

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

№ 3
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

journal.pcsc@gmail.com

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

journal.pcsc@gmail.com

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), Святєк З. (Польща), 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), **Swiatek Z.** (Poland), **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

Взаємозв'язок кристалічної, магнітної та доменної структури епітаксійних ферит-гранатових плівок (огляд)	275
<i>А.О. Коцюбинський</i>	
Огляд теорії мезоскопічних систем	282
<i>В.В. Федотов</i>	
Самоузгоджений розрахунок потенціального профілю GAN/AlN резонансно-тунельних структур	288
<i>І.В. Бойко, М.В. Ткач, Ю.О. Сеті</i>	
Вплив електричного поля на енергетичний спектр та міжпідзонний коефіцієнт поглинання електрона в сферичній багаточаровій квантовій точці CdSe/ZnS/CdSe	297
<i>В.А. Головацький, М.Я. Яхневич</i>	
Структурні та оптичні властивості тонких плівок ZnO, легованих Co та Ni, отриманих методом іонно-плазмового напилення	302
<i>І.Д. Столярчук, Г. І. Клето, А. Дзедіч</i>	
Особливості формування морфології поверхні кремнієвих пластин при дії лазерних імпульсів	309
<i>О.Ю. Бончик, С.Г. Кияк, І.А. Могіляк, Д.І. Попович</i>	
Вплив постадійної експозиції на повітрі сплаву Zr-Mn-Cr-Ni-V на циклічну стійкість	313
<i>Ю.М. Солонін, О.З. Галій, А.В. Самелюк, Л.О. Романова, К.О. Грайворонська</i>	
Особливості структурних неоднорідностей в легованих монокристалах антимоніду кадмію	321
<i>Ю.В. Коваль, Д.А. Захарчук, Л.В. Яцинський, Л.І. Панасюк, С.А. Федосов</i>	
Високотемпературні рентгенівські дифракційні дослідження тернарних сплавів Al-Ni-Hf	324
<i>О.В. Швед, С.І. Мудрий, Ю.О.Кулик</i>	
Особливості структурних, кінетичних та енергетичних характеристик скутерудиту $V_{x+y}Co_{1-y}Sb_3$	328
<i>Л.П. Ромака, Ю.В. Стадник, В.А.Ромака, А.М. Горинь</i>	
Особливості електричних характеристик напівізолюючих кристалів CdTe-CI	334
<i>Є.С. Никонюк, З.І. Захарук, С. В. Солодін, П.М. Фочук, С.Г. Дремлюженко, І.М. Юрійчук, Б.П. Рудик</i>	
Властивості високодисперсних систем на основі телуриду кадмію, отриманих шляхом електрохімічного диспергування	338
<i>С.Д. Борук, К.С. Дремлюженко, В.З. Цалий, І.М. Юрійчук, В.П. Кладько, А.Й. Гудименко, О.А. Капуш, С.Г. Дремлюженко, С.І. Будзуляк</i>	
Оптичне поглинання халькогенідних стекол $Ga_2S_3-La_2S_3$ легованих ербієм	342
<i>В.В. Галян, А.Г. Кевшин, І.А. Іващенко, І.Д. Олексеюк, І.В. Данилюк, Г.П. Шаварова</i>	

Хімічні науки

Спектроскопічне дослідження взаємодії у системах Ge-In₂O₃-M_xO_y (M-Sn(IV), La, Sm, Eu)	347
<i>В.Ф. Зінченко, І.Р. Магунов, Г.В. Нечипоренко, І.В. Стоянова, Л.В. Садковська</i>	

Харчовий керамічний посуд як джерело кадмієвої інтоксикації людського організму	354
<i>Л.Р. Бабчук</i>	
Термодинамічний аналіз перспективних реакцій отримання додекабориду алюмінію AlB_{12} із промислово-доступних безкисневих вихідних речовин	358
<i>О.О. Васільєв, В.Б. Муратов, Т.І. Дуда</i>	
Технічні науки	
Проблеми вибору мастил для етиленових компресорів високого тиску. 3. Дослідження в'язко-температурних властивостей мастил	365
<i>Г.О. Сіренко, І.В. Сулима, Н.В. Шмальцер</i>	
Сонячний термоелектричний генератор	372
<i>В.В. Прокопів, Л.І. Никируй, О.М. Возняк, Б.С. Дзундза, І.В. Горічок, Я.С. Яворський, О.М. Матківський, Т.М. Мазур</i>	
Особливості вимірювання потенціалів в субмікронних структурах високо інтегральних схем з використанням електрооптичного ефекту в рідких кристалах	376
<i>С.П. Новосядлий, Р.В. Івасюк, М.В. Котик</i>	
Інформація для авторів	382

Physics and Chemistry of Solid State
2017. – V. 18. – N 3

Content

Physical-Mathematical Sciences

Crystalline, Magnetic and Domain Structure of Epitaxial Ferrite-Garnet Films (Review)	275
<i>A.O. Kotsyubynsky</i>	
Review of Theory of Mesoscopic Systems	282
<i>V.V. Fedotov</i>	
Self-Consistent Calculation of Potential Profile of GaN/AlN Resonance Tunnelling Structures	288
<i>I.V. Boyko, M.V. Tkach, Ju.O. Seti</i>	
Effect of Electric Field on Energy Spectrum and Intersubband Absorption Coefficient of Electron in Spherical Multilayered Quantum dot CdSe/ZnS/CdSe	297
<i>V.A. Holovatsky, M.Y. Yakhnevych</i>	
Structural and Optical Properties of Co and Ni Doped ZnO Thin Films Prepared by RF Magnetron Sputtering	302
<i>I.D. Stolyarchuk, G.I. Kleto, A. Dziedzic</i>	
Peculiarities of Morphology Formation of Silicon Surface under the Action of Laser Pulses	309
<i>O.Yu. Bonchyk, S.G. Kiyak, I.A. Mohylyak, D.I. Popovych</i>	
The Influence Of Step-By-Step Air Exposition of the Zr-Mn-Cr-Ni-V Alloy on Cycle Life	313
<i>Yu.M. Solonin, O.Z. Galiy, A.V. Sameljuk, L.O. Romanowa, K.O. Graivoronska</i>	
Features of Structural Inhomogeneities in Doped Cadmium Antimonide Crystals	321
<i>Yu.V. Koval, D.A. Zakharchuk, L.V. Yashchynsky, L.I. Panasyuk, S.A. Fedosov</i>	

High-Temperature X-ray Diffraction Studies of Al–Ni–Hf Ternary Alloys	324
<i>O.V. Shved, S.I. Mudry, Yu.O. Kulyk</i>	
Features of Structural, Electrokinetic and Energy State Characteristics of $V_{x+y}Co_{1-y}Sb_3$ Skutterudite	328
<i>L.P. Romaka, Yu.V. Stadnyk, V.A. Romaka, A.M. Horyn</i>	
Peculiarities of Electrical Characteristics of Semi-Insulating CdTe-CI crystals	334
<i>Ye.S. Nykoniuk, Z.I. Zakharuk, S.V. Solodin, P.M. Fochuk, S.G. Dremlyuzhenko, I.M. Yuriychuk, B.P. Rudyk</i>	
Properties of Highly Dispersed Systems on The Base of Cadmium Telluride Obtained by Electrochemical Dispergation	338
<i>S.D. Boruk, K.S. Dremlyuzhenko, V.Z Tsalyi, I.M. Yuriychuk, V.P. Kladko, A.Y. Gudimenko, O.A. Kapush, S.G. Dremlyuzhenko, S.I. Budzulyak</i>	
Optical Absorption of Chalcogenide Glass $Ga_2S_3-La_2S_3$ Doped with Erbium	342
<i>V.V. Halyan, A.H. Kevshyn, I.A. Ivashchenko, I.D. Olekseuk, I.V. Danyliuk, G.P. Shavarova</i>	
Chemical Sciences	
Spectroscopic research of interaction in the systems $Ge-In_2O_3-M_xO_y$ (M-Sn(IV), La, Sm, Eu)	347
<i>V.F. Zinchenko, I.R. Magunov, G.V. Nechyporenko, I.V. Stoyanova, L.V. Sadkovska</i>	
Food's Ceramic Pot Source of Cadmium's Intoxication the Body Human	354
<i>L.R. Babchuk</i>	
Thermodynamic Analysis of Perspective AlB_{12} Synthesis Reactions from Industrially Accessible Oxygen-Free Compounds	358
<i>O. Vasiliev, V. Muratov, T. Duda</i>	
Technical Sciences	
Problems of Selection of Lubricants for Ethylene High-Pressure Compressors. 3. Investigation of Viscous-and-Thermal Properties of Lubricants	365
<i>H.O. Sirenko, I.V. Sulyma, N.V. Shmaltser</i>	
Solar Thermoelectric Henerator	372
<i>V.V. Prokopiv, L.I. Nykyruy, O.M. Voznyzk, B.S. Dzundza, I.V. Horichok, Y.S. Yavorskiy, O.M. Matkivskiy, T.M. Mazur</i>	
Features Potential Measurements in Submicron High Integral Circuits Structures Using Electro-Optical Effect in Liquid Crystals	376
<i>S.P. Novosyadlyj, R.V. Ivasuyk, M.W. Kotyk</i>	
Information for Authors	382

А.О. Коцюбинський

Взаємозв'язок кристалічної, магнітної та доменної структури епітаксійних ферит-гранатових плівок (огляд)

Чернівецький національний університет ім. Ю. Федьковича, вул. Коцюбинського 2, Чернівці, 58012, Україна, office@chnu.edu.ua

Здійснений літературний огляд сучасного стану досліджень ферит-гранатових плівок. Розглянуті основні кристалічні та магнітні характеристики тонких плівок залізо-ітрієвого гранату. Проаналізовано причини появи лабіринтної, полосової та циліндричної доменної структури. Показано, що доменна структура залізо-ітрієвого гранату, сильно залежить від багатьох параметрів плівок, зокрема від товщини, структурної досконалості поверхні та зразка в цілому. Проведено оцінку найбільш поширених методів синтезу, іонної імплантації та пост-ростової обробки ферит-гранатових плівок.

Дослідження залежностей між умовами отримання, хімічним складом, умовами постобробки, дефектною структурою та магнітними властивостями ферит-гранатових плівок мають вагомое практичне значення для отримання плівок з наперед заданими властивостями.

Ключові слова: Доменна структура, магнітна мікроструктура, епітаксійна плівка, залізо-ітрієвий гранат,

Стаття постуила до редакції 01.09.2017; прийнята до друку 05.09.2017.

Вступ

Магнітні матеріали зі структурою гранату подовжують знаходити широке застосування у приладах сучасної функціональної електроніки. Сфера їх використання в якості активного середовища традиційно включає пристрої на спінових хвилях, що працюють в області надвисоких частот, елементи твердотільних лазерів, прилади магнітооптики, засоби магнітного запису інформації, пристроях візуалізації слабких магнітних полів [1,2]. Особливий інтерес на сьогодні представляють плівки зі структурою гранату для потреб магнетронної спінтроніки [3] та магнетрон-оптичних гібридних систем [4]. В якості активного середовища для таких пристроїв як правило застосовуються гетероструктури на основі гранатових плівок, причому критично важливими стають питання взаємозв'язку між параметрами та дефектним станом кристалічної ґратки матеріалу, особливостями його магнітної та доменної мікроструктур [5].

I. Кристалічна структура ферит-гранатів

Ферит-гранати являють – складні оксидні сполуки з загальною формулою $\{c_3\}[a_2](d_3)O_{12}$, що належить до просторової групи $O_h^{10}(Ia3d)$. Аніони кисню утворюють кубічну об'ємноцентровану ґратку, формуючи три типи порожнин – 24 додекаедричних, 16 октаедричних та 24 тетраедричних (позначаються {}, [] та (), відповідно). Порожнини заповнюються катіонами, які утворюють додекаедричну (c), октаедричну (a) та тетраедричну (d) підґратку (позиції). Перші комплексні дослідження кристалічних та магнітних властивостей було проведено на структурі залізо-ітрієвого гранату $\{Y_3\}[Fe_2](Fe_3)O_{12}$ [6]. Заповнення порожнин усіх типів зумовлює стабільність структури гранату, яка водночас, є досить рухливою за рахунок порівняно великого об'єму, який припадає на формульну одиницю. Наявність позицій трьох видів відкриває широкі можливості для ізоморфного заміщення катіонів і, відповідно, створення нових матеріалів з прогнозованими структурними та магнітними властивостями. Іони Y^{3+} та Fe^{3+} можуть заміщуватися

(частково чи повністю) магнітними ($Mn^{3+}, Cr^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+}$) чи немагнітними ($Al^{3+}, Ga^{3+}, Ge^{4+}, Si^{4+}, V^{3+}$). Для збереження електронейтральності при заміщенні чотиривалентним іоном використовують введення двоховалентного (Ca^{2+}, La^{2+}). Особливості структури гранату, що характеризується вільним впорядкуванням координаційних тетраедрів, зумовлюють певні обмеження на розмір заміщуючих катіонів і приводять до неможливості різких відхилень від стехіометрії. Обмежувочим фактором заміщення є величина іонного радіуса катіона, яка визначає ймовірність входження іону в дану позицію. В додекаедричні позиції входять з радіусами в межах 90-120 пм, незалежно від електронної конфігурації. Для заповнення тетра- та октапозицій важливою є сферична симетрія основного стану електронних оболонок іонів в кристалічному полі відповідних позицій.

