{\partial j_2}{\partial s_1}.$$

У співвідношеннях (6)  $E_i, G_i$  – фізико-механічні параметри матеріалу ребра;  $F_i, I_{1i}, I_{12i}$  – геометричні параметри поперечного перерізу  $i$ -го ребра.

Величини зусиль-моментів в рівняннях коливань для  $j$ -го ребра (4) пов'язані з відповідними величинами деформацій згідно співвідношень

$$T_{11j} = E_j F_j e_{11j}, \quad T_{12j} = G_j F_j e_{12j}, \quad T_{13j} = G_j F_j e_{13j}, \quad (7)$$

$$M_{11j} = E_j I_{1j} k_{11j}, \quad M_{12j} = G_j I_{12j} k_{12j},$$

$$e_{11j} = \frac{\partial u_1}{\partial s_1} \pm h_{cj} \frac{\partial j_1}{\partial s_1}, \quad e_{22j} = \frac{\partial u_2}{\partial s_2} \pm h_{cj} \frac{\partial j_2}{\partial s_1},$$

$$e_{13} = \phi_1 + \frac{\partial u_3}{\partial s_1}, \quad \kappa_{11j} = \frac{\partial \phi_1}{\partial s_1}, \quad \kappa_{11j} = \frac{\partial \phi_2}{\partial s_1}.$$

У співвідношеннях (7)  $E_j, G_j$  – фізико-механічні параметри матеріалу ребра;  $F_j, I_{1j}, I_{12j}$  – геометричні параметри поперечного перерізу  $j$ -го ребра.

Рівняння коливань (2)-(7) доповнюються відповідними граничними і початковими умовами.

## II. Результати досліджень

### 2.1. Чисельний алгоритм.

Чисельний алгоритм розв'язку початково-крайової задачі (2)-(7) заснований на застосуванні інтегро-інтерполяційного методу побудови різницевих співвідношень по просторовим координатам  $s_1, s_2$  і явної апроксимації по тимчасовій координаті  $t$  [2, 11].

Згідно вихідної постановки задачі розв'язок шукається в гладкій області (рівняння (2), (5)) і склеюється на лініях розривів (рівняння (3), (4)). Зупинимось на побудові рішення в гладкій області  $D = \{s_{10} \leq s_1 \leq s_{1N}; s_{20} \leq s_2 \leq s_{2N}\}$ . Виберемо під

область  $D_{kl}^1 \subset D$ ,

$D_{kl}^1 = \{s_{1k-1/2} \leq s_1 \leq s_{1k+1/2}; s_{2l-1/2} \leq s_2 \leq s_{2l+1/2}\}$  і проінтегруємо рівняння коливань (2) по цій підобласті. В результаті отримаємо такі різницеві співвідношення знаходження рішень на  $(n+1)$ -му часовому шарі.

$$\frac{T_{11k+1/2,l}^n - T_{11k-1/2,l}^n}{\Delta s_1} + \frac{S_{k,l+1/2}^n - S_{k,l-1/2}^n}{\Delta s_2} = rh(u_{k,l}^n)_{it}, \quad (8)$$

$$\frac{S_{k+1/2,l}^n - S_{k-1/2,l}^n}{\Delta s_1} + \frac{T_{22k,l+1/2}^n - T_{22k,l-1/2}^n}{\Delta s_2} +$$

$$+ \frac{k_{2l}}{2} (T_{23k,l+1/2}^n - T_{23k,l-1/2}^n) = rh(u_{2k,l}^n)_{it},$$

$$\begin{aligned} & \frac{T_{13k+1/2,l}^n - T_{13k-1/2,l}^n}{\Delta s_1} + \frac{T_{23k,l+1/2}^n - T_{23k,l-1/2}^n}{\Delta s_2} - \\ & - \frac{k_{2l}}{2} (T_{22k,l+1/2}^n - T_{22k,l-1/2}^n) + P_{3k,l}^n = r h (u_{3k,l}^n)_{ii}, \\ & \frac{M_{11k+1/2,l}^n - M_{11k-1/2,l}^n}{\Delta s_1} + \frac{H_{k,l+1/2}^n - H_{k,l-1/2}^n}{\Delta s_2} - \\ & - \frac{1}{2} (T_{13k+1/2,l}^n + T_{13k-1/2,l}^n) = r \frac{h^3}{12} (j_{1k,l}^n)_{ii}, \\ & \frac{H_{k+1/2,l}^n - H_{k-1/2,l}^n}{\Delta s_1} + \frac{M_{22k,l+1/2}^n - M_{22k,l-1/2}^n}{\Delta s_2} - \\ & - \frac{1}{2} (T_{23k,l+1/2}^n + T_{23k,l-1/2}^n) = r \frac{h^3}{12} (j_{2k,l}^n)_{ii}. \end{aligned}$$

Таким чином в різницевих співвідношеннях величини узагальнених переміщень  $u_1, u_2, u_3, j_1, j_2$  співвіднесені до цілих вузлів просторової різницевої сітки, а величини зусиль-моментів (відповідно деформацій) співвіднесені до напівцілих вузлів –  $(k \pm 1/2, l), (k, l \pm 1/2)$ . Для отримання узгоджених різницевих співвідношень для зусиль-моментів рівняння (5) інтегруються за областями

$$D_{kl}^2 = \{s_{1k-1} \leq s_1 \leq s_{1k}; s_{2l-1/2} \leq s_2 \leq s_{2l+1/2}\},$$

$$D_{kl}^3 = \{s_{1k} \leq s_1 \leq s_{1k+1}; s_{2l-1/2} \leq s_2 \leq s_{2l+1/2}\}$$

і т. д. У співвідношеннях (8) позначення різницевих похідних введено згідно [11]. Аналогічним чином будуються різницеві співвідношення для рівнянь коливань  $i$ -го і  $j$ -го підкріплюючого ребер. Зазначений підхід побудови різницевих схем дозволяє виконувати закон збереження повної механічної енергії вихідної пружної системи на різницевої рівні.

## 2.2. Числові результати.

Як частковий випадок тришарової циліндричної оболонки еліптичного перерізу, розглядається задача про вимушені коливання тришарових циліндричних оболонок поперечного кругового перерізу з поздовжньо-поперечним дискретним ребристим наповнювачем при внутрішньо розподіленому імпульсному навантаженні.

Розглядається задача вимушених коливань тришарової циліндричної оболонки з дискретним поздовжньо-поперечним ребристим наповнювачем при внутрішньому розподіленому імпульсному навантаженні. Покладається, що краї оболонки і елементів поздовжнього заповнювача жорстко закріплені. Граничні умови для цього випадку при  $x = 0, x = L$  мають наступний вигляд

$$u_1^k = u_2^k = u_3^k = j_1^k = j_2^k = 0, k = \overline{1, 2};$$

$$u_{1i} = u_{2i} = u_{3i} = j_{1i} = j_{2i} = 0, i = \overline{1, I}.$$

Початкові умови для вказаної системи рівнянь – нульові.

Задача розглядалася при наступних геометричних і фізико-механічних параметрах:

$$L/h_1 = 80, h_1 = h_2,$$

$$R_1/h_1 = 20, h_i = 2h_1, i = \overline{1, I}; h_j = h_i, j = \overline{1, J};$$

$$E_1^1 = E_1^2 = E_i = E_j = 7 \cdot 10^{10} \text{ Па};$$

$$n_1^1 = n_1^2 = 0.3; r_1 = r_2 = r_i = r_j = 2.7 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3,$$

де  $R_k, h_k$  – радіус серединної поверхні і товщина внутрішньої оболонки;  $L$  – довжина конструкції. Розглядався випадок поздовжньо-поперечного дискретного заповнювача при  $I = 4$  та  $J = 3$ , коли дискретні елементи рівномірно розташовані по просторовим координатам між внутрішньою і зовнішньою обшивками. Центри ваги поперечного перерізу дискретних елементів заповнювача проектується на відповідні серединні поверхні обшивок по лініям  $y_i = (i-1)pR/2, i = \overline{1, 4}$  та  $x_j = jL/4, j = \overline{1, 3}$ . Нормальне імпульсне навантаження задавалося у вигляді  $P_3^1 = A \cdot [h(t) - h(t-T)]$ , де  $h(t)$  – функція Хевісайда,  $A$  – амплітуда навантаження,  $T$  – тривалість навантаження. В розрахунках покладалося  $A = 10^6 \text{ Па}; T = 50 \cdot 10^{-6} \text{ с}$ .

Результати розрахунків вказаної задачі приведено на рисунку 2. Крива з індексом 1 відповідає величині внутрішньої обшивки, а крива з індексом 2 відповідає величині зовнішньої обшивки. Зокрема зображена залежність величини  $u_3$  між поздовжніми ребрами по осі симетрії від просторової координати  $x$  в момент часу  $t = 7,5T$ . Виходячи з представленого матеріалу чітко спостерігається місце розташування поперечних дискретних підкріплюючих ребер ( $x_j = jL/4, j = \overline{1, 3}$ ) – це точки з'єднання кривих з індексами 1 та 2. На рис. 3. представлено залежність величини  $u_3$  вздовж лінії центра ваги поперечного перерізу повздовжнього дискретного ребра від просторової координати  $x$  в момент часу  $t = 7,5T$ . В цьому випадку має місце одна крива, зображена на рисунку. Порівняння величин  $u_3$  по лінії симетрії між ребрами (рис. 2) та по лінії знаходження повздовжнього ребра дозволяють характеризувати вплив поздовжньо-поперечного дискретного заповнювача на розподіл кінематичних параметрів вихідної пружної структури. Розрахунки напружено-деформованого стану динамічної поведінки тришарових оболонок з врахуванням ребристого наповнювача проводилися на часовому інтервалі  $t = 40T \div 60T$ . В даній роботі представлені характерні залежності напружено-деформованого стану тришарової оболонки. Зокрема, розглядалися моменти часу, коли відповідні кінематичні та статичні величини досягали максимальних значень. Було помічено, що максимум величин  $u_3$  по лінії симетрії між ребрами та вздовж

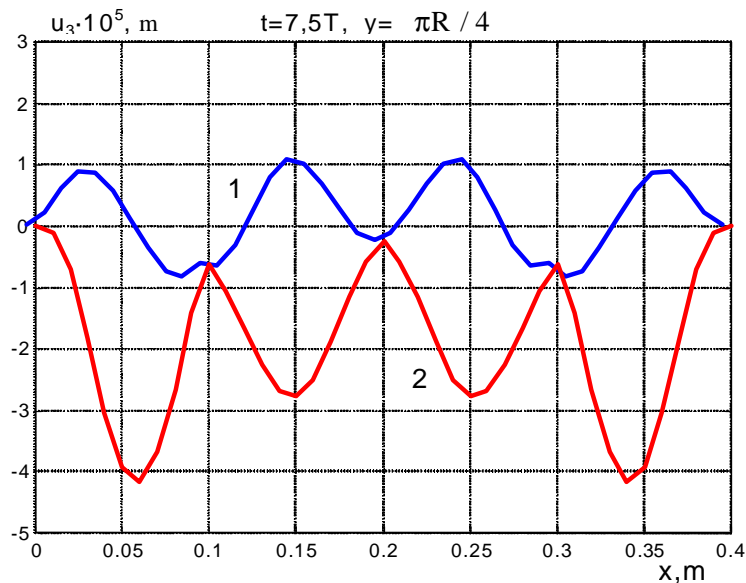


Рис. 2. Залежність величини  $u_3$  між ребрами по осі симетрії від просторової координати  $x$  в момент часу

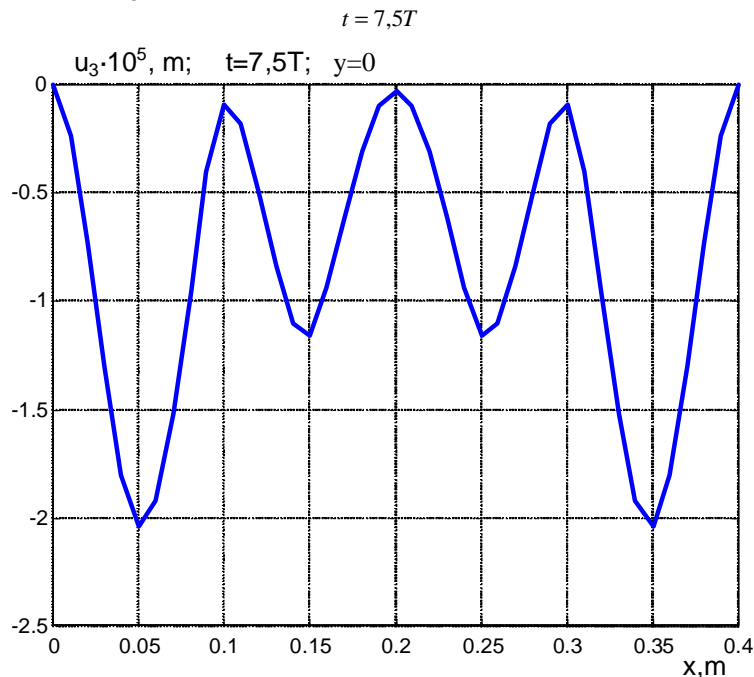


Рис. 3. Залежність величини  $u_3$  вздовж лінії центра ваги поперечного перерізу повздожнього дискретного ребра від просторової координати  $x$  в момент часу  $t = 7,5T$

ребра досягається в момент часу  $t = 7,5T$ , де  $T$  – тривалість нестационарного навантаження. Порівняльний аналіз величини  $u_3$  вздовж ребер (рис. 3) та величини  $u_3$  по лінії симетрії між ребрами показує (рис. 2), що різниця по максимальним величинам  $u_3$  сягає порядку 1,8 рази.

## Висновки

В даній роботі, виходячи з варіаційного принципу Гамільтона-Остроградського, отримані рівняння коливань тришарових циліндричних

оболонки еліптичного перерізу з дискретним ребристим наповнювачем. При розгляді елементів пружної структури використовуються моделі оболонки і стержнів згідно гіпотез Тимошенко. Для розв'язання отриманих рівнянь розвинений ефективний чисельний метод, який заснований на застосуванні інтегро-інтерполяційних співвідношень по просторовим координатам і явною кінцево-різницевою схемою по часовій координаті. Отримано розв'язок задачі про динамічну поведінку тришарової циліндричної оболонки еліптичного перерізу з дискретним ребристим наповнювачем при дії імпульсного навантаження. Наведено аналіз отриманих результатів.

**Павлюк А.В.** – аспірант.

- [1] V.V. Bolotin, Yu.N. Novichkov, *Mechanika mnogoslounnykh konstruksyy* (Mashynostroenie, Moskva, 1980).
- [2] K.G. Golovko, P. Z. Lugovoy, V. F. Meysh, *Dinamika neodnorodnykh obolochek pri nestatsyonarnykh nagruzkakh* (Kievskiy universitet, Kuiv, 2012).
- [3] E.I. Grigolyuk, G. N. Kulikov, *Razvitie obschego napravleniya v teorii mnogoslounnykh obolochek, Mekhanika kompozitnykh materialov*, 24(2), 231 (1988).
- [4] A.N. Guz, V. D. Kubenko, *Metody rascheta obolochek T.5 Teoriya nestatsyonarnoy aerogidrouprugosti obolochek* (Naukova Dumka, Kyiv 1982).
- [5] A.A. Dudchenko, S. A. Lurie, I. F. Obratsov, *Anisotropnye mnogoslounnye plastiny i obolochki* (VINITI, Moskva, 1983).
- [6] V. G. Piskunov, A. O. Rasskazov, *Razvitie teorii sloistykh plastin i obolochek, Uspekhi mekhaniki*, T 3, Kiev, 141 (2007).
- [7] H. Altenbach, *An alternative determination of transverse shear stiffnesses for sandwich and laminated plates, Int. J. of Solids Struct.*, 37, 3503 (2000).
- [8] H. Altenbach, *Theories for laminated and sandwich plates: A review, Mechanics of composite materials*, 34(3), 243 (1998).
- [9] E. Carrera, *Developments, ideas, and evaluations based upon Reissner's Mixed Variational Theorem in the modeling of multilayered plates and shells, Appl. Mech. Reviews*, 54, 301 (2001).
- [10] D.V. Leonenko, E. I. Starovoitov, *Vibrations of Cylindrical Sandwich Shells with Elastic Core under Local Loads, Int. Appl. Mech.*, 52(4), 359 (2016).
- [11] P.Z. Lugovoi, V.F. Meish, S.E. Shtantsel, *Forced Nonstationary Vibrations of a Sandwich Cylindrical Shell with Cross-Ribbed Core, Int. Appl. Mech.* 41(2)161 (2005).
- [12] V.F. Meish, S.E. Shtantsel, *Dynamic Problems in the Theory of Sandwich Shells of Revolution with a Discrete Core under Nonstationary Loads, Int. Appl. Mech.*, 38(12), 1501 (2002).
- [13] Yu. A. Meish, *Nonstationary Vibrations of Transversely Reinforced Elliptic Cylindrical Shells on an Elastic Foundation, Int. Appl. Mech.* 52(6), 359(2016).
- [14] A.K. Noor, W.S. Burton, *Assessment of Computational Models for Multilayered Composite Shells, Appl. Mech. Rev.*, 43(4), 67(1990).
- [15] A.K. Noor, W.S. Burton, C.W. Bert., *Computational Models for Sandwich Panels and Shells, Appl. Mech. Rev.*, 49(3), 155(1996).
- [16] A.K. Noor, W.S. Burton, J.M. Peters, *Assessment of Computation Models for Multilayered Composite Cylinders, Int. J. of Solids and Structures* 27(10), 1269(1991).
- [17] N. Pagano, *Free edge stress fields in composite laminates, Int. J. of Solids Struct.*, 401(1978).
- [18] N.J Pagano, *Exact Solutions for Rectangular Bidirectional Composites and Sandwich Plates, J. of Composite Materials.*, 4, 20(1970).
- [19] M.S. Qatu, *Recent Research Advances in the Dynamic Behavior of Shells: 1989-2000, Part 1: Laminated Composite Shells, Appl. Mech. Rev.* 55(4), 325 (2002).
- [20] M.S. Qatu, R. W. Sullivan, W. Wang, *Recent Research Advances in the Dynamic Behavior of Composite Shells: 2000 – 2009, Composite Structures.* 93(1), 14(2010).
- [21] J.N. Reddy, *On refined computational models of composite laminates, Int. J. for Numerical Methods in Engineering.*, 361(1989).
- [22] K.P. Soldatos, *Mechanics of Cylindrical Shells with Non – Circular Cross Section, Appl. Mech. Rev.*, 49(8), 237 (1999).

A.V. Pavliuk

## **Dynamics of Three-layer Cylindrical Shells Elliptical Cross-Section With a Longitudinal-Transverse Discrete Ribbed Filler**

*S.P. Timoshenko Institute of Mechanics of the National Academy of Sciences of Ukraine, Nesterova str., 3, Kyiv, Ukraine, [aniutapavliuk@gmail.com](mailto:aniutapavliuk@gmail.com)*

In this paper, we consider the equations of non-axisymmetric oscillations of discretely reinforced multilayer cylindrical shells of elliptical section. When analyzing the elements of the elastic structure, a refinement model of the theory of shells and rods of the Timoshenko type is used. The numerical method of solving the dynamic equations is based on the integro- interpolation method of constructing the finite-difference schemes for equations with discontinuous coefficients. The problem of dynamic behavior of a three-layer longitudinal-transversal reinforced cylindrical shell of an elliptical section under a distributed nonstationary load is investigated. A solution of the problem on dynamic behaviour of the three-layered cylindrical shell with some discrete longitudinal-transverse ribbed filler is considered for distributed non-stationary loading.

**Keywords:** three-layer cylindrical shell, elliptic cross-section, Timoshenko-type theory, forced vibrations, numerical solution.



H.O. Sirenko, L.M. Soltys, I.V. Sulyma, M.I. Martynyuk

## Methods of Thermochemical and Mechanical Activation of Fillers of Polymer Composite Materials

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

The methods of thermochemical and mechanical activation of graphite particles and carbon fibers for creating effective fillers of polymer composite materials with high wear resistance have been described.

**Key words:** polymer composite, graphite, filler, ash, carbon fibers.

*Стаття поступила до редакції 20.04.2017; прийнята до друку 05.06.2017.*

### Introduction

During the development of technology and structure of composite polymer materials, design and processing them into products, recommendations for certain conditions of exploitation need to know the dependences of physical and mechanical, physical and chemical, thermophysical, tribological etc. properties of composites from nature, type, shape and size distribution of particles of disperse and fiber fillers [1-4] and polymer – matrix. The research results of influence the nature and distribution of particles on physical and mechanical [1-5], tribological [6, 7, 25], thermophysical [5, 6, 8-13, 25] etc. properties once again confirm the need to solve these research problems and technology. Especially important to solve these problems during creating of antifriction polymer materials based on thermostable, thermo-resistant and temperature resistant polymers [14-16] and carbon fillers – dispersive graphites and carbon fibers [17-21, 25].