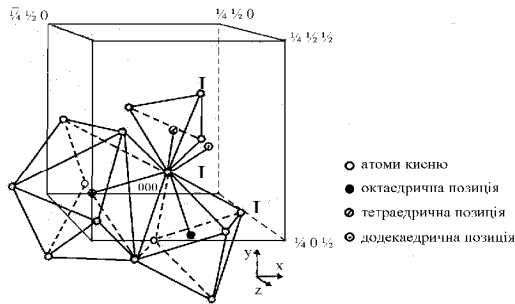


Рис. 1. Схематичне зображення кристалічної структури ЗІГ.

Постійну гратки багатокомпонентних гранатів можна розрахувати використовуючи правило Вегарда та дані для простих гранатів. Монокристал ЗІГ характеризується параметром кристалічної гратки $a = 1,2374$ нм, який може коливатися в межах $\pm 2 \cdot 10^{-4}$ нм в залежності від складу розчину-розплаву та технологічних умов вирощування [7].

II. Магнітна мікроструктура ферит-гранатів

Магнітні властивості окислів зі структурою гранату пояснюються з допомогою трьохпідграткової моделі антиферромагнетизму Нееля [8]. Для випадку залізо-ітрієвого гранату $\{Y_3\}[Fe_2](Fe_3)O_{12}$ іони, що знаходяться в трьох різних позиціях утворюють три магнітні підгратки, між якими діє непряма обмінна взаємодія через аніони кисню, що намагається встановити магнітні моменти підграток паралельно одна одній. Повна намагніченість ферит-гранатових плівок являє собою геометричну суму намагніченості трьох підграток, причому дві підгратки заліза є антипаралельними. Величина обмінної взаємодії визначається кутом зв'язку між відповідними позиціями. Максимальною буде взаємодія між іонами заліза в октаедричних та тетраедричних позиціях $Fe^{3+}(a) - O^{2-} - Fe^{3+}(d)$, де кут зв'язку рівний

$126,6^\circ$. Для інших позицій кут зв'язку становить, відповідно $Fe^{3+}(a) - O^{2-} - R(c) - 122,2^\circ$, $Fe^{3+}(d) - O^{2-} - R(c) - 120^\circ$. Обмінна взаємодія між однотипними іонами відносно мала і реалізується через два проміжні аніони $Fe^{3+}(d) - O^{2-} - O^{2-} - Fe(d)$ чи додатково через немагнітний катіон $Fe^{3+}(d) - O^{2-} - Ge^{4+} - O^{2-} - Fe(d)$. Величина та орієнтація магнітного моменту в с-позиції залежить від типу рідкоземельного елементу. Сумарний магнітний момент для ЗІГ при температурі 0 К складає $5\mu_B$ [9].

За рахунок слабкого впливу рідкоземельних іонів на обмінну взаємодію між a - та d -підгратками температура Кюрі мало залежить від типу рідкоземельних іонів, що входять в структуру і становить 565 ± 20 К_Б [9]. Для ЗІГ температура зникнення спонтанної намагніченості T_c становить 559 К.

Температурна залежність спонтанної намагніченості добре узгоджується з моделлю Нееля, для багатьох сполук зі структурою гранату характерний N -тип температурної залежності $4\pi M_s$ (наявна точка компенсації). Заміщення іонів Fe^{3+} немагнітними іонами веде до зменшення намагніченості насичення в підгратці d та збільшення в підгратці a . Для зменшення намагніченості насичення доцільним є заміщення Fe^{3+} іонами Ge^{4+} , що практично завжди займають d -позиції. Введення немагнітних іонів в a - та d -позиції порушує міжпідграткову взаємодію, що приводить до зниження температури Кюрі.

III. Магнітна анізотропія

Орієнтація вектора намагніченості визначається конкуруючим проявом одновісної, кубічної та ромбічної компонент анізотропії. Поряд з ними існує також однонапрявлена компонента анізотропії, для опису якої використовують моделі парного впорядкування або переважної заселеності, що базуються на припущенні про селективну заселеність домішковими іонами двох різних типів додекаедричних вузлів, нееквівалентних відносно напрямку росту кристалу [10]. За рахунок впливу зворотного магнітострикційного ефекту при умові напруженого стану плівки можливою є поява наведеної анізотропії [11]. Напруги в епітаксійних ФГП з'являються за рахунок різниці сталей граток плівки та підкладки чи в процесі технологічної обробки поверхні. В ряді випадків магнітопружня анізотропія, викликана іонним опроміненням поверхні плівки, використовується для компенсації ростової компоненти і, відповідно, зменшення енергії розмагнічування [12]. Максимальні значення константи одновісної анізотропії, індукованої неспівпадінням параметрів гратки підкладки та плівки, не перевищують 10^4 Дж·м⁻³ [13].

Для епітаксійних плівок ферит-гранатів з орієнтацією (111) в залежності від величини константи одновісної анізотропії K_u та намагніченості насичення M_s виникає два типи магнітної анізотропії [14]. Для випадку $K_u/2\pi M_s^2 \gg 1$ одновісна анізотропія перевищує власну кубічну анізотропію гранату і вісь легкого намагнічування

напрямлена вздовж нормалі до поверхні півки (111) (характерно для півок з циліндричними магнітними доменами, наприклад $\text{YSmLuCa}_3(\text{FeGeSi})_5\text{O}_{12}$). У випадку $K_u/2\pi M_s^2 \ll 1$ за рахунок власної кубічної анізотропії вектор намагніченості відхиляється на малий кут від площини півки. До півок із такими характеристиками належить залізо-ітрієвий гранат $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ та La — заміщені ЗІГ. Таким чином, хоча для епітаксійних гранатових півок, вирощених в площині (111) вісь легкого намагнічування перпендикулярна до площини півки, проте кут між вектором намагніченості та нормаллю до поверхні півки становить $75\text{--}85^\circ$ [15].

IV. Доменна структура ферит-гранатових півок

Елементарні магнітні моменти у півці намагаються зорієнтуватись вздовж осі легкого намагнічення, що призводить до появи поля розмагнічування, енергію якого можна виразити як $W_m = M_0^2 d S_0$, де M_0 — намагніченість домена, d — товщина домена, S_0 — площа пластини. Енергія доменних границь $w_d = s S_1 N$, $S_1 = Lh$; $N = L/d$ — число доменів. Повна енергія півки дорівнює

$$W(d) = W_m + W_d, \quad \text{або} \quad W(d) = \frac{dM_0^2 V}{h} + \frac{sV}{d}$$

де $V = L^2 h$. Мінімум повної енергії спостерігається при $d^2 = l_0 h$, де $l_0 = \frac{s}{M_0^2}$, таким чином:

$$W = 2VM_0^2 \sqrt{\frac{l_0}{h}}$$

Загалом можна виділити три основні типи форми доменної структури півок ЗІГ — полосову, лабіринтну та циліндричну. Для експериментального візуального застосування доменної структури в умовах традиційно застосовуються магнітооптичні методи на основі ефектів Кера і Фарадея [16]. Якщо товщина монокристалічної півки з одновісною анізотропією (у випадку відсутності анізотропії в площині півки всі орієнтації доменних границь еквівалентні) буде меншою за характеристичний параметр l_0 ($h < l_0$) то почне утворюватись лабіринтна доменна структура (Рис. 2).

Серед причин виникнення лабіринтних структур

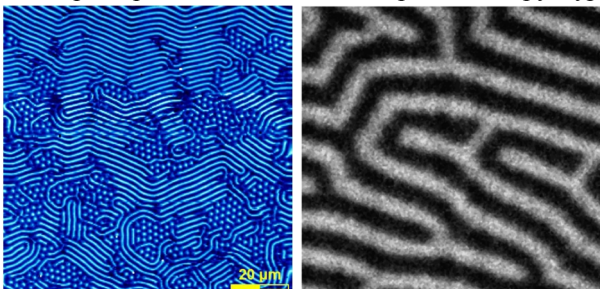


Рис. 2. Зображення лабіринтної доменної структури півок ЗІГ.

можна виділити нефіксований напрямок доменних границь в площині півки, вигини що утворені нерівномірністю поверхні півки, випадкові чинники, що діють у момент формуваннями доменної структури, ефекти пов'язані з тепловим рухом ґратки. Лабіринтна структура залишається енергетично вигідною і при накладанні малого зовнішнього магнітного поля, перпендикулярного до поверхні півки.

При порушенні умови еквівалентності доменних границь різної орієнтації може відбутись упорядкування структури доменів що призводить до утворення полосової доменної структури (Рис. 3) Це відбувається через відхилення осі легкого намагнічування від нормалі, ромбічної анізотропії, накладанні зовнішнього поля.

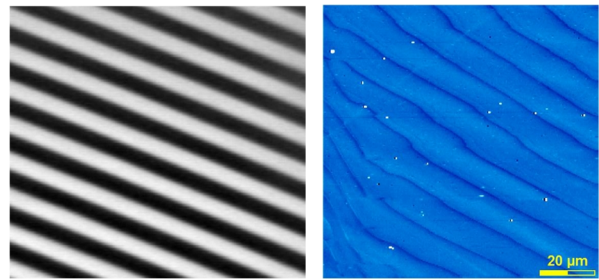


Рис. 3. Зображення полосової доменної структури півок ЗІГ.

Значний вплив на виникнення смугової доменної структури (СДС) мають поля розмагнічування, перпендикулярні до площини півки. Можливість візуального спостереження СДС пояснюється нахилом векторів намагніченості доменів до площини епітаксійної структури. Нахил вектора намагніченості може бути пов'язаний з впливом наведеної (ростової) одновісної анізотропії, перпендикулярної до площини півки. Критичний кут нахилу, який визначає можливість візуального спостереження СДС, становить близько $19,5^\circ$ [17].

Для півок ЗІГ орієнтованих в площині кристалографічними індексами (111) виникнення нормальних складових векторів намагніченості в СДС, крім дислокацій кристалічної решітки і наведеної анізотропії, зумовлюється відхиленням осі легкого намагнічування до площини епіструктури [18].

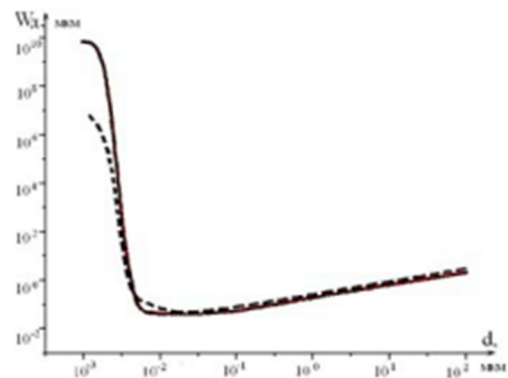


Рис. 4. Залежності ширини доменів W_d від товщини епітаксійної півки: (результати моделювання) [18].

При прикладанні достатньо великого зовнішнього магнітного поля B яке діє на гранат, то кількість доменів магнітний момент M яких буде антипаралельним до B зменшується. Домени які будуть мати намагніченість орієнтовану вздовж поля B намагаються зменшити енергію зразка і збільшуватимуться в об'ємі, а домени з протилежним напрямком намагніченості будуть стискатись по ширині і зменшуються по довжині до тих пір поки не перетворяться на ізольовані циліндри. Ці домени називають Циліндричними магнітними доменами (ЦМД) [7].