The relation of antifriction and thermophysical properties of polymer composites in dependence on the composition of fillers is given in [6, 22, 28], and antifriction properties of polymer composites based on heat resistant polymers, graphite and carbon fibers during friction without or with limited lubrication in [23, 24]. Theoretical basis of the size distribution of particles of carbon fibers and graphites are given in [26-28].

### I. The Phenomenon of Improving of Turbostrate Structure of Carbon Fibers during Dynamic Contact of Surfaces of Solid States

The phenomenon of improving of turbostrate (two-

dimensional ordered) structure – decreasing interlayer distance and increasing the thickness and length of the packets layers of carbon hexagon of carbon fibers. The fibers were obtained by thermal treatment at temperature of 723 - 2673 K of final thermal influence on hydrate cellulose, polyacrylonitrile or copolymer organic fibers in an inert atmosphere, such as nitrogen, inert gases, methane or natural gas. The fibers were chemically processed before or after thermal treatment by compounds of phosphorus and boron, for example, sodium tetraborate and diammonium phosphate. After thermal treatment the fibers were subjected to mechanical activation in knife crusher for 2000 - 12000 rev./min. or in dismembrator or disintegrator for 2000 - 25000 rev./min. Additionally the fibers were subjected to thermal, complex deformation and tense influence during dynamic contact surfaces of solid states in the bound dispersion with polymer matrix in the node of friction or in the free dispersion, for example, in ball mill for 50-3050 hours.

The effect of improving the structure of fibers differs from three-dimensional ordered (crystalline) structure of artificial or natural graphite in the same conditions, for which interlayer distance increases and the length and thickness of the carbon hexagon packets decreases.

By results of researches found such regularities:

1. The three-dimensional ordered crystal structures of graphite during chemo-mechanical action, especially during friction and wear, the part becomes amorphous and the most part transforms in the two-dimensional ordered (turbostrate) structure.

2. It has opened the phenomenon of improving of turbostrate (two-dimensional ordered) structure (decreasing interlayer distance and increasing the thickness and length of the packets layers hexagon) of carbon fibers, obtained by chemo-thermo-mechanical activation in the presence of boron-containing and phosphorus-containing

compounds during intensive mechanical action. This effect the most appears for carbonated fibers at temperature of 1123 - 2073 K.

3. It has proposed the hypothesis: it is likely that only at certain perfection of turbostrate structure of carbon fibers and graphites (interlayer distance, thickness and length of the packets layers hexagon) and simultaneously during the leaking of tribochemical, chemophysico-mechanical and other triboprocesses can achieve the effect of low friction and small magnitude wear.

## II. The Effect of Particle Size Distribution of Graphite on the Properties of Polymer Composites

There are the results of studies of the effect of parameters of particle size distribution of fillers (natural graphite different bands) on physical and mechanical properties of polymer composites based on aromatic polyamide (APA) fenilon C-2. The fillers differed by ash content, moisture and grinding fineness (dispersion). The particle size of the filler and polymer for the theoretical gamma-distribution parameters (perimeter, thickness and diameter) have different values. The particles of graphite have similar values with aromatic polyamide particles on the perimeter. The particles of graphite and aromatic polyamide have the same average value that determines composition on these materials on the effective diameter of roughly.

The physical and mechanical properties of polymer composites based on aromatic polyamides are highly dependent on dispersion, of ash content and the graphite particles concentration of dispersed phase. Graphite is named the high-ash with 5 - 15 % ash content. And graphite is named the low-ash with 0.05 - 2.5 % ash content.

The influence of ash content and graphite dispersed phase on friction strength APA was investigated. Both factors affect about the same. The regularities for strength during stretching and compression, the specific impact strength, elongation at break were determined. There are discovered to the tribological properties too, which was found in the limit loads mode. The relative durability of samples of colloidal systems based on graphite is growing with a decrease in ash content and dispersity for low-ash graphite and with an increase in ash content and dispersity of high-ash graphite  $\left(\frac{1}{I_C} / \frac{1}{I_P} = \frac{I_P}{I_C}\right)$ , where  $I_C$ ,  $I_P$  – the intensity of wear of polymer composites and polymer matrix, respectively). A minimum of frictional strength observed by 1.5 - 5 % ash content. The durability of polymer composite have a reliable relationship with a set of bulk mechanical properties according to the research by selected samples.

The linear correlation was determined between the relative durability ( $y = I_P/I_C$ ) on the first ( $S_1$ ) and second ( $S_2$ ) friction stages and the gamma distribution  $\theta$  and  $\lambda$  parameters on the basis of the results to predict areas of application and performance properties of polymer composites. Perimeter particles of graphite was the most informative parameter in polymeric composites. The non-linear correlation was discovered between the wear rate and the distribution parameters of graphite particles.

## III. Properties of Films based on Copper Complex Adduct of Monoglycidyl Ethers Oxydiarylmethanes

This research is devoted to realization of the phenomenon of random transport of copper in dynamic contact of solid bodies, and also achievement of quasi anti-wear effect through creation of films on the surfaces of friction pair. Friction properties of films were studied using friction apparatus according to the friction scheme “plane surface – plane surface” of epoxy-filled composite, reinforced non-metallized and copper plated carbon fiber material ( $\text{Cu}^0$ -CFM).

Parameters of tribological testing: sliding speed 0.54 m/s, normal load to one sample 100 N, specific load 3 MPa; run-in path 0 - 20 km, stationary friction path 40-100 km, parameters of effectiveness assessment of lubrication material – specific volume wear rate  $1 \times 10^{-6} \text{ mm}^3 / (\text{N} \cdot \text{M})$ . The scheme of contact of unidirectional composite NNNN and NLNN in contact with the surface of steel 45 counterbody (LD  $4.5 \pm 0.2 \text{ Hpa}$ ;  $R_a = 0.30 \pm 0.05 \text{ micron}$ ); steel surface temperature  $383 \pm 10 \text{ K}$ .

For investigation of friction pair anti-frictional properties, we have selected the following lubricants with and without copper compounds:

a) glycerin [Gl.]; [Gl.] with admixture of 5 % disperse graphite [Gl. + Gr.]; [Gl.] with admixture of 5 % copper graphite [Gl. +  $\text{Cu}^0$  - Gr.]; [Gl.] with admixture of 5 % organic copper compound MKF-18 [Gl. + MKF-18]; [Gl.] with admixture of 5% ( $\text{CH}_3\text{COO}$ )<sub>2</sub>Cu [Gl.+CA];

b) plastic lubricant SMT-5 with disperse copper powder content [SMT-5];

c) mineral (compressor) oil KS-19 [KS-19]; [KS-19] with admixture of SMT-5 [KS + SMT-5]; [KS-19] with admixture of MKF-18 [KS-19+MKF-18];

d) copper complex of epoxidated benzyl phenol (EBP) adduct, polyethylenepolyamine (PEPA), ( $\text{CH}_3\text{COO}$ )<sub>2</sub>Cu (CA) [EBP+ PEPA+CA].

The received results enabled making up minorant series according to wear intensity:

a) for composite with non-metallized CFM: [KS + MKF-18] > [KS + SMT-5] > [Gl.] > [KS-19] > [EBP+ PEPA-CA] > [Gl. + Gr.] > [SMT-5] > [Gl.+CA] > [Gl. + MKF-18] > [Gl. +  $\text{Cu}^0$  - Gr.];

b) for composite with copper plated CFM: [KS-18] > [KS + MKF-18] > [KS + SMT-5] > [Gl. + CA] > [SMT-5] > [Gl. + MKF-18] > [Gl.] > [Gl. + Gr.] > [Gl. +  $\text{Cu}^0$  - Gr.] > [EBP+ PEPA+CA].

These results have proved high efficiency of films on the surfaces of dynamic contact composite steel consisting of copper complex adducts of oxydiarylmethane, polyethylenepolyamine and copper acetate monoglycidyl ethers.

## Conclusions

1. During mechanical activation of filler particles (carbon fibers) of polymer composite is observed phenomenon of improving of two-dimensional ordered structure of carbon fibers, which leads to the effect of low friction and high wear resistance of polymer composite.

2. Correlation analysis revealed that between the relative wear resistance of polymer composites and parameters of the gamma distribution by size of filler particles (graphite) there is reliable nonlinear relationship.

3. Metallization by copper of filler (carbon tissue) of polymer composite leads to its high wear resistance during friction in liquid lubricant, herewith this effect increases if the liquid lubricant contains copper compounds.

**Sirenko H.O.** – Professor, Doctor of Technical Sciences, Professor of Department of General and Applied Chemistry;

**Soltys L.M.** – Ph.D. (in Chemistry), Leading Engineer of Department of General and Applied Chemistry;

**Sulyma I.V.** – Ph.D. student of Department of General and Applied Chemistry;

**Martynyuk M.I.** – Ph.D. student of Department of General and Applied Chemistry.

- [1] H.O. Sirenko, L.V. Bazyuk, *Mathematical methods in chemistry and biology*, 1 (1), 165 (2013) (in Ukrainian).
- [2] H.O. Sirenko, L.V. Bazyuk, O.V. Shyichuk, *Herald of Vasyl Stefanyk Precarpathian National University. Series Chemistry*, 6 (3), 36 (2008) (in Ukrainian).
- [3] H.O. Sirenko, L.V. Bazyuk, O.V. Shyichuk, *FCSS*, 8 (3), 601 (2007) (in Ukrainian).
- [4] H.O. Sirenko, L.V. Bazyuk, *FCSS*, 9 (4), 541 (2008) (in Ukrainian).
- [5] H.O. Sirenko, V.P. Svidersky, L.V. Karavanovych, *FCSS*, 5 (3), 557 (2004) (in Ukrainian).
- [6] H.O. Sirenko, L.V. Bazyuk, V.P. Svidersky, L.Ya. Midak, *FCSS*, 7 (2), 357 (2006) (in Ukrainian).
- [7] H.O. Sirenko, L.V. Bazyuk, *FCSS*, 8 (2), 397 (2007) (in Ukrainian).
- [8] H.O. Sirenko, L.V. Bazyuk, V.P. Svidersky, S.M. Taranenko, *FCSS*, 6 (3), 486 (2005) (in Ukrainian).
- [9] L.V. Karavanovych, *Herald of Precarpathian University. Series Chemistry*, (4), 67 (2004) (in Ukrainian).
- [10] V.P. Svidersky, L.V. Karavanovych, *Herald of Precarpathian University. Series Chemistry*, (2), 70 (2002) (in Ukrainian).
- [11] H.A. Sirenko, O.S. Drobot, V.P. Svidersky, *Composite polymer materials*, 22 (1), 43 (2000) (in Russian).
- [12] H.O. Sirenko, V.P. Svidersky, L.V. Bazyuk, *Polymer journal*, 27 (4), 272 (2005) (in Ukrainian).
- [13] H.A. Sirenko, V.P. Svidersky, V.F. Velboy, L.M. Kyrychenko, *Composite polymer materials*, 14, 43 (1992) (in Russian).
- [14] H.A. Sirenko, V.P. Svidersky, V.D. Gerasimov, V.Z. Nikonov, *Antifriction heat-resistant polymers* (Tehnika, Kyiv, 1978) (in Russian).
- [15] H.A. Sirenko, *Antifriction carboplastics* (Tehnika, Kyiv, 1985) (in Russian).
- [16] L.B. Sokolov, V.D. Gerasimov, V.M. Savinov, V.K. Belyakov, *Heat-resistant aromatic polyamides* (Himiya, Moscow, 1975) (in Russian).
- [17] M.A. Avdeenko, V.D. Belogorsky, G.N. Bagrov, *Structural materials and products based on carbon* (Metalurgia, Moscow, 1970) (in Russian).
- [18] V.P. Soseda, *Properties of carbon-based structural materials: Handbook* (Metalurgia, Moscow, 1975) (in Russian).
- [19] S.V. Shulepov, *Physics of carbon-graphite materials* (Metalurgia, Moscow, 1972) (in Russian).
- [20] A.A. Konkin, *Carbon and other heat resistant fibrous materials* (Himiya, Moscow, 1974) (in Russian).
- [21] S. Simamura, *Carbon fibers* (Mir, Moscow, 1987) (in Russian).
- [22] H.O. Sirenko, L.V. Bazyuk, L.Ya. Midak, *Questions of chemistry and chemical technology*, (3), 107 (2006) (in Ukrainian).
- [23] H.O. Sirenko, L.V. Bazyuk, O.V. Kuzyshyn, V.P. Svidersky, *FCSS*, 11 (1), 224 (2010) (in Ukrainian).
- [24] L.V. Bazyuk, V.P. Svidersky, *Herald of Vasyl Stefanyk Precarpathian National University. Series Chemistry*, (V), 47 (2008) (in Ukrainian).
- [25] H.O. Sirenko, L.V. Bazyuk, V.P. Svidersky, S.M. Taranenko, *Polymer journal*, 28 (3), 214 (2006) (in Ukrainian).
- [26] H.O. Sirenko, O.V. Shyichuk, *Composite polymer materials*, 25 (1), 49 (2001) (in Ukrainian).
- [27] H.O. Sirenko, L.M. Soltys, *Herald of Vasyl Stefanyk Precarpathian National University. Series Chemistry*, (XX), 52 (2016) (in Ukrainian).
- [28] H.O. Sirenko, I.V. Sulyma, L.M. Soltys, V.P. Svidersky, *FCSS*, 17 (4), 611 (2016) (in Ukrainian).

Г.О. Сіренко, Л.М. Солтис, І.В. Сулима, М.І. Мартинюк

## Методи термохімічної та механічної активації наповнювачів полімерних композитних матеріалів

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

Описані методи термохімічної та механічної активації частинок графіту та вуглецевих волокон для створення ефективних наповнювачів полімерних композитних матеріалів із високою зносостійкістю.

**Ключові слова:** полімерний композит, графіт, наповнювач, зольність, вуглецеві волокна.

Л.М. Захарова

## Дисипативні структури, що супроводжують руйнування й необоротне деформування ґрунту і масиву гірських порід

*Інститут фізики гірничих процесів НАН України, Сімферопольська вул., 2А, Дніпро, e.mail: mila2017ma@gmail.com*

Метою роботи є дослідження дисипативних структур, які виникають у твердому тілі на прикладі масиву гірських порід під час його руйнування й необоротного деформування. При виконанні досліджень використані інструментальні методи моніторингу зрушень ґрунту й масиву гірських порід у процесі розвитку зсувів схилів та зрушень масиву гірських порід навколо підземних виробок. Виявлені дисипативні структури, що розсіюють енергію гірського тиску, й паттерни яких періодично змінюються у процесі незворотного деформування. Вперше встановлено, що мінімізація виробництва ентропії цими структурами досягається завдяки близькій взаємодії породних та ґрунтових фрагментів, а також дальній кооперації їх кластерів. Знайдені також параметри еволюції вказаних структур у часі і просторі. Практична цінність результатів досліджень полягає в обґрунтуванні нових принципів підвищення стійкості природних об'єктів та споруд на основі обмеження як поступальних, так й обертальних ступенів свободи у тривимірному просторі.

**Ключові слова:** тверде тіло, міцність, необоротні деформації, дисипативні структури, самоорганізація, дальня взаємодія, кластери.

*Стаття поступила до редакції 07.02.2017; прийнята до друку 05.06.2017.*

### Вступ

Дисипативні структури виникають у відкритих термодинамічних системах у процесі розвитку необоротних процесів (Kondepudi et al., 2015). Останнім часом процеси самоорганізації таких структур активно вивчаються у різних галузях фундаментальних наук, серед яких, наприклад, релятивістська теорія матерії (Ma et al., 2015), фазові переходи (Mar'yan et al., 2016), генетика (Nitzan et al., 2014), оптика (Wu et al., 2011), та інші. Найбільшу увагу отримали перш за все процеси, що відбуваються у мікросвіті. Проте дисипативні структури проявляються й на макрорівні, наприклад у процесі взаємодії віддалених нейронів у мозку (Vuksanović et al., 2014), у рідинах, що хімічно взаємодіють між собою, як наприклад у відомій реакції Білоусова-Жаботинського (Marchettini et al., 2010). Вивчення дисипативних структур з позицій фундаментальної термодинаміки незворотних процесів дало плідні результати, які відобразились в успішних прикладних рішеннях, що застосовані у практиці.

Проте ряд важливих областей залишаються мало вивченими з точки зору можливості виникнення дисипативних структур та їх еволюції. Такою є

механіка твердого тіла, яка ретельно вивчена й досліджена традиційними методами суцільного середовища, серед яких перш за все варто згадати теорію пружності й пластичності. Натомість застосування нового підходу, в якому, наприклад, взаємодія дислокацій у мегалах розглядається як формування дисипативних структур, дозволяє отримати нові суттєві знання, що продемонстрував Vattré (2017). Знову ж таки зауважимо, що дислокації виникають на рівні кристалічної решітки твердого тіла, тобто на макрорівні. Напевно дисипативні структури можуть виникати й у макроскопічному масштабі у процесі руйнування твердого тіла. Проте наразі термодинамічний аналіз процесу руйнування твердого тіла базується на принципі максимуму ентропії системи, оскільки вважається, що після переходу твердого тіла через межу міцності може виникати тільки хаос, як вважають Zhang et al. (2016), які вивчали руйнування крихкої гірської породи.

У таких галузях, як наприклад машинобудування або архітектура руйнування матеріалу розглядається як катастрофа. Натомість перехід ґрунту чи гірського масиву у позамежний стан не означає автоматичного руйнування природного об'єкту чи штучної конструкції. Так зсув схилу або льодовика може розвиватись місяці й навіть роки, причому не

обов'язково завершується катастрофічним результатом. Руйнування певної області гірського масиву навколо підземної виробки часто має позитивний ефект, який супроводжується локальним розвантаженням від механічних напружень й стабілізацією стійкості вказаної виробки, що актуально особливо на великих глибинах розробки родовищ корисних копалин.

Необоротні зрушення твердого матеріалу можуть взагалі розглядатися як природні дисипативні процеси, які виконують певну креативну роль, наприклад формуючи берегову лінію (Miles et al., 2015). Тому приймаючи до уваги актуальність проблеми безпечного видобутку корисних копалин як запоруки енергетичної й сировинної незалежності нашої держави, важливо дослідити процеси руйнування й необоротного деформування масиву гірських порід з позиції термодинаміки дисипативних структур.

## I. Термодинаміка необоротного деформування масиву гірських порід

Згідно Glensdorf et al., (1971) у відкритій термодинамічній системі можуть виникати дисипативні структури за умови:

$$d\dot{S}/dt = \sum \delta I_k \delta(dX_k/dt) \leq 0 \quad (1)$$

де  $\dot{S}$  є виробництво ентропії,  $t$  є час,  $I_k$  та  $X_k$  представляють собою термодинамічні сили та потоки відповідно.

Виробництво ентропії є другим членом розкладання ентропії у ряд, або компонента розкладання другого порядку, яка відображає характер зміни ентропії у випадку нерівноважного процесу під впливом збурення  $\delta$  термодинамічних сил й відповідних їм потоків. Знак компоненти другого порядку визначається знаком другої похідної ентропії по часу і залежить від флуктуацій термодинамічних сил і потоків.

У випадку, коли відкрита термодинамічна система представляє собою масив гірських порід, ролі термодинамічних сил виконують сили гравітації, тектонічні сили, градієнти газового тиску (наприклад метану, чи вуглекислого газу), градієнти напорів рідин (наприклад нафти чи підземних вод), а також градієнт температури. У якості термодинамічних потоків виступають незворотні зрушення масиву, які породжують пластичні та непружні деформації порід, потоки газів та рідин, а також тепла. У найпростішому випадку маємо гірський тиск як термодинамічну силу й незворотні зрушення масиву гірських порід як термодинамічні потоки.

Дослідження дисипативних структур виконують шляхом вивчення поведінки динамічних систем, які виражені системою диференційних рівнянь. Для кожної системи й конкретних граничних умов та початкового стану складаються конкретні диференційні рівняння. Результати досліджень

суттєво залежать від обґрунтованості вибору рівнянь, та достовірності вхідних параметрів, величини яких з оглядом на велику невизначеність термодинамічних параметрів геологічної товщі можна задати тільки зі значною похибкою. У даній роботі дослідження дисипативних структур та їх параметрів виконано більш надійним експериментальним способом шляхом моніторингу необоротних зрушень ґрунту й масиву гірських порід, які, як сказано вище, безпосередньо відображають термодинамічні потоки. Враховуючи, що дотепер дисипативні структури у такому середовищі не були виявлені, а теорія термодинаміки незворотних процесів прогнозує можливість виникнення таких структур у відкритих системах, було проаналізовано методи досліджень, які використовували попередні автори.