Таким чином, при деякому значенні B смуговий домен розпадається на окремі циліндричні домени, які завдяки магнітній дипольній взаємодії рівномірно розподіляються по плівці. При цьому формується гексагональна ґратка, щільність доменів в якій залежить від величини індукції зовнішнього магнітного поля. Значення магнітного поля B_1 , при якому формуються стійкі ЦМД називають полем еліптичної нестійкості циліндричних магнітних доменів.

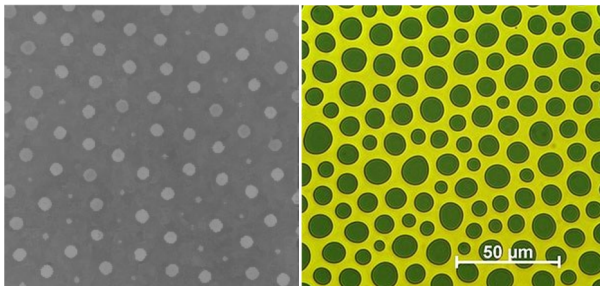


Рис. 5. Зображення циліндричної доменної структури плівок ЗІГ.

В інтервалі полів $B_1 < B < B_2$ енергія ґратки ЦМД W менша за енергію лабіринтної доменної структури і однорідного стану, тобто в цьому інтервалі існують стабільні ЦМД (рис. 5). При $B = B_2$ енергії ЦМД і однорідного стану стають рівними, проте в плівці можуть існувати метастабільні ЦМД [19], оскільки крива залежності $W(d)$ володіє локальним мінімумом при значенні діаметру ЦМД d_0 . При збільшенні B величина d_0 зменшується. Після досягнення d_0 критичного значення (d_{cr}), ЦМД колапсує (величина індукції магнітного поля $B = B_{kol}$). При $B > B_{kol}$ ЦМД в плівці відсутні [20].

ЦМД можуть бути використані для створення елементів енергонезалежної магнітної пам'яті з відсутніми рухомими частинами [11.]. Проблемою при практичному застосуванні ЦМД стають так звані "жорсткі" домени [21], характерною особливістю яких є велика кількість вертикальних блохівських ліній які не колапсують при $B > B_{kol}$ [22]. Для усунення "жорстких" ЦМД застосовуються спеціальні технологічні заходи, направлені на створення заданого типу структури доменних стінок, зокрема іонна імплантація [23], вирощування багатошарових гранатових структур, покриття поверхні ферит-гранатів плівки тонким шаром

магнітом'якого матеріалу. Внаслідок бомбардування плівки іонами з високою енергією на її поверхні утворюється замикаючий магнітний шар товщиною < 1 мкм, намагніченість якого внаслідок наведених механічних напруг направлена перпендикулярно до намагніченості ЦМД і лежить в площині плівки. Вплив іонної імплантації на динамічні характеристики ЦМД може бути різним для різних складів ФІП, і кожний конкретний випадок вимагає окремого вивчення. Простим, проте недосконалим способом усунення "жорстких" ЦМД є відпал ферит-гранатових плівок в інертному середовищі при 1100 °С.

V. Отримання ферит-гранатових плівок

Якісні характеристики епітаксійних ферит-гранатових плівок, що передбачають можливість застосування як активного середовища спінтроники залежать в першу чергу від магнітних властивостей (коерцитивної сили, намагніченості насичення, магнітної проникності) приповерхневого шару, які в свою чергу залежать від кристалічної мікроструктури останніх (однорідності хімічного і фазового складу, дефектності, морфологічної будови). Тому актуальним є завдання отримання плівок з наперед заданою кристалічною (а відповідно і магнітною) структурою приповерхневого шару.

Розуміння взаємозв'язку між структурними та магнітними параметрами плівок дозволить оптимізувати методи синтезу та подальшої обробки епітаксійних плівок залізо ітрієвого гранату.

На сьогодні найбільш рідинно-фазові епітаксійні методи є технологічно максимально відпрацьованим та широко вживаним способом отримання плівок ферит-гранатів. Метод включає такі основні стадії: 1) переміщення компоненти розчину до межі дифузійного шару, який прилягає до фронту кристалізації; 2) незалежна дифузія компонент через дифузійний шар; 3) впорядкування компонент росту поблизу фронту кристалізації; 4) десольватація іонів розчинника і дифузія компонент; 5) дифузія іонів розчинника через дифузійний шар в розчин-розплав[11]. Початкова фаза росту плівки супроводжується формуванням дифузійного шару на межі підкладки – розчин - розплав. В основній фазі залежність товщини епітаксійної плівки від часу росту носить лінійний характер [24]. Перебіг епітаксійного росту з розчину-розплаву визначається дифузією гранатоутворюючих компонент через приповерхневий шар біля фронту кристалізації, кінетикою реакцій їх входження в структуру плівки на фронті кристалізації та переносом компонент розчину до границі дифузійного шару і визначається такими технологічними параметрами, як ступінь переохолодження розчину-розплаву та швидкість обертання підкладки, [25]. Післяростова обробка плівок включає механічну шліфовку, механічну, хіміко-механічну та хімічну поліровку.

Для того щоб відбувався епітаксійний ріст необхідно, щоб різниця параметрів ґратки плівки a_{nl} і

підкладки a_{no} була мінімальною. При різниці параметрів ґратки плівка-підкладка ($\Delta a = a_{no} - a_{nl}$) більший за $0,19 \text{ \AA}$ при 950°C , епітаксійний ріст не відбувається [24] показано. При менших Δa в епітаксійній плівці в залежності від її товщини відбувається утворення мікродфектів (різного типу в залежності від знаку Δa) [26]. Надмірний розтяг плівки ($a_{nl} < a_{no}$) приводить до утворення тріщин, надмірний стиск ($a_{nl} > a_{no}$) – до утворення горбиків і сприяє руйнуванню поверхні розділу. У роботі [24] показано що для вирощування бездефектної плівки допустимі значення Δa при кімнатній температурі повинні знаходитися в межах від $-0,012$ – $-0,015 \text{ \AA}$ до $+0,018 \text{ \AA}$.

Невідповідність між параметрами ґратки плівки та підкладки веде до появи дислокацій невідповідності і механічних напружень, які негативно впливають на поширення і характеристики МСХ [27].

Вибір кристаліграфічної орієнтації поверхні підкладки є достатньо важливим. Площина підкладки (111) є найбільш шорсткою на атомному рівні тому швидкість епітаксійного росту на ній найбільша, в порівнянні з площинами (110), (100) та (112), [28, 29].

В цілому, кінетика епітаксійного росту з розчин-розплаву визначається в основному дифузією гранатоутворюючих компонент через приповерхневий шар біля фронту кристалізації, хімічною реакцією приєднання частинок з розчин-розплаву до плівки на фронті кристалізації та переносом компонент розчину до границі дифузійного шару [30, 31]. Під час використання методу РФЕ утворюються перехідні поверхневі шари плівка-підкладка та плівка-повітря. Хімічний склад цих шарів відрізняється від основного об'єму, що в свою чергу дає внесок у зміну магнітних параметрів плівки. Особливо суттєвий вплив перехідних шарів на параметри субмікронних ФГП.

VI. Методи постростової обробки ферит-гранатових плівок

Іонна імплантація.

Застосування іонного опромінення до епітаксійних плівок ЗІГ дозволяє прогнозовано змінювати кристалічну та, відповідно магнітну структури приповерхневих шарів ФГП, викликаючи магнітострикційні зміни густини енергії магнітоодновісної анізотропії та впливаючи на ефективну магнітну товщину плівки, дисперсію та швидкість поширення магнітостатичних хвиль, намагніченість насичення. В технології ЦМД-матеріалів імплантація застосовується для усунення “жорстких” доменів (шляхом створення паралельної до поверхні доменної границі) та формування шляхів їх просування [7].

Режим II визначається типом, дозою та енергією імплантованих іонів, температурою мішені та кутом між напрямком потоку налітаючих іонів і нормаллю до поверхні плівки [32].

Властивості порушеної внаслідок опромінення ділянки визначаються характером розподілу

радіаційних дефектів по глибині плівки. Порушений шар можна умовно поділити на три підшари:

- емісійний підшар (товщина до $\approx 1 \text{ нм}$) утворюється при розпиленні з поверхні плівки частинок в нейтральному чи іонізованому стані. В цьому підшарі II стимулює електронну емісію, утворення кисневих вакансій, спричинює порушення електронейтральності та ряд поверхневих ефектів (активація хімічних реакцій, процеси дисоціації);

- порушений підшар (товщина визначається умовами імплантації, як правило $< 1 \text{ мкм}$). В ньому відбуваються процеси первинного та вторинного радіаційного дефектоутворення, встановлення профілів розподілу вкорінених іонів та зміщених іонів матриці, селективного руйнування катіонних підґраток, самовідпалу іонним пучком;

- збуджений підшар (товщина перевищує іонний пробіг). Властивості цього підшару визначаються процесами, що протікають в збудженому і, можливо, емісійному шарах. Тут виникають поля пружних деформацій, ідуть процеси радіаційно стимульованої дифузії.

Результатом іонної імплантації є локальне збільшення міжплощинної відстані d в напрямку нормальному до поверхні плівки та виникнення площинних напруг стиску: $s_{nl} = \frac{E \Delta d}{1-n d}$, де E – модуль

Юнга, ν – коефіцієнт Пуасона (для ЗІГ $E = 2 \cdot 10^5 \text{ Мпа}$, $\nu = 0,29$ [7]).

При дозах імплантації, для яких можна нехтувати взаємодією окремих радіаційних дефектів та формуванням кристалічно-розвпорядкованих областей вздовж іонного треку, можна вважати наведені напруги пропорційними до густини радіаційних дефектів. Напруги стиску в площині плівки викликають магнітострикційну зміну густини енергії магнітоодновісної анізотропії на величину

$$\frac{3}{2} I_{111} s_{nl}, \text{ де } \lambda_{111} \text{ - константа магнітострикції.}$$

Відпал.

Відпал є одним зі способів керованої зміни властивостей іонно-імплантованого шару для підвищення його термостабільності та корекції його фізичних параметрів (ступеня дефектності, параметрів магнітної анізотропії). В процесі відпалу за рахунок дифузійних процесів відбувається часткове чи повне усунення радіаційних дефектів, утворених в результаті іонного опромінення. Відпал являє собою багатостадійний процес, умови якого визначаються режимом імплантації та параметрами плівки. Відпал, в залежності від конкретних технологічних завдань, може відбуватися як в процесі іонної імплантації (шляхом варіювання густини струму іонів) [33], так і після неї – на повітрі [34], у вакуумі чи у певній хімічній атмосфері [35].

Відповідно до [36] термічний відпал точкових дефектів та їх комплексів можливий трьома шляхами:

- шляхом розпаду складного дефекту на компоненти з їх подальшою анігіляцією чи дифундуванням до стоків;

- шляхом руху дефекту як єдиного цілого до

стоків (поверхня, границі зерен, дислокації та ін.);
– шляхом взаємодії рухливих компонентів (власних атомів, атомів домішки, вакансій) з наступною перебудовою та утворенням дефектів нового типу.

Процес може здійснюватися як класичним способом – в печі, так і за допомогою методів локальної обробки (лазерне випромінювання, електронний пучок, імпульсна лампа).

Висновки

Незважаючи на широке вивчення властивостей ферит-гранатових плівок, потреби сучасної мікро- та наноелектроніки в нових активних середовищах

магнітооптики та спінтроніки потребують пошуку взаємозв'язків між умовами отримання, хімічним складом, умовами постобробки, неоднорідністю структурних та магнітних властивостей по товщині. Встановлення фізичних закономірностей формування кристалічної, магнітної та доменної структур ФГП є актуальною науковою задачею, розв'язок якої дасть можливість розробити методи тримання функціональних матеріалів з сукупністю властивостей, адаптованих до певної вузької технологічної галузі.

Коцюбинський А.О. – здобувач кафедри фізики твердого тіла, молодший науковий співробітник.