З'ясувалось, що моніторинг необоротних зрушень ґрунтів й масиву гірських порід виконувався через значні проміжки часу, з оглядом на велику вартість точних вимірювань зрушень. Проте необоротне деформування гірських порід суттєво залежить від шляху навантаження або його історії. Дослідження, виконані авторкою даної статті засвідчили, що необоротні зрушення реального масиву гірських порід періодично змінюють свій поточний напрямок й величину, що призводить до втрати важливої інформації внаслідок інтегрування зрушень у часі. Незначні коливання напрямків зрушень й відхилень траєкторій від «теоретичних» графіків плавної форми сприймали виключно як випадкові похибки, та перешкоди. Отже втрата інформації відбувалась з причин взаємного знищення поточних або елементарних зрушень та деформацій. Іншими словами приріст зрушення в певному напрямку компенсувався у наступний момент зрушенням у протилежний бік, а стиснення змінювалось розтягненням й такі деформації покривали одна одну.

У результаті було знайдено такий приріст зрушень, або такий інтервал часу між попередньою та наступною сесією інструментальних спостережень, який забезпечував максимальну достовірність виявлення дисипативних структур. Було встановлено, що експериментальна гістограма достовірності виявлення дисипативних структур узгоджується з логнормальним законом розподілу, а оптимальний інтервал моніторингу знаходиться у межах часу, протягом якого приріст необоротних зрушень становить від 2 до 10 середньоквадратичних похибок вимірювань. У такому інтервалі ймовірність того, що дисипативна структура буде виявлена є не меншою за 75 %. Максимальна достовірність на рівні 95 % знаходиться у межах 3-5 похибок вимірювань. За умов зменшення інтервалу результати вимірювань зіставні з похибкою, а з перевищенням оптимального діапазону суттєво зростає ймовірність промаху, або втрати певної структури. З врахуванням уточненого інтервалу інструментальних спостережень були виконані експерименти, які викладені у наступних пунктах.

## II. Дослідження близької взаємодії породних фрагментів

Накен (1981) показав, що дисипативні структури виникають у результаті синергетичних процесів, які обов'язково супроводжуються кооперацією компонент, з яких складається певна термодинамічна система. Масштабний досвід досліджень дисипативних структур вказує на те, що важливу роль у їх виникненні відіграють близькі, та дальні взаємодії компонент відкритих термодинамічних систем. На це вказують наприклад Cuestas et al., (2017), а також Ma et al., (2015), які встановили важливу роль близьких і дальніх взаємодій молекул внаслідок їх притягнення, Nitzan et al., (2014), що виявили важливий ефект взаємодії генів, які розташовані на віддалених локусах, Vuksanović et al., (2014), довівши взаємну активність рознесених у просторі ділянок мозку, Wu et al., (2011), які вказують на важливість врахування дальньої взаємодії атомів.

Отже було прийнято рішення дослідити близьку взаємодію породних фрагментів на поверхні підземної виробки. Вентиляційний штрек був пройдений по пласту  $s_{10}$  шахти Південнодонбаська на глибині 560 м. Виробка була закріплена рамно-анкерним кріпленням. Лава відпрацьовувала пласт потужністю 1,9 м зворотним ходом зі швидкістю 3,1 м на добу. Середньозважена міцність порід покрівлі становила 30 МПа у перерахунку на масив. Площа перерізу штреку становила 13,7 м<sup>2</sup>. У зоні опорного тиску навколо штреку активізувались процеси руйнування уміщуючого масиву, які супроводжувались інтенсивними незворотними зрушеннями і деформаціями порід. Покрівля була посилена рядами з 5 двометрових анкерів через 1 м.

Вважалось, що горизонтальна витягнута підземна виробка перебуває у стані плоского деформування, тобто усі деформації оточуючого масиву відбуваються виключно у площині вертикального перерізу виробки й повністю відсутні у нормальному до неї напрямку, тобто уздовж вісі виробки. Результати інструментальних спостережень, виконаних авторкою даної статті спростували таке припущення. Незворотні зрушення породної товщі спостерігали на дев'яти поряд встановлених анкерах, якими була закріплена покрівля експериментальної виробки (рис. 1, б). Стандартна похибка вимірювань становила  $\pm 1,9$  мм.

Було встановлено, що величина зрушення масиву уздовж вісі виробки на порядок перевищує похибку вимірювань, внаслідок чого початковий вертикальний переріз виробки деформується й перестає бути плоским. Більш того, практично на всіх парах сусідніх реперів зафіксовано протифазний характер варіації відстаней: у той час, як реperi однієї пари віддалялись один від одного у результаті відносного розтягнення товщі уздовж вісі виробки, сусідня пара зближувалась і навпаки. Іншими словами деформації масиву уздовж вісі виробки періодично змінювали свій знак. Це видно на 28, 37, 43, 63, та 66 добу інструментальних спостережень.

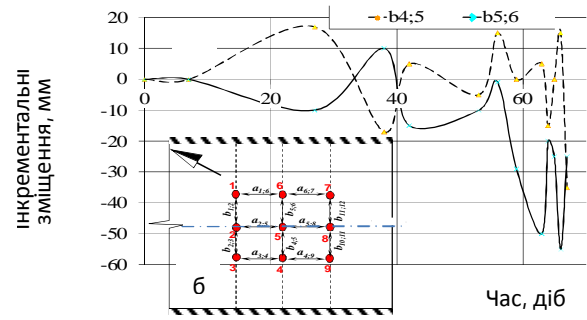


Рис. 1. Варіація відстані між суміжними анкерами.

Зокрема, пари реперів, орієнтовані уздовж поздовжньої вісі виробки показали різницю «розширення – зближення» у межах 56 мм проти 75 мм, що більш ніж у 30 разів перевищує похибку вимірювань і однозначно свідчить про те, що у витягнутій підземній виробці відбуваються знакозмінні зміщення порід уздовж її вісі, що виключає можливість моделювання її напружено-деформованого стану у постановці плоскої деформації.

Отже, очевидно, що суміжні фрагменти масиву гірських порід навколо підземної виробки зміщуються за межею міцності у режимі необоротного деформування по черзі: коли один фрагмент прискорюється, суміжний уповільнюється, щоб пропустити сусідній блок і навпаки. Достовірність цього висновку додатково підтверджується результатами нівеліровки головок анкерів, оскільки різниця осідань сусідніх анкерів сягала 100–240 мм на фоні загального осідання покрівлі виробки у 385 мм.

Вказаний експеримент продемонстрував, що суміжні блоки й фрагменти уміщуючих порід зрушуються по черзі у просторі і часі. Це забезпечує можливість деформування перерізу підготовчої виробки, навколо якої ступені свободи для переміщень гірського масиву суттєво обмежені у порівнянні з масою ґрунту, що перебуває у стані активного зсуву на земній поверхні. Саме у цьому полягає механізм близької взаємодії суміжних фрагментів масиву гірських порід.

Аналіз експериментальних даних показав, що середня тривалість часового інтервалу  $\Delta t$  між послідовною зміною прискорень незворотних зрушень суміжних фрагментів на уповільнення і навпаки залежить від покажчика  $x = \gamma H/R$ , де  $\gamma H$  є вертикальна компонента гірського тиску, яка є пропорційною щільності порід  $\gamma$  й глибині розміщення виробки  $H$ ,  $R$  - межа міцності породи на одноосьовий стиск. З достовірністю 87% ця залежність описується наступною степеневою функцією,

$$\Delta t = 4,61x^{-1,473}, \quad (2)$$

область дії якої обмежується величиною покажчика  $x$  не менш ніж 0,33. Цей мінімальний поріг визначає межу стійкості порід, нижче якої вони знаходяться в пружному стані, що виключає незворотні зрушення й деформації, а й отже можливість виникнення дисипативних структур.

### III. Встановлення дальньої взаємодії породних кластерів

Як свідчать результати попередніх досліджень, дальня взаємодія компонентів відкритих термодинамічних систем є головним чинником, який сприяє самоорганізованому утворенню дисипативних структур (Cruz et al., 2017; Cuestas et al., 2014). Натурний експеримент здійснювався в уклоні блока 10 ш/у «Покровське», який проходився комбайном КСП43 з площею перерізу 20,3 м<sup>2</sup> на глибині 845 м по пласту d<sub>4</sub>. Виробка була закріплена металевими піддатливими рамами КШТУМ через 0,8 м, а також сталі-полімерними й канатними анкерами довжиною відповідно 2,9 м і 5 м. Зазори між рамами й породним оголенням заповнювались буллфлексами або гнучкими емностями, в які накачувалась піщано-цементна суміш зі спеціальними добавками для

швидкого твердіння. Експериментальна ділянка була обладнана через добу після проходки біля рам № 1430 і № 1429, між якими пробурили три свердловини: одну у покрівлю виробки і дві у її бокові стінки. У свердловинах встановили глибинні репери, тяги від яких вивели у порожнину виробки. Глибинні репери у вертикальній свердловині були розміщені на глибині 0,5 м, 1,8 м, 2,3 м, 3,2 м, 4,0 м, 5,2 м і 6,5 м. У лівій стінці репери були встановлені на глибині 1,9 м, 2,9 м і 3,8 м, а у правій відповідно на 1,0 м, 2,5 м і 3,9 м.

Через 19 діб зміщення порід покрівлі на контурі виробки досягло 300 мм, й затухало в глибину масиву (рис. 2, а). Максимальне розшліщення породних шарів у покрівлі виробки відбулось на інтервалі 1,8 - 3,2 м від контуру виробки і становило 0,116 - 0,125 на нижній частині інтервалу й 0,058 - 0,074 на верхній (фрагмент б). Чим далі від виробки, тим менше було розпушення порід.

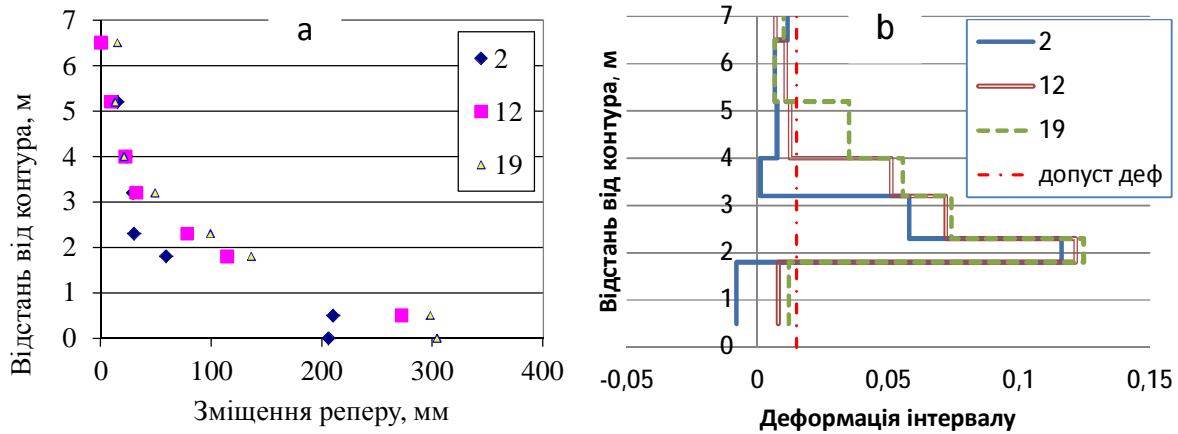


Рис. 2. Осідання покрівлі (а) і розшарування її інтервалів (б).

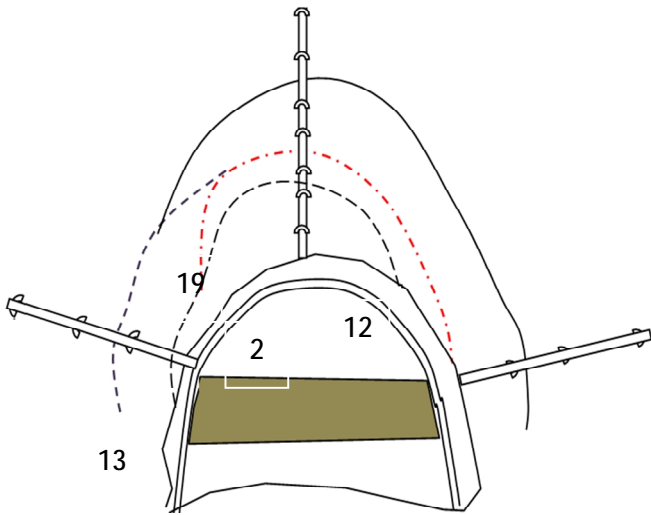


Рис. 3. Розвиток зони дезінтегрованих порід навколо виробки.

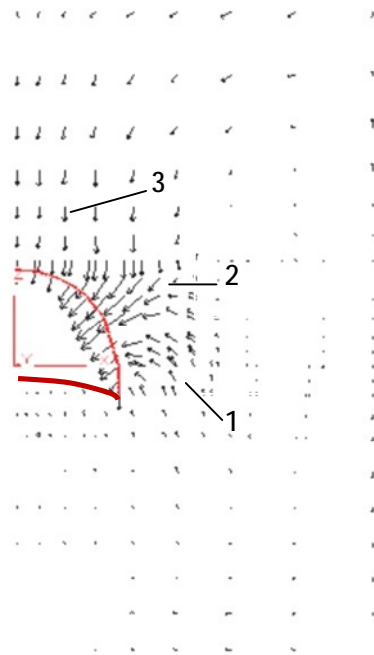


Рис. 4. Кластерні паттерни дисипативних структур.

На основі результатів випробувань порід покрівлі у лабораторних умовах було встановлено, що їх гранична деформація розтягування становила 0,015. Таким чином порівнюючи фактичні деформації розтягування масиву з її допустимим рівнем, вдалось встановити положення зон руйнування порід навколо виробки по всім трьом свердловинам. Динаміка розширення зон руйнації гірського масиву навколо експериментальної виробки відображена на рис. 3. По 2-й добі після першого спостереження (або через 3 доби після проведення виробки) були зруйновані породи у склеповій частині виробки на висоту приблизно 2 м й у лівому боці на глибину 0,4 м. Положення границі зруйнованого масиву окреслено кривою, помічено цифрою 2. Через 12 діб зона руйнації порід розширилась у покрівлю на 3,6 м, а по наступній (13-й) добі – на 3 м у лівий бік. Чергове розширення зони зруйнованих порід відбулось через 19 діб у покрівлю на 4,8 м й правий бік виробки на 2 м.

Отже, розповсюджене уявлення про те, що зона зруйнованих порід розширюється навколо підземної виробки у вигляді концентричних еліпсів (Khomenko et al., 2016), нами було уточнено. Навколо підземної виробки гірський масив руйнується узгоджено, а зона його дефрагментації розширюється окремими несиметричними відносно контуру виробки порціями по черзі у просторі й часі, що свідчить про дальню взаємодію кластерів порід, які були зруйновані раніше й перешли у позамежний стан. Одночасне синхронне розширення зруйнованої зони порід навколо підземної виробки не вигідне з точки зору витрат енергії, або її розсіювання і не відповідає мінімуму надлишкового виробництва ентропії (формула 1). Саме тому реалізувався варіант почергового розвитку зони позамежного стану навколо виробки. Вказаний ефект був виявлений завдяки дотриманню належного інтервалу між послідовними інструментальними спостереженнями.

Те, що дисипативні структури навколо підземної виробки виникають завдяки дальній взаємодії кластерів масиву, який перейшов у позамежний стан, підтверджується результатами комп'ютерного моделювання. Для математичного моделювання необоротних зрушень і деформацій був застосований пакет FLAC3D. Модель відображала у тривимірному просторі аналогічну гірничо-геологічну й гірничотехнічну ситуацію, в якій проходила й підтримувалась експериментальна виробка, а також граничні умови й початковий стан системи. Для відображення процесу переходу порід у позамежний стан залучалась модель міцності Кулона-Мора, а подальше незворотне зрушення масиву відображалось другим законом Ньютона у диференційній формі. Таким чином забезпечувалось достовірне моделювання необоротних процесів, оскільки час враховувався явним безпосереднім способом.

На рис. 4 наведено один з поточних паттернів поля інкрементальних зрушень масиву навколо правої половини підготовчої виробки. Аналіз результатів моделювання показав, що процес розвитку зруйнованої зони навколо виробки

супроводжується періодичними біфуркаціями дисипативних систем, паттерни яких складаються з кластерів або груп породних фрагментів.

Так на певний момент моделювання паттерн або мозаїка дисипативної структури масиву, що сформувалась навколо виробки, складався з трьох основних кластерів. Кластер 1 має вигляд ротора, який зароджується у породах підшви виробки й розвивається у її боковій стінці, заганняючи зруйновані породи у порожнину виробки через нижню ділянку правої стінки. У цей же час кластер 2 у вигляді потоку збирає зруйновані фрагменти масиву з покрівлі й бокових порід, та направляє їх у порожнину виробки через верхню ділянку бокової стінки. Кластер 3 формується у породах покрівлі, причому його основна дія реалізується у підживленні енергією кластера 2.

Важливо, що паттерн дисипативної структури багатократно (кілька десятків разів) періодично й стрибкоподібно змінювався під час розвитку зони руйнування масиву навколо виробки, що віддзеркалює біфуркації дисипативних структур, які відбуваються у відкритих термодинамічних системах. Дальня взаємодія кластерів проявлялася у тому, що активність дисипативної структури навколо виробки змінювалась у просторі й часі. Практично не було такого періоду, коли б інтенсивні зрушення зруйнованих порід відбувались у всіх напрямках одночасно, тобто з покрівлі, боків та підшви виробки. Зазвичай, ці три основні напрямки активності чергувались між собою. На рис. 4 як раз показаний момент, коли найбільш активно розсіювання енергії гірського тиску відбувалось у боковій стінці виробки. Породи покрівлі здійснювали допоміжну або вторинну роль, а у породах підшви процес дисипації взяв паузу.

У наступний момент паттерн дисипативної структури радикально змінювався, й активність необоротних зрушень переміщувалась у покрівлю або підшву і так далі. Саме цей узгоджений порядок у часі й просторі наочно вказує на дальню взаємодію кластерів, й сприяє мінімізації надмірного виробництва ентропії. Як показав експеримент, ближня взаємодія породних фрагментів відбувається у масштабі десятків сантиметрів, тоді як дальня взаємодія породних кластерів реалізується на відстані кількох метрів, тобто на порядок більше. Отже близька й дальня взаємодії характеризуються різними учасниками або компонентами (породні фрагменти – кластери), а також масштабом відстаней, який відрізняється на порядок.

Встановлення закономірностей еволюції дисипативної структури у масиві гірських порід, який перебуває у процесі активних необоротних зрушень й деформації дозволило обґрунтувати новий принцип управління стійкістю підземних споруд, наземних природних об'єктів або конструкцій. Наразі практично усі способи й технології закріплення підземних споруд або укріплення ґрунтових схилів базуються на протидії необоротним зрушенням масивів та ґрунтів у напрямку, який характеризується максимальною амплітудою сумарних зрушень. Зсуви ґрунтових



схилів укріплюють так, щоб протидіяти переміщенню ґрунту уздовж максимального градієнта сили тяжіння. Підземні споруди закріплюють стояками або анкерами, осі яких орієнтують уздовж активної сили гірського тиску, або в радіальних напрямках, впродовж яких відбуваються основні активні зрушення масиву оточуючих порід.

Проте біфуркації дисипативних структур направлені на створення умов для накопичення ступенів свободи окремим породним та ґрунтовим фрагментам, які намагаються зміщуватись у той бік, де є запас такої свободи. Як з'ясували наші дослідження, окремі породні фрагменти й їх кластери вимушені тимчасово змінювати напрямок руху, використовуючи як поступальні (для потоків), так і обертальні (для роторів) ступені свободи, що не співпадають з напрямком генерального необоротного руху. Отже доцільно обмежувати не тільки ту ступінь свободи, яка співпадає з основним або головним напрямком необоротних зрушень ґрунту або гірського масиву, але й решту свобод, які на перший погляд є вторинними.