- [1] В.В. Рандошкин, А.Я. Червоненкис, Прикладная магнитооптика (Энергоатомиздат, Москва, 1990).
- [2] Х.Л. Гласс, Труды института инженеров по электронике и радиоэлектронике 76(2), 64 (1988).
- [3] A. V. Chumak, V. I. Vasyuchka, A. A. Serga, B. Hillebrands, Nature Physics 11(6), 453 (2015).
- [4] C. Braggio, G. Carugno, M. Guarise, A. Ortolan, G. Ruoso, Physical Review Letters 118(10), 107 (2017).
- [5] C. Tang, M. Aldosary, Z. Jiang, H. Chang, B. Madon, K. Chan, Applied Physics Letters 108 (10), 102 (2016).
- [6] M.A. Gilleo, Ferromagnetic insulators: garnets– ferromagnetic materials, V. 2.Ed. (Nort– Holland Publishing Company, 1980).
- [7] Н.Н. Евтихеева, Б.Н. Наумова, Элементы и устройства на ЦМД. Справочник (Радио и связь, Москва, 1987).
- [8] E.E. Anderson, Physical Review 134(6A), A1581 (1964).
- [9] С. Крупицка, Физика ферритов и родственных им магнитных окислов (Мир, Москва, 1976).
- [10] R. F. Pearson, J. Appl. Phys 33(3), 1236 (1962).
- [11] E. Rezlescu, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 193, 140 (1999).
- [12] Б.К. Остафійчук, В.О. Олійник, В.М. Пилипів, О.М. Ворончак, П.Й. Вислободський, Б.Т. Семен, С.Д. Гуменюк, УФЖ 39(7-8), 848 (1994).
- [13] P. Hansen, J.P. Krumme Thin Solid Films 114(1-2), 69 (1984).
- [14] С.Б. Убізький, Вісник ДУ “Львівська політехніка”, серія Електроніка 397, 78 (2000).
- [15] Б.К. Остафійчук, О.М. Ткачук, В.М. Ткачук, В.Д. Федорів, Журнал фізичних досліджень. 3(1), 113 (1999).
- [16] S.D., Bader, J.L. Erskine, Magneto-Optical Effects in Ultrathin Magnetic Structures (Springer Berlin Heidelberg, 1994).
- [17] Э.Г. Локк, М.П. Темиряева, В.И. Щеглов, Известия Российской академии наук 74(10), 1413 (2010).
- [18] А.Л. Хвалин, Вестник Тихоокеанского гос. ун-та, 1, 28 (2013).
- [19] V. Zablotskii, V. Kirbitov, N. Mezin, E. Soika, J. Phys. D: Appl. Phys. 28(1) 1 (1995).
- [20] В.Г. Барьяхтар Б.Н. Филиппов, В.В. Ганн, Г.А. Смоленский, Ю.И. Горобец, УФН 121(4), 593 (1977).
- [21] H.Y. Sun, Zh.Q. Li, H.N. Hu, X.F. Nie, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 199, 419 (1999).
- [22] H. Nishida, T. Kobayashi, Y. Sugita, J. Phys. Soc. Jpn. 34, 833 (1973).
- [23] C.P. Skrimshire, G. Longworth, G. Dearnaley, J. Phys. D: Appl. Phys. 12, 1951 (1979).
- [24] S.L. Blank, J.W. Nielsen, J.Cryst.Growth. 17, 302 (1972).
- [25] В.А. Тимофеева, Рост кристаллов из растворов-расплавов (Наука, Москва, 1978).
- [26] V.J. Fratello, S.J. Lich, C.D. Brandle, H.M. O'Bryan, F.A. Baiocchi, J.Cryst. Growth. 142, 93 (1994).
- [27] S.I. Yushchuk, S. O. Yuryev, V.V. Moklyak, V.J. Nikolaychuk, O.M. Gorina, O.B. Bilenka, Фізика і хімія твердого тіла 16(3), 491 (2015).
- [28] W. Van Erk, B. Van der Hoek, H.J. Martens, G. Bartels, J. Crystal Growth. 48(4), 621 (1980).

- [29] С.І. Ющук, С.О. Юр'єв, В.Й. Ніколайчук, Л.І. Осипишин, Вісник Національного університету "Львівська політехніка". Електроніка 430, 17 (2001).
- [30] J.M. Robertson, J. Crystal Growth. 45, 233 (1978).
- [31] R. Chez, E.A. Giess Liquid Mat. Res. Bull. 8, 31 (1973).
- [32] Х. Риссел, И. Руге, Ионная имплантация (Наука, Москва, 1983).
- [33] Б.К. Остафийчук, В.М. Пылыпив, В.Д. Федорив, Я.Г. Волжеская, В.Е. Петров, Металлофизика 9(4), 75 (1987).
- [34] W.H. De Roode, H.A. Algra, J. Appl. Phys. 53(3), 2507 (1982)
- [35] Б.К. Остафийчук, В.А. Олейник, В.М. Пылыпив, Б.Т. Семен, Л.М. Смеркло, Б.И. Яворский, В.И. Кравец, И.В. Коваль, АН УССР. Институт металлофизики 1, 91 (1991).
- [36] Л.С. Смирнова, Вопросы радиационной технологии полупроводников (Наука, Новосибирск, 1980).

A.O. Kotsyubynsky

Crystalline, Magnetic and Domain Structure of Epitaxial Ferrite-Garnet Films (Review)

Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University, Kotsyubynskiy Str. 2, Chernivtsi 58012, Ukraine, office@chnu.edu.ua

The article gives a literary review of the current state of research of ferrite-garnet films. The basic crystalline and magnetic characteristics of thin films of iron-yttrium garnet are considered. The causes of the appearance of the labyrinth, band and cylindrical domain structure are analyzed. It is shown that the domain structure of the yttrium iron garnet strongly depends on many parameters of the films, in particular on the thickness, structural perfection of the surface and the sample as a whole. An estimation of the most common methods of synthesis, ion implantation and post-growth treatment of ferrite-garnet films is carried out. The article reviews the most common methods of synthesis, ion implantation and post-growth treatment of ferrite-garnet films. The study of dependencies between the conditions of obtaining, the chemical composition, the post-treatment conditions, the defective structure and the magnetic properties of ferrite-garnet films have great practical value for obtaining films with predetermined properties.

Keywords: domain structure, yttrium-iron garnet, LaGa-substitution, magnetic properties, lattice parameter.

В.В. Федотов

Огляд теорії мезоскопічних систем

*Національний технічний університет України, «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»,
просп. Перемоги, 37, Київ, 03056, Україна, e-mail: innavegera@gmail.com*

У рамках даної роботи зроблений огляд теорії мезоскопічних систем. Зазначено основні ефекти мезоскопічних систем, визначено, що макроскопічні характеристики системи значно флюктуують, у рамках мезоскопічного рівня. Визначено основні показники когерентності квантової фази та окреслено механізми впливу. Охарактеризовано шість ефектів мезоскопічних систем з детальним обґрунтуванням. Теорія мезоскопічних систем ґрунтується на наступних мезоскопічних ефектах: ефект Ааронова-Бома; ефект інтегрального квантового виходу; дробовий квантовий ефект Холла; універсальні флюктуації кондактанса; квантування провідності квантового точкового контакту; постійні струми у мезоскопічних кільцях.

Перспективи подальших розробок у даному напрямку дослідження ґрунтуються на детальному вивченні мезоскопічних ефектів виходячи зі зростаючої тенденції до виготовлення та дослідження матеріалів, що містять найменші структури та мають низькорозмірні риси, що призводить до мезоскопічного режиму.

Ключові слова: мезоскопічні системи, флюктуація, квантова фаза, когерентність, наноструктурована система, макроскопічні характеристики.

Стаття постуила до редакції 19.08.2017; прийнята до друку 05.09.2017.

Вступ

Постійна тенденція в сучасному матеріалознавстві полягає в тому, щоб запропонувати та досліджувати системи, що містять найменші структури. Отримані системи підходять до мезоскопічного режиму, в якому когерентність квантової фази призводить до зміни у електронних станах квантових пристроїв. У той же час мікроскопічні деталі зразка, такі як точна конфігурація домішок в неупорядкованих системах, визначають деякі кількісні особливості поведінки. Це може призвести до виражених флюктуацій кількості, вимірної в різних зразках, які є макроскопічно еквівалентними.

В кінці ХХ століття у фізичній науці з'являється явна тенденція до наноструктурованих систем. Які включають в себе напівпровідникові структури та магнітні матеріали, а також внутрішньо наноструктуровані системи, такі як біоматеріали та макромолекули. Ці найменші структури підходять до так званого мезоскопічного режиму, в якому квантові ефекти стають актуальними для поведінки матеріалів. У той же час, значні успіхи у контрольованому виготовленні субмікронних

твердотільних структур, а також загальна доступність низькотемпературних установок дозволили систематично досліджувати штучно створені структури, електронні властивості яких модифіковані або навіть переважають вплив квантових інтерференцій. Це дає змогу проводити експерименти у мезоскопічному режимі, які безпосередньо досліджують квантові властивості фазових когерентних систем багатьох тіл.

I. Постановка проблеми дослідження

Мета роботи - зробити огляд теорії мезоскопічних систем. Описати основні показники когерентності квантової фази та окреслити механізми впливу.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Хорошими початковими моментами до вивчення мезоскопічної фізики є недавні книги наукові роботи з даної теми, викладені М.А. Івановим [1], С.М. Шевченко [2] та М.В. Денисенко, А.М. Сатаниним [3].

А.Ф. Клиньських, Ханг Т.Т. Нгуєн, П.А. Мелещенко [4] в додатку до ряду фундаментальних «вторинних» макроскопічних квантових ефектів, а

також квантово-розмірних ефектів в мезоскопічних системах викладені деякі сучасні методи квантової механіки, що не знайшли послідовного висвітлення в навчальній літературі.

Стаття [5] присвячена дослідженню провідності по домішках слабологованого ($N < 1,017 \text{ см}^{-3}$) некомпенсованого ($K < 10^{-3}$) кремнію від електричного (E) і магнітного (H) полів при температурах, відповідних насиченню 03-провідності.

В.Р. Халилов [6] наводить релятивістський квантовий ефект Ааронова-Бома для вільного (за наявності тривекторного кулонівського потенціалу Лоренца) та пов'язаних ферміонних станів. Автором отримано загальну амплітуду розсіювання в комбінації три векторних кулонівських потенціалів Ааронова-Бома та Лоренца як суми двох амплітуд розсіювання.

Однак, незважаючи на масштабність наукових досліджень за темою даної роботи, питання обґрунтування теорії мезоскопічних систем залишається відкритим та потребує детального опрацювання.

II. Виклад основного матеріалу дослідження

Мезоскопічний режим є проміжним між квантовим світом мікроскопічних систем (атомами або малими молекулами) та класичним світом макроскопічних систем, таких як великі фрагменти конденсованої речовини. Мезоскопічні системи, як правило, складаються з великої кількості атомів, але на їх поведінку суттєво впливають наслідки квантових переходів. Це становить мезоскопічну фізику на межі статистичної фізики та квантової фізики.

Когерентність квантової фази, необхідна для появи інтерференційних ефектів, зберігається лише протягом кінцевого часу τ_φ , що називається періодом розриву фази. Когерентність фази губиться, коли система чи її компоненти, що досліджуються, взаємодіють з її середовищем, наприклад, за допомогою електронно-фононного розсіювання. У електронних провідниках час розриву кінцевої фази відповідає довжині розриву фази L_φ .

Мезоскопічні квантові ефекти з'являються, коли типові шкали часу або довжини системи менше, ніж час розриву фази або довжина. У багатьох випадках це означає, що відповідний розмір системи L повинен бути меншим за довжину когерентності фази [2]

$$L < L_\varphi. \quad (1)$$

Для електрона час/довжина когерентної фази обмежується електрон-електронним та електрон-фононим розсіюванням. Ці процеси важливі при високих температурах, але обидва типи розсіювання пригнічуються при низьких температурах, причина тому, залежність когерентності фаз від температури.

Важливо зауважити, що лише процеси

розсіювання, при яких створюється або руйнується збудження (фонон, електронне збудження тощо) навколишнього середовища, призводять до втрати фазової когерентності. Такі процеси розсіювання залишають слід усередині середовища, який в принципі може спостерігатися, і нагадує вимірювання траєкторії частинки. Ці процеси, як правило, непружні і пов'язані з передачею енергії. Проте процеси, які змінюють середовище без передачі енергії, також можуть призвести до декогеренції.

На відміну від цього, розсіювання електронів від статичних домішок завжди пружне. Незважаючи на те, що фаза електронів могла бути модифікована в процесі розсіювання, це відбувається в чітко визначений спосіб і не руйнує ефекти когерентності фаз.

Тому, мезоскопічний режим характеризується малими масштабами часу та/або довжини та низькими температурами. Коли температура знижується, час/довжина когерентності фази збільшується, а мезоскопічний режим поширюється на більші масштаби часу/довжини. При температурах Кельвіна масштаби часу та довжини в напівпровідникових зразках складають відповідно пікосекунди та мікрометри.