## Висновки

Ґрунт, наноси, та масив гірських порід являють собою відкриті термодинамічні системи, що можуть створювати дисипативні структури під дією термодинамічних сил і потоків, в якості яких

виступають гравітаційні й тектонічні сили і необоротні зрушення та деформації. Вказані дисипативні структури створюються у масиві гірських порід, що деформується за межею міцності й виникають у результаті близької взаємодії породних фрагментів і дальньої кооперації кластерів і виявляються моніторингом його елементарних зрушень, величина яких знаходиться у межах 2-10 середньоквадратичних похибок вимірювання зрушень.

Близька взаємодія суміжних породних фрагментів здійснюється у вигляді почергового їх зрушення у протифазному режимі, коли один фрагмент прискорюється у той час як суміжний уповільнюється і навпаки, при чому середня частота таких коливань пропорційна показнику  $\gamma H/R$ , де  $\gamma H$  є вертикальна компонента гірського тиску,  $R$  - межа міцності породи на одноосовий стиск.

Дальня взаємодія породних кластерів відображається почерговим розвитком у часі і просторі зони позамежного стану гірського масиву, а також варіацією кластерної мозаїки або паттернів дисипативних структур у середині цієї зони.

Це дозволило обґрунтувати новий принцип забезпечення стійкості масивів гірських порід шляхом активного обмеження кількості (аж до трьох) поступальних й обертальних ступенів свободи масиву, що деформується у позамежному стані.

*Захарова Л.М.* - кандидат технічних наук, докторант.

- [1] S.M.A. Cruz, J.M.C. Marques, Computational and Theoretical Chemistry 1107, 82 (2017).
- [2] E. Cuestas, M. Garagiola, F.M. Pont, O. Osenda, P. Serra, Physics Letters A, In Press, Uncorrected Proof, Available online 5 May 2017.
- [3] P. Glensdorf, I. Prigogine, Thermodynamic theory of Structure, Stability and fluctuations (Wiley, Brussels, 1971).
- [4] V. Griniov, L. Zakharova, I. Dedich, V. Nazimko, Mining of mineral deposits 11(1), 13(2016).
- [5] H. Haken, The science of structure: synergetics (Van Nostrand Reinhold, New York, 1981).
- [6] O. Khomenko, M. Kononenko, M. Netecha, Mining of Mineral Deposits 12(2), 50 (2016).
- [7] D. Kondepudi, I. Prigogin, Modern thermodynamics: from heat engines to dissipative structures. Second edition. (John Wiley & Sons, New York, 2015).
- [8] Z. Lubosik, S. Prusek, A. Wrana, 34th International Conference on Ground Control in Mining (WVU, Morgantown, 2015).
- [9] F. Ma, X. Ma, Applied Mathematics and Computation 265, 854 (2015).
- [10] N. Marchettini, E. Del Giudice, V. Voeikov, E. Tiezzi, Journal of Theoretical Biology 265(4), 511 (2010).
- [11] M.I. Mar'yan, N.V., Yurkovych, Physics and chemistry of solid state 17(1), 31 (2016).
- [12] J. Miles, A.Thorpe, Coastal Engineering 98, 65 (2015).
- [13] M. Nitzan, A. Steiman-Shimony, Y. Altuvia, O. Biham, H. Margalit, Biophysical Journal 106(10), 2254 (2014).
- [14] A.Vattré, Journal of the Mechanics and Physics of Solids, In Press, Accepted Manuscript, Available online 23 April 2017.
- [15] V. Vuksanović, P. Hövel, NeuroImage 97(15), 1 (2014).
- [16] J. Wu, X.Y. Lü, Optics Communications 284(7), 2083 (2011).
- [17] J.C. Zhang, W.Y. Xu, H.L. Wang, R.B. Wang, Q.X. Meng, S.W. Du, International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences 84, 130 (2016).

Л.М. Захарова

L.M. Zakharova

## **Dissipative Structures Following Damaging and Irreversible Deforming of the Ground and Rock Mass**

*Institute for Physics of Mining Processes NAS Ukraine, 2A, Simferopol St., Dnipro, e.mail: [mila2017ma@gmail.com](mailto:mila2017ma@gmail.com)*

The purpose of the paper is investigation of the dissipative structures that occur in solids on the instance of rock mass during its damaging and irreversible deforming. Ground movement monitoring of surrounding underground roadway rock mass and landslides has been employed as the method of investigation. The author of this paper registered the dissipative structures that dispersed the ground pressure energy, periodically changing their patterns during irreversible deformation. It was found for the first time that short interaction of the rock fragments and far cooperation of the clusters minimize the entropy production, and are the form in which the dissipative structures appear. Space and time parameters of these structures evolution have been investigated. In order to achieve the practical relevance of the experimental findings a new principle of constructions stability enhancement were developed. Both the translational and rotational degree of freedom should be restricted for moving ground in three dimensional state.

**Key words:** solids, strength, irreversible deformation, dissipative structure, self-organization, far interaction, cluster.

**БЕЛЯЄВУ**  
**Олександрю Євгеновичу**

*професору, доктору фізико-математичних наук,  
члену-кореспонденту НАН України, лауреату Державної премії  
України, лауреату премії Академії наук України, Білорусі і Молдови і  
премій НАН України імені В.Є. Лашкарьова та імені  
Н.Д.Моргуліса, директору Інституту фізики напівпровідників  
ім. В.Є. Лашкарьова НАН України*



**70**

*У честь Вашого 70-ліття прийміть найщиріші вітання з  
побажаннями міцного здоров'я, сімейного благополуччя, душевної  
гармонії. Нехай життя приносить незабутні враження та яскраві  
події, завжди справджуються заповітні мрії, доля дарує повні щастя  
роки! А ця прекрасна пора року принесе Вам тепло душі, багатство  
думок, здійснення творчих задумів і планів.  
**З роси і води Вам, Олександрю Євгеновичу!***

**Редакційна колегія**

25 червня виповнилося 70 років доктору фізико-математичних наук, професору, члену-кореспонденту НАН України, лауреату Державної премії України, лауреату премії Академії наук України, Білорусі і Молдови і премій НАН України імені В.Є. Лашкарьова та імені Н.Д.Моргуліса, директору Інституту фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України **Олександрю Євгеновичу Беляєву**.

Беляєв О.Є. народився в м. Київ. В 1972 році закінчив фізичний факультет Київського державного університету (зараз Київський національний університет) імені Тараса Шевченка за спеціальністю рентгенометалофізика. Свій науковий шлях розпочав у 1973 р. інженером Інституту напівпровідників АН УРСР (тепер Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України). У 1980 р. він захистив кандидатську, а в 1991 р. докторську дисертації. В 2006 р. його обрано членом-кореспондентом НАН України. З 2003 р. О.Є. Беляєв – заступник директора, а з 2015 р. - директор Інституту фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України.

О.Є. Беляєв – відомий вчений в галузі фізики напівпровідників. Ним проведено систематичні дослідження процесів електропереносу і рекомбінації нерівноважних носіїв заряду у вузькощілинних немагнітних і напівмагнітних твердих розчинах за наявності флуктуації основних параметрів напівпровідників, спостережено індукований магнітним полем перехід метал-неметал андерсонівського типу у вузькощілинних твердих розчинах на основі сполук типу  $A^{II}B^{VI}$  та перехід у стан з мінімальною металічною провідністю в безщілинному  $Cd_xHg_{1-x}Te$ . Для напівмагнітних напівпровідників  $p$ -типу встановлено, що термодинамічні флуктуації локальної намагніченості призводять до стрибкового переносу заряду з участю збуджених за спіном рівнів акцептора, а нерівноважний розподіл носіїв у флуктуаційно уширеній домішковій зоні, що виникає при ударній іонізації домішок у вказаних матеріалах, призводить до струмової бістабільності  $S$ -типу.

Окремий цикл робіт О.Є. Беляєва було присвячено вивченню природи і властивостей домішкових центрів, що формують метастабільні і резонансні стани у напівпровідниках, у результаті чого підтвердилась модель сильної граткової релаксації для  $DX$ -центрів у твердих розчинах  $Al_xGa_{1-x}As$ , виявлено також у залишковій фотопровідності прояв водневоподібних станів, пов'язаних зі вторинними мінімумами зони провідності. Найбільш важливим результатом цього циклу є визначення абсолютного положення екстремумів зон  $\Gamma_6$  та  $\Gamma_8$  залежно від складу.

Методи емнісної і магніто-тунельної спектроскопії, розвинуті Беляєвим О.Є. та його учнями, суттєво розширили експериментальні можливості в дослідженні низьковимірних систем (квантових ям, квантових дротів, квантових точок). На сьогодні Беляєв О.Є. та очолюваний ним відділ досліджує вплив спонтанної і  $p'$ -езо-поляризації в гетероструктурах на основі нітридів металів підгрупи Al на формування двомірного електронного газу на межі поділу  $Al_xGa_{1-x}N/GaN$  та на процеси струмопереносу в таких структурах.

За час своєї наукової діяльності О.Є. Беляєв опублікував понад 300 наукових праць, в тому числі 9 монографій, неодноразово і успішно доповідав свої роботи на конференціях високого міжнародного рівня, під його керівництвом захищено 13 кандидатських та одна докторська дисертації, ряд його учнів успішно працюють у провідних наукових лабораторіях різних країн близького і далекого зарубіжжя. Він є почесним доктором Східноєвропейського національного університету імені Лесі Українки.

З 2003 р. він очолює відділ електричних і гальваноманітних властивостей напівпровідників. В 2004-2014 рр. був заступником академіка-секретаря Відділення фізики і астрономії НАН України. Характерною ознакою фундаментальних досліджень Беляєва О.Є. є їх практична направленість, про що свідчить активна співпраця з НДІ “Оріон” (м. Київ) та іншими виробничо-промисловими підприємствами.

Беляєв О.Є. є головою спеціалізованої вченої ради із захисту докторських дисертацій в ІФН ім. В.Є. Лашкарьова НАН України та членом спеціалізованої вченої ради при Волинському державному університеті імені Лесі Українки. Він член Українського фізичного товариства, Американського фізичного товариства, Міжнародного товариства оптичних інженерів, а також член редакційної колегії журналів “Semiconductor Physics, Quantum and Optoelectronics” та “Технология и конструирование в электронной аппаратуре”.

Тож бажаємо Вам, вельмишановний і дорогий Олександрє Євгеновичу, нових вагомих здобутків на науковій ниві в ім'я України і на благо нашого народу, зичимо козацького здоров'я в подальшому житті, збереження бадьорості, натхнення і енергії ще на довгі роки.