Оскільки у мезоскопічній фізиці часто трапляються малі скінченні системи при низьких температурах, міжривневий інтервал Δ дискретного спектру електронів може стати більше, ніж добуток сталої Больцмана і температури. Тоді електронні та термодинамічні властивості зразка визначаються не лише глобальними величинами, на кшталт середньої щільності станів, але і деталями спектру. Однак точний спектр залежить від конфігурації домішок, що приводить до коливань спостережуваних величин між макроскопічно нерозрізненими зразками. Самі ці коливання є цікавими для вивчення, оскільки якісні ефекти часто універсальні в тому сенсі, що вони не залежать від мікроскопічних деталей.

Теорія мезоскопічних систем ґрунтується на мезоскопічних ефектах:

- ефект Ааронова-Бома;
- ефект інтегрального квантового виходу;
- дробовий квантовий ефект Холла;
- універсальні флуктуації кондактанса;
- квантування провідності квантового точкового контакту;
- постійні струми у мезоскопічних кільцях.

Ефект Ааронова-Бома.

Одним з найбільш вражаючих наслідків фазової когерентності є можливість спостерігати коливання Ааронова-Бома в провідності мезоскопічних структур, що містять невеликі нормальні металеві кільця [6]. При низькій температурі, коли довжина когерентності фази більша, ніж довжина кільця, важлива інтерференція амплітуд електрона, що може проходити як через одну, так і через іншу частину кільця. До внутрішньої різниці фаз φ_0 двох шляхів слід додати ефект магнітного поля, який приводить до фазового зсуву, заданого, як

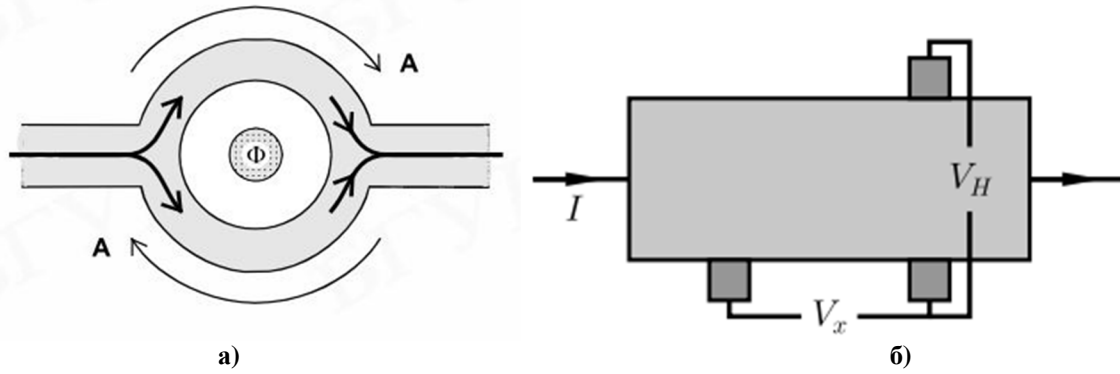


Рис. 1. Ефект Ааронова-Бома: а) розподіл магнітного потоку; б) геометрія ефекту Ааронова-Бома [2, 6].

$$\varphi_B = \frac{2\pi e}{h} \oint d\vec{s} \vec{A} = \frac{2\pi e}{h} \Phi \quad (2)$$

Інтеграл по замкнутому контуру кільця від векторного потенціалу \vec{A} дає фазовий зсув, пропорційний магнітному потоку Φ через кільце, заданому площею кільця, помноженою на (постійну) напруженість магнітного поля B перпендикулярно площині кільця. Компонент провідності (співвідношення між струмом через зразок та напругою, що застосовується) пропорційний $\cos(\varphi_0 + \varphi_B)$, що призводить до спостережень h/e -періодичних осциляцій провідності пристрою як функції магнітного потоку, що пронизує кільце, як показано на рис. 1, а.

Поздовжня напруга V_x вимірюється між двома точками уздовж одного краю зразка, тоді як напруга V_H Холла вимірюється між точками на протилежних сторонах зразків.

Ефект інтегрального квантового виходу.

Одним з перших і найбільш вражаючих спостережень макроскопічних наслідків фазової когерентності в електронних властивостях твердотільних пристроїв стало відкриття цілочисленого квантового ефекту Холла [6] Клауса Фон Клітцинга у 1980 році, нагородженого Нобелівською премією у 1985 році.

При вимірюванні ефекту Холла в інверсному шарі кремнієвого МОП транзистора при низьких температурах ($T \sim 1$ К) і в сильних магнітних полях ($B > 1$ Тл) лінійна залежність холлівського опору перетворюється на низку ступенів (плато). Величина опору на цих плато дорівнює комбінації фундаментальних фізичних констант, поділений на ціле число.

Коли на залежності холлівського опору R_H спостерігається плато, поздовжній електричний опір стає дуже малою величиною. При низьких температурах струм в зразку може протікати без дисипації (розсіювання). При проведенні досліджень Фон Клітцинг використовував двовимірний електронний газ.

Ефект Холла передбачає, що, коли провідник поміщається в магнітне поле B , то в ньому створюється поперечна напруга між протилежними боковими сторонами зразка, пропорційна поздовжньому струму I . Цю залежність можна записати через так званий опір Холла:

$$V_H = R_H I \quad (3)$$

Класично, використовуючи формулу Друде, отримуємо опір Холла:

$$R_H = B / en_s \quad (4)$$

з двовірною електронною щільністю n_s . Магнітне поле не впливає на поздовжній опір R_x , розрахований від співвідношення падіння напруги між двома точками на тій самій стороні зразка до струму I в рамках теорії Друде.

Продовжній опір знижується до нуля, за винятком деяких значень магнітного поля, де з'являються піки.

Дробовий квантовий ефект Холла.

Перехід до більш сильних магнітних полів і зниження температур в двовірних електронних газах дозволяє спостерігати додаткові плато опору Холла при дробових факторах наповнення, таких як $\nu = 1/3$. Цей так званий дробовий квантовий ефект Холла був виявлений [4] у 1982 році. Особливості при дробовому наповненні можна простежити до існування корельованих колективних квазічастинкових збуджень [3]. Таким чином, на відміну від цілочисленого квантового ефекту Холла, кулонівська взаємодія між електронами є необхідною для пояснення дробового квантового ефекту Холла. Квазічастинки мають дробовий заряд (наприклад, $e/3$ при $\nu = 1/3$). З вимірювань ударного шуму [1] нещодавно було підтверджено, що носії зарядів при $\nu = 1/3$ в режимі дробового квантового ефекту Холла дійсно мають заряд $e/3$.

Універсальні флуктуації кондактанса.

Застосування неупорядкованих дротів у мезоскопічному режимі має виражені флуктуації як функцію зовнішніх параметрів, таких як магнітне поле або енергія Фермі. Ці флуктуації були виявлені [3] в низькотемпературній (нижче 1 К) провідності інверсійного шару у неупорядкованому кремнієвому транзисторі. Флуктуації відтворюються і відображають відбиток зразка. Походження коливаний полягає у інтерференції різних способів, які електрони можуть приймати під час проходження через зразок, як це зображено на рисунку 2.

У макроскопічно еквівалентному зразку з мікроскопічно різною конфігурацією домішок флуктуації якісно аналогічні, але їх точні

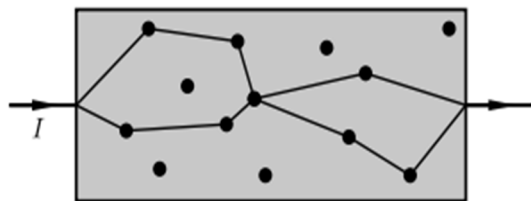


Рис. 2. Можливі шляхи електрона через невпорядкований дріт, з процесами пружного розсіювання на домішках. На шляхи електрона впливає магнітне поле або значення хвильового вектора Фермі, що призводить до коливань провідності у мезоскопічному режимі [6].

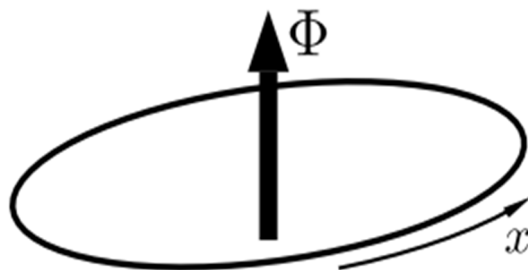


Рис. 3. Ідеальне одновірне кільце, пронизане магнітним потоком Φ , [2, 4].

характеристики можуть бути абсолютно різними. Найбільш вражаючою особливістю коливань провідності є те, що їх типова амплітуда універсальна в дифузійному режимі [2].

Незалежно від середнього значення провідності, коливання завжди складають порядок квантової провідності e^2/h і залежать лише від базових симетрій (наприклад, симетрії часу інверсії) системи [4]. Це може спричинити відштовхування власних значень матриць випадкових передач.

Квантування провідності квантового точкового контакту.

Точковий контакт є зв'язком між двома провідними матеріалами. Така ланка може бути сформована шляхом накладання обмежувального звуження на дріт або примушення електронів проходити через вузький канал, визначений електростатично, коли вони ведуть від однієї дво- або тривимірної області зразка до іншої. У випадку дуже вузької ширини W , більш вузької від середнього вільного шляху та довжини когерентності фаз ($W \ll l, L_\varphi$), яка називається балістичним квантовим точковим контактом.

Постійні струми у мезоскопічних кільцях.

Електрони у мезоскопічних кільцях можуть підтримувати струм навколо кільця у термодинамічній рівновазі навіть при нульовій температурі. Цей струм залежить від магнітного потоку Φ і не може розсіюватися дисипативно. Тому він протікає вічно навіть у звичайних провідниках, і саме тому він називається стійким струмом.

На рис. 3 зображено ідеальне одновірне кільце

окружності $L \ll L_\varphi$. Добре відомо, що магнітне поле не може вплинути на поведінку одновірних систем. Це, однак, не відбувається, коли одновірна система замкнена на кільце. У цій топології потік Φ , що з'єднує кільце, призводить до фазового зсуву $2\pi\Phi / \Phi_0$, накопиченого електронно, що рухається навколо кільця, $\Phi_0 = h/e$ - квант потоку. Використовуючи калібрувальне перетворення, цей фазовий зсув може бути поданий [2] у граничному стані, усуваючи магнітний векторний потенціал з рівняння Шредінгера для електронів і приводячи до узагальнених періодичних граничних умов

$$\psi(x = 0) = \exp(i2\pi\Phi / \Phi_0)\psi(x = L), \quad (5)$$

для одночастинкових хвильових функцій $\psi(x)$. Звідси випливає, що всі електронні властивості кільця повинні бути періодичними в магнітному потоці, періодом якого є квант потоку Φ_0 , подібний до ефекту Ааронова-Бома.

Хвильовими функціями не взаємодіючих електронів у чистому кільці є плоскі хвилі

$$\psi(x) \propto \exp(ikx), \quad (6)$$

Граничний стан рівняння (5) обмежує можливі хвильові вектори k до значень

$$k_n = 2\pi/L \left(n - \Phi/\Phi_0 \right), \quad (7)$$

де $n = \{0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots\}$. Плюсова залежність відповідних одночастинкових енергій

$$E_n = \hbar^2 k_n^2 / 2m = 1/2m \left[\hbar/L \left(n - \frac{\Phi}{\Phi_0} \right) \right]^2, \quad (8)$$

що наведено на рисунку 4. Постійний струм при нульовій температурі задається сумою струмів $e\hbar k_n / mL$ від найнижчих рівнів в кільці. Постійний струм можна записати як:

$$I_p = -dE/d\Phi, \quad (9)$$

З сумарною енергією електронів E . Оскільки при заданому значенні Φ знак похідних одночастинкових енергій по відношенню до магнітного потоку коливається з квантовим числом n , загальний стійкий струм зменшується шляхом скасування суміжних

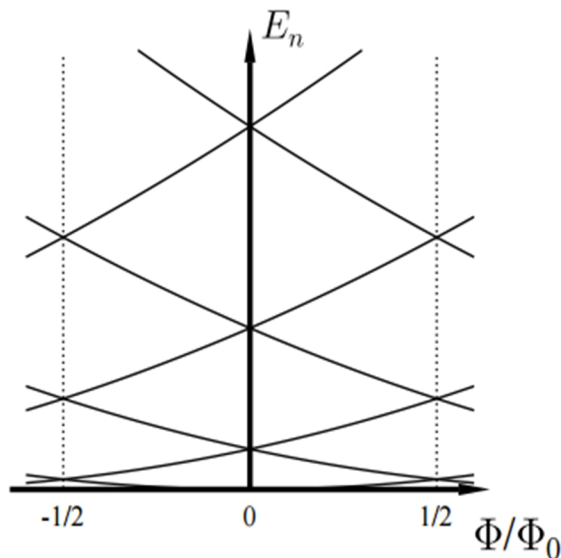


Рис. 4. Залежність потоку від найнижчих енергій однієї частки в кільці, для $-3 \leq n \leq 3$, [2,4].

рівнів. Отриманий струм з великим числом частинок, що переважають останній електрон (на рівні Фермі) та порядку

$$I_p^{ld} \sim ev_F/L, \quad (10)$$

зі швидкістю Фермі v_F .

У неупорядкованих кільцях кінцевої ширини з пружною довжиною вільного шляху $l \ll L$, теоретичне значення навіть для не взаємодіючих електронів набагато складніше отримати. У дифузійному режимі очікується стійкий струм порядку

$$I_p^{diff} \sim ev_F/L \frac{l}{L}, \quad (11)$$

що зменшується в коефіцієнті l/L .

Експериментальне значення постійного струму в дифузійних кільцях [2, 3] набагато більше (принаймні, на порядок), ніж це теоретичне передбачення. Вважається, що розбіжність обумовлена електронною взаємодією, яка була знехтувана при виведенні рівняння (11). Незважаючи на те, що електронна взаємодія, здається, відіграє важливу роль, важливе також і твердження, що взаємодії не можуть впливати на стійкий струм в чистих ротаційно-інваріантних 1d-кільцях [2, 6], а незв'язуючий результат (10) узгоджується з експериментальним для чистого напівпровідникового кільця в балістичному режимі [3].

Це спричинило велику теоретичну активність, пов'язану з комбінованим впливом взаємодій і розладів на підвищення стійких струмів у мезоскопічних кільцях. Незважаючи на те, що різні теоретичні підходи свідчать про збільшення стійкого струму в неупорядкованих зразках внаслідок відштовхування кулонівських взаємодій, кількісне

розуміння експериментів все ще відсутнє.

Висновки і перспективи подальших розробок

У рамках даної роботи було проведено огляд теорії мезоскопічних систем. У мезоскопічному режимі з'являються багато цікавих, іноді несподіваних ефектів за рахунок фазової когерентності електронних хвильових функцій. Деякі з цих ефектів є дуже перспективними для застосування у наноелектронних пристроях або квантових стандартах в метрології.

Найвидатніший приклад, квантовий ефект Холла, вже використовується як стандарт опору. З іншого боку, мезоскопічні системи забезпечують можливість вивчення основних особливостей квантової механіки. Вони також дозволяють вивчати безпосередньо особливості взаємодіючих корельованих квантових систем багатьох тіл. Прикладами є дробовий квантовий ефект Холла та транспортна спектроскопія взаємодіючих електронів у квантових точках.

Перспективи подальших розробок у даному напрямку дослідження ґрунтуються на детальному вивченні мезоскопічних ефектів виходячи зі зростаючої тенденції до виготовлення та дослідження матеріалів, що містять найменші структури та мають низькорозмірні риси, що призводить до мезоскопічного режиму.

Федотов В.В. – старший викладач.

- [1] М.А. Иванов, Динамічні закономірності резонансних квантових систем: автореф. дис. автореферат дис. на здобуття наук. ступеня канд. фіз.-мат. наук: спец. 01.04.02 (2015).
- [2] С.М. Шевченко, Струмові стани в мезоскопічних нормальних та надпровідних системах: автореферат дис. на здобуття наук. ступеня канд. фіз.-мат. наук: спец. 01.04.02 (2003).
- [3] М.В. Денисенко, А.М. Сатанин, Тезиси докладов Форума молодых ученых ННГУ(Нижний Новгород, 2013). С. 131.
- [4] А.Ф. Клиниких, Ханг Т.Т. Нгуен, П.А. Мелешенко, Вестн. Воронеж. гос. ун-та. Серия: Физика. Математика 2, 241 (2010).
- [5] Ю.А. Гурвич, А.П. Мельников, Л.Н. Шестаков, Вестник Поморского университета, серия «Естественные науки» 1, 92 (2005).
- [6] V.R. Khalilov, Phys. Rev. A 71, 012105(1) (2005).

V.V. Fedotov

Review of Theory of Mesoscopic Systems

*NTUU "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute", avenue Victory, 37, Kyiv, 03056, Ukraine,
e-mail: innavegera@gmail.com*

In modern conditions, in modern material science the research of systems containing the smallest structures is promising due to demand for them. These systems are based on the mesoscopic regime in which the coherence of the quantum phase leads to a change in the electronic states of quantum devices.

Many modern scholars dealt with the study of mesoscopic physics, they wrote scientific papers on this topic, they include M.A. Ivanov, S.M. Shevchenko and M.V. Denisenko, A.M. Satanin; they approached in detail to the expansion of the concept of the least structures and the mesoscopic regime in general.

The mesoscopic regime is intermediate between the quantum world of microscopic systems (atoms or small molecules) and the classical world of macroscopic systems, such as large fragments of a condensed matter.

As part of this work, the theory of mesoscopic systems was substantiated. The main effects of mesoscopic systems are provided; it is determined that the macroscopic characteristics of the system are significantly fluctuating within the mesoscopic level. The basic indicators of coherence of the quantum phase are determined and the mechanisms of influence are outlined. Six effects of mesoscopic systems with detailed justification are characterized. The theory of mesoscopic systems is based on the following mesoscopic effects: the Aaronov-Bohm effect; integral quantum output effect; fractional quantum Hall effect; Universal fluctuations of conduction; quantization of conductivity of a quantum point contact; direct currents in mesoscopic rings.

Small scales of time and/or length and low temperatures are characteristic for a mesoscopic regime. Under the conditions where the temperature is reduced, the time/length of the coherence of the phase increases, and the mesoscopic regime extends over larger scales of time/length. At Kelvin temperatures, the time and length scales in semiconductor samples are respectively picoseconds and micrometers.

Prospects for further developments in this area of research are based on a detailed study of mesoscopic effects, based on the growing trend for the production and research of materials containing the smallest structures and having low-dimensional features, that leads to the mesoscopic regime.

Keywords: mesoscopic systems, fluctuation, quantum phase, coherence, nanostructured system, macroscopic characteristics.

І.В. Бойко¹, М.В. Ткач², Ю.О. Сеті²

Самоузгоджений розрахунок потенціального профілю GaN/AlN резонансно-тунельних структур

¹Тернопільський національний технічний університет імені Івана Пулюя, вул. Руська 56, м. Тернопіль, e-mail: boyko.i.v.theory@gmail.com

²Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича, вул. Коцюбинського, 2, м. Чернівці, e-mail: krf@chnu.edu.ua

Для резонансно-тунельної структури з GaN – потенціальними ямами та AlN – потенціальними бар'єрами виконано розрахунок внутрішніх полів, спричинених виникаючими у наноструктурі п'єзоелектричною та спонтанною поляризаціями.

У моделі ефективних мас для електрона та моделі діелектричного континууму з використанням методу скінченних різниць знайдено самоузгоджені розв'язки системи рівнянь Шредінгера та Пуассона з урахуванням внеску п'єзоелектричної та спонтанної поляризації.

На основі знайдених розв'язків системи рівнянь Шредінгера та Пуассона для резонансно-тунельної структури, що слугувала каскадом експериментально реалізованого квантового каскадного детектора, виконано розрахунок її потенціального профілю та електронного енергетичного спектру. Встановлено, що розрахована величина детектованої енергії відрізняється від експериментально отриманої не більше ніж на 3 %.

Ключові слова: квантовий каскадний детектор, резонансно-тунельна структура, п'єзоелектрична поляризація, спонтанна поляризація, потенціальний профіль.

Стаття постуила до редакції 17.07.2017; прийнята до друку 05.09.2017.

Вступ

Значний науковий прогрес у сучасній фізиці напівпровідників становить дослідження роботи квантових каскадних детекторів (ККД) [1-3] та дослідження фізичних процесів, що відбуваються у напівпровідникових резонансно-тунельних структурах (РТС), які є їх активними елементами. В даний час по відношенню до фізичної природи, що протікають у ККД можна виділити два їх типи.

До першого типу відносяться ККД, шари РТС яких створені на основі арсенідних середовищ: GaAs, InAs, AlAs, GaInAs та ін., кристалічні ґратки яких відносяться до групи симетрії $A^{III}B^V$. ККД цього типу працюють у середньому та дальньому інфрачервоному діапазонах електромагнітних хвиль й при цьому їх робота можлива лише при забезпеченні низьких температур (охолодження рідким азотом). Робота ККД цього типу добре досліджена експериментально [1-3] і теоретично [4-6].

До другого типу слід віднести ККД шари РТС яких створені на основі анізотропних напівпровідникових

середовищ, утворених нітридними сполуками GaN, AlN [7-9], кристалічні ґратки яких також відносяться до групи симетрії $A^{III}B^V$. Суттєвою особливістю нітридів групи $A^{III}B^V$ є те, що у роботі ККД на їх основі необхідним є урахування їх анізотропних властивостей. Оскільки у елементарних ґратках вюрцитного типу, яку зазвичай мають нітриди групи $A^{III}B^V$, сумарний дипольний момент кожної ґратки є некомпенсованим, а також на гетеромежах багат шарових РТС на їх основі виникає неузгодженість постійних ґраток, що призводить до виникнення спонтанної та п'єзоелектричної поляризації. Таким чином, сумарна макроскопічна поляризація, що виникає у шарах РТС, створює внутрішнє електричне поле, що суттєво деформує потенціальний профіль наноструктури. Глибокі потенціальні ями у шарах РТС, що забезпечує роботу наноприладів у ближньому інфрачервоному діапазоні електромагнітних хвиль, та їх ефективне функціонування при значно вищих температурах, визначають значний науковий та прикладний інтерес ККД на основі нітридів групи $A^{III}B^V$. Проте, не зважаючи на цілий ряд робіт [10-15] із дослідження

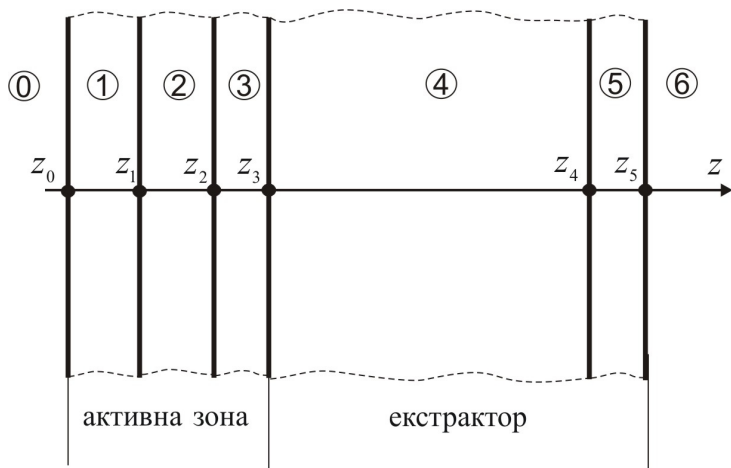


Рис. 1. Геометрична схема багатошарової РТС.

механізмів виникнення у РТС внутрішніх полів, на даний момент не існує послідовної теорії, яка б дала змогу виконати розрахунки потенціальних профілів для багатошарових РТС каскадів ККД з урахуванням внеску п'єзоелектричної та спонтанної поляризації. Це пов'язано з тим, що підхід до розрахунку потенціальних профілів РТС, запропонований у згаданих роботах є досить грубим, оскільки дозволяє врахувати лише внесок внутрішніх полів у величину ефективного потенціального профілю [10-13] або базується на чисельному моделюванні розв'язків самоузгодженої системи рівнянь Шредінгера та Пуассона [14, 15]. Також він може бути реалізованим лише на потужних ЕОМ.

У пропонованій роботі з урахуванням внеску п'єзоелектричної та спонтанної поляризації знайдено самоузгоджені розв'язки системи рівнянь Шредінгера та Пуассона. З їх використанням розвинена квантово-механічна теорія стаціонарних електронних станів у плоскій РТС як активній зоні ККД.