Хай ця прекрасна літня пора принесе Вам тепло душі, багатство думок, звершення всіх Ваших задумів, планів, надій і сподівань. Ми, прикарпатці, цінуємо Вашу дружбу і підтримку! Нехай на Вашому життєвому полі проростають лише плоди добра, щастя і добробуту, хай Вам і надалі успішно працюється, хай таланиться.

З роси і з води Вам, дорогий Олександрє Євгеновичу!

Друзі, колеги

## Інформація для авторів

**Увага! Змінено правила оформлення статей!!!**

### ЗАГАЛЬНА ІНФОРМАЦІЯ

Журнал “*Фізика і хімія твердого тіла*” визнаний фаховим виданням із фізико-математичних, хімічних та технічних наук. Журнал видається один раз на квартал зі статтями українською та англійською мовами.

Журнал індексується у міжнародних базах даних:

- Index Copernicus
- Ulrich's Periodicals Directory
- Directory of Research Journal Indexing;
- Cross Ref
- Google Scholar
- MIAR
- Український реферативний журнал «Джерело»
- Перелік українських індексованих журналів (<http://usj.org.ua/>)

**Зверніть увагу!!!**

*Починаючи з 2017 року, журнал “Фізика і хімія твердого тіла” буде виходити у двох варіантах:*

*1) Мовою оригіналу з анотацією українською та англійською мовами (ISSN 1729-4428 (Print), ISSN 2309-8589 (Online));*

*2) Англійською мовою з анотацією українською мовою (ISSN 2309-8589 (Online));*

*(обидві версії будуть у знаходитися у відкритому доступі на сайті журналу).*

*Редакційна колегія, відповідно, просить надсилати статті українською мовою та копію – англійською.*

Редакція прагне якнайширше представити Ваші оригінальні наукові результати серед світової наукової спільноти через їх поширення у провідних міжнародних наукометричних базах.

В журналі “*Фізика і хімія твердого тіла*” (ФХТТ) друкуються статті, які містять відомості про наукові дослідження та технічні розробки у напрямках:

1. Кристалохімія і термодинаміка твердого тіла;
2. Фізика, хімія і технологія кристалів та тонких плівок;
3. Фізика і хімія поверхні;
4. Наноструктури і нанотехнології;
5. Вимірювання властивостей матеріалів;
6. Фазові діаграми рівноваги;
7. Гетерогенні системи та міжфазні взаємодії;
8. Композитні та конструкційні матеріали;
9. Інформаційні та електронні технології;
10. Фізика і техніка НВЧ.

При подачі статті до розгляду необхідно вказати напрямок, до якого відноситься стаття (з вище перерахованих).

Всі наукові статті, що надійшли до редакції, підлягають обов'язковому рецензуванню. Рецензування проводиться анонімно (детальні умови – на сайті журналу).

### ПРАВИЛА ОФОРМЛЕННЯ СТАТТІ

Структура поданої статті оформляється наступним чином.

1. **Коди PACS** або УДК.
2. **Ініціали та прізвище** (а) автора (ів).
3. **Назва статті** має бути лаконічною і відображати суть статті, відзначається напівжирним шрифтом (16 кегль), у назві статті не допускається запис скорочень, навіть загальноприйнятих.
4. **Установа**, де виконано роботу (повна поштова адреса, адреса електронної пошти). Якщо колектив авторів включає співробітників різних установ, то слід вказати місце роботи та електронну адресу кожного автора.
5. **Анотація**: об'єм – до 200 слів (написана мовою статті). Ключові слова: їх кількість не повинна перевищувати десяти одиниць. Допускається використання нероздільних термінів, що складаються з двох-трьох слів.

**6. Текст статті.** Послідовність подачі матеріалу у статті - вступ, головна частина (з можливим розбиттям на розділи і підрозділи), висновок. Набирати шрифтом Times New Roman 10 кеглем з одиничним міжрядковим інтервалом (всі поля: зверху, знизу, зліва і справа – по 2 см). а також заголовки підрозділів (11 кегль). Текст набирати в одну колонку. Всі одиниці вимірювання повинні бути у Міжнародній системі одиниць (СІ).

Загальний обсяг статті, включаючи рисунки, таблиці, не повинен перевищувати 8 сторінок, укладених згідно вимог журналу; обсяг оглядових статей – до 25 стор. Текст статті приймається у форматі MS Word (\*.rtf; \*.doc; \*.docx).

Рівняння необхідно друкувати у редакторі формул MS Equation Editor. Необхідно давати визначення величин, що з'являються в тексті вперше.

Таблиці повинні бути виконані на окремих сторінках у табличних редакторах. Використання символів псевдографіки для оформлення таблиць не дозволяється.

Рисунки приймаються у форматах: TIFF, GIF, BMP, JPEG. Розмір файлу кожного рисунка не повинен перевищувати 1 Mb. Всі графічні зображення подаються окремим файлом із зазначенням підпису до рисунка, шириною до 8 см або до 16 см кожен. Файли з малюнками нумерують згідно з їх появою в тексті статті, наприклад, рис. 1. і т.д. Товщина осі на графіках повинна складати 0,5 pt, товщина кривої – 1,0 pt. Рисунки повинні бути якісні, розміри підписів до осей та шкали – 10 pt при вказаних вище розмірах рисунка.

Ілюстрації приймаються до друку тільки високоякісні. Підписи і символи повинні бути вдруковані.

**7. Відомості про авторів:** прізвище, ім'я, по-батькові, науковий ступінь, вчене звання, посада та електронна адреса кожного з співавторів. Слід вказати адресу для листування з відповідальним автором поданої статті (бажано вказати мобільний телефон).

**8. Посилання на літературу:** повинні нумеруватись послідовно у порядку їх появи в тексті статті. Література повинна подаватись на мові оригіналу та транслітеровано латиницею окремим файлом.

Для посилань використовуються наступні формати:

Книги: Автор(и) (ініціали, потім прізвища), Назва книги (Видавництво, місто, рік видання).

*Приклад:*

[1]. В.К. Ridley, Quantum Processes in Semiconductors (Clarendon Press, Oxford, 1999).

Журнали: Автор(и) (ініціали, потім прізвища), Назва журналу (використовуються аббревіатури тільки для відомих журналів), номер тому (номер випуску в дужках), номер початкової сторінки (рік видання в дужках).

*Приклад:*

[2]. N. Blutzer, A.S. Jensen, Opt. Eng. 26(3), 241 (1987).

Матеріали конференцій: Автор(и) (ініціали, потім прізвища), Назва конференції (видавництво, місто, рік), номер сторінки.

*Приклад:*

[3]. L. Stanko, XIV International Conference on Physics and Technology of Thin Films and Nanostructures (Vyshha shkola, Lviv, 2013), p. 120.

**9. Анотація англійською мовою.** В кінці статті вказати ініціали та прізвище (а) автора (ів), назву статті, установа, де виконано роботу, а також анотацію з ключовими словами англійською мовою (для статті, що подається англійською мовою – наведені дані вказати українською мовою).

Основні критерії якості анотації англійською мовою до україномовних статей:

1. Інформативними (не містити загальних слів).
2. Оригінальними (не бути калькою україномовної анотації).
3. Змістовними (відобразити основний зміст статті і результати досліджень).
4. Структуровані (слідувати логіці опису результатів у статті).
5. «Англомовними» (написані якісною англійською мовою).
6. Компактними (укладатися в об'єм від 100 до 250 слів).

**10. До статті додаються:**

1. Угода про передачу авторських прав.
2. Перелік можливих 2-х рецензентів, вказавши їх електронну адресу та заклад.

**11.** Статті подаються лише в електронному вигляді електронною поштою на адресу редакції журналу “Фізика і хімія твердого тіла” [journal.pcsc@gmail.com](mailto:journal.pcsc@gmail.com) ; [fcsc@pu.if.ua](mailto:fcsc@pu.if.ua).





# Замовляйте наш журнал на 2017 рік!

Ф. СП-1

Державний комітет зв'язку та інформатизації України

**АБОНЕМЕНТ** На \_\_\_\_\_ журнал 22938  
 „Фізика і хімія твердого тіла” (індекс видання)

На 200 рік по місяцях											
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12

Куди: \_\_\_\_\_  
(поштовий індекс) (адреса)

Кому: \_\_\_\_\_  
(прізвище, ініціали)

ПВ	місце	літер
----	-------	-------

## ДОСТАВНА КАРТКА - ДОРУЧЕННЯ

На \_\_\_\_\_ журнал 22938  
 „Фізика і хімія твердого тіла” (індекс видання)

На 200 рік по місяцях											
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12

Куди: \_\_\_\_\_

поштовий індекс \_\_\_\_\_ місто/село \_\_\_\_\_  
 код вулиці \_\_\_\_\_ область \_\_\_\_\_  
 буд. \_\_\_\_\_ корп. \_\_\_\_\_ кв. \_\_\_\_\_ район \_\_\_\_\_  
 вулиця \_\_\_\_\_

прізвище, ініціали

### **Перевірте правильність оформлення передплати!**

На абонементі повинен бути проставлений відтиск касового апарата. При оформленні передплати (переадресування) без касового апарата на абонементі проставляється відтиск календарного штампеля відділення зв'язку. У цьому разі передплатнику видається абонемент з квитанцією про оплату вартості передплати (переадресування).

Передплатник із сплачених ним коштів за передплату доручає Розповсюджувачу сплатити Видавцю суму в розмірі видавничої вартості передплаченого видання на умовах і в строки, визначені Розповсюджувачем.

---

/підпис передплатника (фізичної особи або керівника юридичної установи, завірений печаткою)/



Всеукраїнський науковий журнал  
**ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА**

Ukrainian Scientific Journal  
**PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE**

**Том 18, № 2**  
**Volume 18, № 2**

**Відповідальні за випуск:**

фізико-математичні науки:  
доктор фізико-математичних наук, професор **Рувінський М.А.**  
хімічні науки:  
доктор хімічних наук, професор **Томашик В.М.**  
технічні науки:  
доктор технічних наук, професор **Ащеулов А.А.**

Комп'ютерна верстка

**Юрчишин Л.Д.**

Підписано до друку 15.06.2017 р. Формат 60×84/8.  
Гарн. Times New Roman. Умовн. друк. аркушів 7,7  
Тираж 100 екземплярів.

Друк: підприємець Голіней О.М.  
вул. Галицька, 128, м. Івано-Франківськ, 76008  
Тел. +38(0342) 58-04-32