Для РТС експериментально досліджуваного ККД

ближнього інфрачервоного діапазону з GaN-потенціальними ямами та AlN-потенціальними бар'єрами самоузгоджений розрахунок електронного потенціального профілю, стаціонарного енергетичного спектру та величини детектованої енергії.

I. Самоузгоджені розв'язки рівнянь Шредінгера і Пуассона

У декартовій системі координат розглядається багатошарова РТС, яка розташована таким чином, що вісь OZ є перпендикулярною до меж поділу шарів наноструктури (рис. 1). При цьому вважається, що середовищам (0), (1), (3), (5), (6) відповідають напівпровідниковому матеріалу AlN, середовищу (2) – GaN, середовищу (4) – $Al_{0,58}Ga_{0,42}N$.

Застосовуючи для електрона модель ефективних мас маємо:

$$m(z) = m_0 \left\{ q(-z) + q(z - z_5) + \sum_{p=0}^2 \left[q(z - z_{2p}) - q(z - z_{2p+1}) \right] \right\} + m_1 [q(z - z_1) + q(z - z_2)] + m_2 [q(z - z_3) + q(z - z_4)], \quad (1)$$

де $q(z)$ - одинична функція Хевісайда, $z_{-1} \rightarrow -\infty$, $z_6 \rightarrow \infty$, а $m_0 = m^{(0)} = m^{(1)} = m^{(3)} = m^{(5)} = m^{(6)}$, $m_1 = m^{(2)}$ і $m_2 = m^{(4)}$ - ефективні маси електрона в потенціальних бар'єрах та ямах РТС відповідно.

Аналогічно для діелектричної проникності РТС можна записати:

$$e(z) = e^{(0)} \left\{ q(-z) + q(z - z_5) + \sum_{p=0}^2 \left[q(z - z_{2p}) - q(z - z_{2p+1}) \right] \right\} + e^{(1)} [q(z - z_1) + q(z - z_2)] + e^{(2)} [q(z - z_3) + q(z - z_4)], \quad (2)$$

$e^{(0)} = e^{(1)} = e^{(3)} = e^{(5)} = e^{(6)}$, $e_1 = e^{(2)}$ і $e_2 = e^{(4)}$ - діелектричні проникності матеріалу шарів РТС.

Енергетичний спектр електрона E_n та його

хвильові функції $\Psi_n(E_n, z)$ визначаються шляхом розв'язування самоузгодженої системи рівнянь Шредінгера та Пуассона:

$$\begin{cases} -\frac{\hbar^2}{2} \frac{d}{dz} \left(\frac{1}{m(z)} \frac{d\Psi(z)}{dz} \right) + V(z)\Psi(z) = E\Psi(z), \\ \frac{d}{dz} \left(e(z) \frac{df_H(z)}{dz} \right) = -r(z) \end{cases}, \quad (3)$$

де $r(z)$ - густина зарядів у межах РТС, а ефективний потенціал для електрона визначається як:

$$V(z) = \Delta E_C(z) + V_H(z) + V_{ex}(z) + V_E(z), \quad (4)$$

У співвідношенні (4):

$$\Delta E_C(z) = \begin{cases} 0.719(E_g(\text{AlN}) - E_g(\text{GaN})), & z < 0, 0 \leq z < z_1, z_2 \leq z < z_3, z_4 \leq z < z_5, z > z_5 \\ 0, & z_1 \leq z < z_2 \\ 0.719(E_g(\text{Al}_{0.58}\text{Ga}_{0.42}\text{N}) - E_g(\text{GaN})), & z_3 \leq z < z_4 \end{cases}, \quad (5)$$

- потенціальний профіль РТС для електрона, розрахований без урахування електричного поля п'єзоелектричної та спонтанної поляризації, де залежність ширини забороненої зони для $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ напівпровідника від температури T задається емпіричним співвідношенням Варшні [13-15]:

$$E_g(x, T) = E_g(x, 0) - \frac{a(x)T^2}{b(x) + T}, \quad (6)$$

причому залежності від величини x :

$$E_g(x, 0) = x^2 + 1.59x + 3.51;$$

$$a(x) = (2.15x^2 - 0.46x + 0.94) \cdot 10^{-3}, \quad (7)$$

$$b(x) = 1561x^2 - 270x + 791$$

У співвідношенні (4):

$$V_H(z) = e\mathbf{j}_H(z) \quad (8)$$

- потенціал, який є розв'язком рівняння Пуассона у системі рівнянь (3).

Далі у (4):

$$V_{ex}(z) = -\left(\frac{9}{4p^2}\right)^{1/3} \left[1 + \frac{0.6213r_s}{21} \ln\left(1 + \frac{21}{r_s(z)}\right) \right] \frac{e^2}{4pe_0r_s(z)e(z)a_B^*(z)} \quad (9)$$

обмінно-кореляційний потенціал, розрахований у апроксимації Хедіна-Лундквіста, де

$$r_s(z) = \left(\frac{4p}{3} a_B^* n(z)\right)^{-1/3} - \text{безрозмірна функція, що}$$

характеризує електронний газ в наноструктурі, по відношенню до ефективного радіусу Бора $a_B^*(z) = \frac{e(z)}{m(z)a_B}$, a_B - радіус Бора, $n(z)$ -

концентрація носіїв, що створюють статичний просторовий заряд.

Потенціальна енергія взаємодії електрона $V_E(z)$ з полями спонтанної та п'єзоелектричної поляризації у межах РТС, визначається як:

$$V_E(z) = \begin{cases} 0, & z < 0, \\ eF_1z; & 0 \leq z < z_1, \\ eF_1z_1 - eF_2z, & z_1 \leq z < z_2, \\ -eF_2z_2 + eF_3z, & z_2 \leq z < z_3, \\ eF_3z_3 - eF_4z, & z_3 \leq z < z_4, \\ -eF_4z_4 + eF_5z, & z_4 \leq z < z_5, \\ 0, & z \geq z_5 \end{cases}, \quad (10)$$

Величини внутрішніх полів F_p , $p = 0..5$, визначаються з умови неперервності вектора

електричного зміщення $\bar{D}_p = e^{(p)}\bar{F}_p + \bar{P}_p$ на всіх гетеромежах РТС, тобто:

$$\bar{D}_p = \bar{D}_{p+1}, \quad (11)$$

без урахування наявності у межах РТС вільних зарядів [12-14], що дає умову:

$$\sum_{p=0}^5 F_p d_p = 0. \quad (12)$$

Тоді, зі співвідношень (10) та (11) знаходимо:

$$F_p = \frac{\sum_{k=0}^5 (P_k - P_p) \frac{dk}{e^{(k)}}}{e^{(p)} \sum_{\substack{k=0 \\ k \neq p}}^5 \frac{dk}{e^{(k)}}}, \quad (13)$$

d_k - товщина відповідного шару РТС.

Величина макроскопічної поляризації $P^{(p)}$ у виразі (13), яка виникає у довільному p -му шарі РТС, виражається сумою спонтанної $P_{SP}^{(p)}$ та п'єзоелектричної $P_{PZ}^{(p)}$ поляризацій:

$$P^{(p)} = P_{SP}^{(p)} + P_{PZ}^{(p)}, \quad (14)$$

Спонтанна поляризація в гексагональних кристалах з решіткою типу вюрциту задається як:

$$\bar{P}_{SP}^{(p)} = P_{SP}^{(p)} \bar{k}, \quad (15)$$

де \bar{k} - одиничний вектор вздовж осі Oz , що визначає орієнтацію кристалографічної осі.

П'єзоелектрична поляризація для трикомпонентного напівпровідникового шару типу $A_xB_{1-x}N$ у залежності від концентрації x компоненти A визначається у лінійній апроксимації:

$$P_{PZ(SP)}^{(p)}(x) = P_{PZ(SP)}^{AN(p)}(h^{(p)}(x)) + (1-x)P_{PZ(SP)}^{BN(p)}(h^{(p)}(x)), \quad (16)$$

де $P_{PZ(SP)}^{AN(p)}(h^{(p)}(x))$ і $P_{PZ(SP)}^{BN(p)}(h^{(p)}(x))$ - унаслідок неузгодженості сталих ґраток шарів РТС залежні від величини базальної деформації

$$h^{(p)} = h^{(p)}(x) = \frac{a_{\text{subs}} - a(x)}{a(x)}, \text{ де } a(x) \text{ і } a_{\text{subs}} - \text{сталі}$$

ґраток матеріалу шарів наноструктури та субстрату відповідно, причому:

$$a(x) = 0,31986 - 0,00891x,$$

$$a^{\text{buf}} = \frac{\sum_{p=1}^5 A^{(p)} \frac{d_p}{a^{(p)}}}{\sum_{k=1}^5 \frac{d_p}{(a^{(p)})^2}}; \quad [13], \quad (17)$$

$$A^{(p)} = C_{11}^{(p)} + C_{12}^{(p)} - 2 \frac{(C_{13}^{(p)})^2}{C_{33}^{(p)}}$$

де $a^{(p)}$ стала ґратки матеріалу, d_p - товщина, $C_{11}^{(p)}, C_{12}^{(p)}, C_{13}^{(p)}, C_{33}^{(p)}$ пружні константи p - шару РТС.

Величина п'єзоелектричної поляризації у межах окремо взятого шару РТС визначається як:

$$P_{PZ}^{(p)} = 2h^{(p)} e_{31}^{(p)} + h_z^{(p)} e_{33}^{(p)} = 2h^{(p)} e_{31}^{(p)} + \left(-\frac{2C_{13}^{(p)}}{C_{33}^{(p)}} h^{(p)} \right) e_{33}^{(p)} = 2h^{(p)} \left(e_{31}^{(p)} - e_{33}^{(p)} \frac{C_{13}^{(p)}}{C_{33}^{(p)}} \right), \quad (18)$$

$$h_z^{(p)} = -\frac{2C_{13}^{(p)}}{C_{33}^{(p)}} h^{(p)}$$

де $e_{31}^{(p)}, e_{33}^{(p)}$ - п'єзоелектричні константи.

На гетеромежах досліджуваної системи виконуються умови неперервності хвильової функції та потоків її ймовірностей, що є розв'язком першого рівняння самоузгодженої системи (3).

$$\begin{cases} \Psi_n^{(p)}(E_n, z_p) = \Psi_n^{(p+1)}(E_n, z_p) \\ \frac{1}{m^{(p)}(z)} \frac{d\Psi_n^{(p)}(E_n, z)}{dz} \Big|_{z=z_p} = \frac{1}{m^{(p+1)}(z)} \frac{d\Psi_n^{(p+1)}(E_n, z)}{dz} \Big|_{z=z_p} \end{cases} \quad p = 0,5, \quad (19)$$

а також умови неперервності потенціалу $j_H(z)$ та вектора електричної індукції:

$$\begin{cases} j_H^{(p)}(z_p) = j_H^{(p+1)}(z_p) \\ e^{(p)}(z) \frac{dj_H^{(p)}(z)}{dz} \Big|_{z=z_p} - e^{(p+1)}(z) \frac{dj_H^{(p+1)}(z)}{dz} \Big|_{z=z_p} = -s(z_p); \end{cases} \quad p = 0,5, \quad (20)$$

де друга умова враховує наявність поверхневих зарядів на гетеромежах наносистеми.

При цьому вважається, що для потенціалу $j_H(z)$ за межами РТС виконуються умови його зникнення:

$$f_H(z) \Big|_{z \rightarrow 0} \rightarrow 0; f_H(z) \Big|_{z \rightarrow z_5} \rightarrow 0, \quad (21)$$

Розв'язки самоузгодженої системи (3) будемо шукати на рівномірній сітці [16]:

$$\bar{w} = \left\{ z_s = sh, s = 0, 1, \dots, N, h = \frac{l}{N} \right\}, \quad (22)$$

де $l = d_1 + d_2 + d_3 + d_4 + d_5 = z_5$ - сумарна товщина

РТС.

Згідно методу скінченних різниць перша та друга похідні апроксимуються як [16] (для зручності опущено індекс "n"):

$$\frac{d\Psi^{(s)}(z)}{dz} \Big|_{z=z_s} = \frac{\Psi_{s+1} - \Psi_s}{h}; \quad (23)$$

$$\frac{d^2\Psi^{(s)}(z)}{dz^2} \Big|_{z=z_s} = \frac{\Psi_{s+1} - 2\Psi_s + \Psi_{s-1}}{h^2}$$

Крім того, для хвильових функцій мають виконуватися умови періодичності, аналогічні умовам Борна-Кармана, що дає умову:

$$\Psi_0 = \Psi_N; \Psi_1 = \Psi_{N+1}, \quad (24)$$

Тоді хвильові функції електрона визначаються розв'язками матричного рівняння:

$$\sum_{r=1}^N A_{sr} \Psi_s = f_s, ; \Psi_s = \begin{pmatrix} \Psi_1 \\ \Psi_2 \\ \Psi_3 \\ \Psi_4 \\ \Psi_s \\ \mathbf{M} \\ \Psi_N \end{pmatrix}; \quad (25)$$

$$f_s = \begin{pmatrix} c_s h \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ \mathbf{M} \\ 0 \end{pmatrix}; c_s = \frac{\sqrt{2m_1(\Delta E_C(z_s) - E)}}{h}$$

де A_{sr} ($s = \overline{1...N}, r = \overline{1...N}$) - матриця, для

$$\text{елементів якої: } A_{sr} = \begin{cases} 1, & r = s - 1, \\ -\left(1 + \frac{m_s}{m_{s+1}}\right), & r = s, \\ \frac{m_s}{m_{s+1}}, & r = s + 1, \\ 0, & \text{решта елементів} \end{cases},$$

якщо вузли сітки z_s співпадають з гетеромежами

$$\sum_{r=1}^N B_{sr} f_s = F_s, ; f_s = \begin{pmatrix} f_1 \\ f_2 \\ f_3 \\ f_4 \\ f_s \\ \mathbf{M} \\ f_N \end{pmatrix}; f_0 = f_{N+1} = 0; F_s = \begin{pmatrix} -r_1 h \\ P_2 - P_1 \\ \mathbf{M} \\ -r_{s-1} h \\ P_s - P_{s-1} \\ \mathbf{M} \\ -r_N h \\ P_{N+1} - P_N \end{pmatrix}, \quad (28)$$

$$\text{де } B_{sr} \text{ (} s = \overline{1...N}, r = \overline{1...N} \text{)} -- \text{ матриця, для елементів якої: } B_{sr} = \begin{cases} e^{(s-1)}, & r = s - 1, \\ -(e^{(s-1)} + e^{(s)}), & r = s, \\ e^{(s)}, & r = s + 1, \\ 0, & \text{решта елементів} \end{cases}, \text{ якщо вузли сітки}$$

$$\text{РТС і } A_{sr} = \begin{cases} 1, & r = s - 1, \\ (k_s^2 - c_s^2)h^2 - 2, & r = s \\ -1, & r = s + 1 \\ 0, & \text{решта елементів} \end{cases} \text{ в протилежному}$$

випадку.

Стационарний енергетичний спектр $E_n^{(s)}$ електрона визначається із дисперсійного рівняння:

$$\det |A_{NN} - I I| = 0, \quad (26)$$

Тобто, для кожного власного числа I_n матриці A_{NN} значення енергії дискретного спектру визначається як:

$$E_n^{(s)} = \frac{(I_n + 2)h^2}{2m_s h^2} + \frac{c_s^2 h^2}{2m_s}, \quad (27)$$

де $n = 1, 2, \dots$ - номер енергетичного рівня стаціонарного електронного спектру.

Аналогічно знаходимо, що розв'язки рівняння Пуассона з урахуванням граничних умов для нього (20) та при апроксимації похідних згідно (23), визначаються розв'язками матричного рівняння:

$$z_s \text{ співпадають з гетеромежами РТС і } B_{sr} = \begin{cases} e^{(s)}, & r = s-1, \\ -(e^{(s)} + e^{(s+1)}), & r = s \text{ в протилежному випадку.} \\ e^{(s+1)}, & r = s+1 \\ 0, & \text{решта елементів} \end{cases}$$

У співвідношенні (28):

$$r_s = r(z) = s(z_s) d(z_{s+1} - z_s) + e(N_D^+ - n(z_s)) = (P(z)|_{z=z_s+0} - P(z)|_{z=z_s-0}) / h + e(N_D^+ - n(z_s)) = (P_{s+1} - P_s) / h + e(N_D^+ - n(z_s)); N_D^+ = \frac{N_D}{1 + 2 \exp\left(\frac{E_F - E_n^{(s)}}{kT}\right)}; \quad (29)$$

$$n(z_s) = n(E, z_s) = \sum_m n_0 \left| \Psi(E_n^{(s)}, z_s) \right|^2 = \frac{m_p k_B T}{p h^2} \sum_m \left| \Psi(E_n^{(s)}, z_s) \right|^2 \ln \left| 1 + \exp\left(\frac{E_F - E_n^{(s)}}{k_B T}\right) \right|,$$

E_F - рівень Фермі матеріалу шарів РТС, N_D , N_D^+ - концентрації донорних та іонізованих донорних домішок відповідно, n_0 - концентрація вільних носіїв заряду в РТС.

Тепер самоузгоджений розв'язок системи рівнянь Шредінгера та Пуассона (3) знаходиться методом послідовних l ітерацій за схемою:

$$\begin{cases} -\frac{\hbar^2}{2} \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{1}{m(z)} \frac{\partial \Psi_n^{(l+1)}(z)}{\partial z} \right) + V^{(l+1)}(z) \Psi_n^{(l+1)}(z) = E_n^{(l+1)} \Psi_n^{(l+1)}(z); \\ \frac{\partial}{\partial z} \left(e(z) \frac{\partial f_H^{(l)}(z)}{\partial z} \right) = -r^{(l)}(z) \end{cases}, \quad (30)$$

де ефективний потенціал в першому порядку ітерацій розраховується як:

$$V^{(l)}(z) = \Delta E_C(z) + V_E(z). \quad (31)$$

Точність обчислень за схемою (30) задається очевидними умовами:

$$\begin{cases} \frac{\left| \Psi_n^{(l+1)}(z) \right|^2 - \left| \Psi_n^{(l)}(z) \right|^2}{\left| \Psi_n^{(l)}(z) \right|^2} \ll 1; \\ \frac{\left| f_H^{(l)}(z) - f_H^{(l-1)}(z) \right|}{f_H^{(l)}(z)} \ll 1 \end{cases}, \quad (32)$$

В безпосередніх розрахунках точність обчислень згідно умов (32) уважалась рівною 10^{-6} , що забезпечувалось 7-10 ітераціями згідно зі схемою (30).

II. Обговорення результатів

На основі розвиненої вище теорії виконувався

розрахунок стаціонарного енергетичного спектру електрона E_n та його хвильових функцій $\Psi_n(E_n, z)$ у РТС, а також ефективного потенціалу $V(z)$ та його складових $\Delta E_C(z)$, $V_H(z)$, $V_{ex}(z)$, $V_E(z)$.

Безпосередні розрахунки виконувались для експериментально реалізованої РТС, що слугувала каскадом ККД [8]. Геометричні параметри РТС такі: товщини потенціальних бар'єрів: $\Delta_1 = 2$ нм; $\Delta_2 = 1$ нм; $\Delta_3 = 1$ нм, ширини потенціальних ям: $d_1 = 2.08$ нм; $d_2 = 15$ нм. Фізичні параметри РТС такі: ефективні маси електрона:

$$m_0 = m(\text{GaN}) = 0,186 m_e;$$

$$m_1 = m(\text{AlN}) = 0,322 m_e;$$

$$m_2 = m(\text{Al}_{0,58}\text{Ga}_{0,42}\text{N}) = 0,265 m_e;$$

діелектричні проникності:

$$e_1 = e(\text{GaN}) = 10;$$

$$e_2 = e(\text{AlN}) = 8,5; \quad ;$$

$$e_3 = e(\text{Al}_{0,58}\text{Ga}_{0,42}\text{N}) = 9,13$$

концентрація донорних домішок:

$$N_D = 6 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3};$$

п'єзоелектричні константи (Кл/м²):

$$e_{31}^{(0)} = e_{31}(\text{GaN}) = -0,49; e_{31}^{(1)} = e_{31}(\text{AlN}) = -0,60;$$

$$e_{31}^{(2)} = e_{31}(\text{Al}_{0,58}\text{Ga}_{0,42}\text{N}) = -0,554;$$

$$e_{33}^{(0)} = e_{33}(\text{GaN}) = 0,73; e_{33}^{(1)} = e_{33}(\text{AlN}) = 1,46;$$

$$e_{33}^{(2)} = e_{33}(\text{Al}_{0,58}\text{Ga}_{0,42}\text{N}) = 1,327;$$

пружні константи (ГПа):

$$C_{11}^{(0)} = C_{11}(\text{GaN}) = 374; C_{11}^{(1)} = C_{11}(\text{AlN}) = 345;$$

$$C_{11}^{(2)} = C_{11}(\text{Al}_{0.58}\text{Ga}_{0.42}\text{N}) = 357,18;$$

$$C_{12}^{(0)} = C_{12}(\text{GaN}) = 106; C_{12}^{(1)} = C_{12}(\text{AlN}) = 125;$$

$$C_{12}^{(2)} = C_{12}(\text{Al}_{0.58}\text{Ga}_{0.42}\text{N}) = 117,02;$$

$$C_{13}^{(0)} = C_{13}(\text{GaN}) = 70; C_{13}^{(1)} = C_{13}(\text{AlN}) = 120;$$

$$C_{13}^{(2)} = C_{13}(\text{Al}_{0.58}\text{Ga}_{0.42}\text{N}) = 99,00;$$

$$C_{33}^{(0)} = C_{33}(\text{GaN}) = 397; C_{33}^{(1)} = C_{33}(\text{AlN}) = 395;$$

$$C_{33}^{(2)} = C_{33}(\text{Al}_{0.58}\text{Ga}_{0.42}\text{N}) = 388,28.$$

спонтанна поляризація (Кл/м²):

$$P^{SP(1)} = P^{SP}(\text{GaN}) = -0,029;$$

$$P^{SP(2)} = P^{SP}(\text{AlN}) = -0,081;$$

$$P^{SP(3)} = P^{SP}(\text{Al}_{0.58}\text{Ga}_{0.42}\text{N}) = -0,059.$$

На рис. 2 зображено енергетичну схему одного каскаду ККД, розрахунок якої виконувався без урахування електричного поля спонтанної та п'єзоелектричної поляризації згідно зі співвідношеннями (5)-(7). З рисунка (2) видно, що у порівнянні з каскадами ККД, що працюють у середньому та дальньому інфрачервоному діапазонах [1, 2], глибини потенціальних ям та висоти потенціальних бар'єрів є набагато більшими, що становить значні перспективи у варіюванні робочими характеристиками ККД зміною параметрів геометричного дизайну каскаду ККД [4, 5].

Розрахунки складової ефективного потенціалу, визначеного п'єзоелектричною та спонтанною поляризаціями виконувались за співвідношеннями (4), (8)-(10). Результати розрахунків у залежності від величини z подано на рис. 3. З рис. 3 видно, що внутрішні електричні поля, які визначаються п'єзоелектричною та спонтанною поляризаціями є співмірними зі значеннями висот та глибин

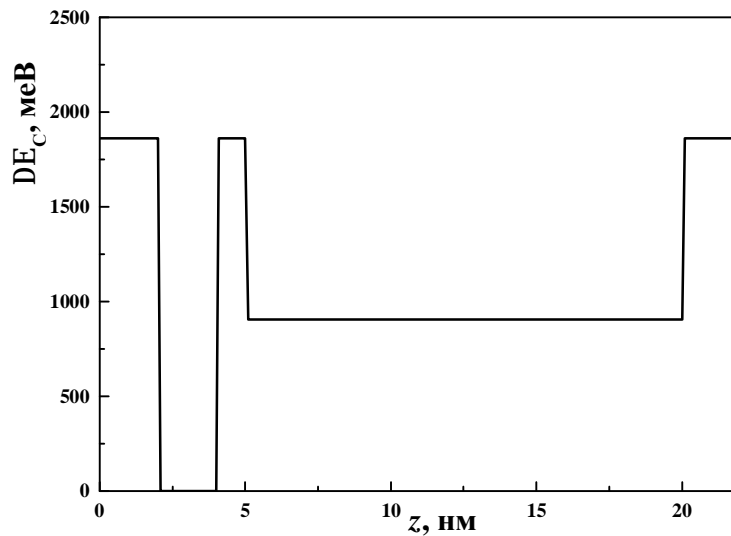


Рис. 2. Енергетична схема одного каскаду ККД без урахування електричного поля спонтанної та п'єзоелектричної поляризації.

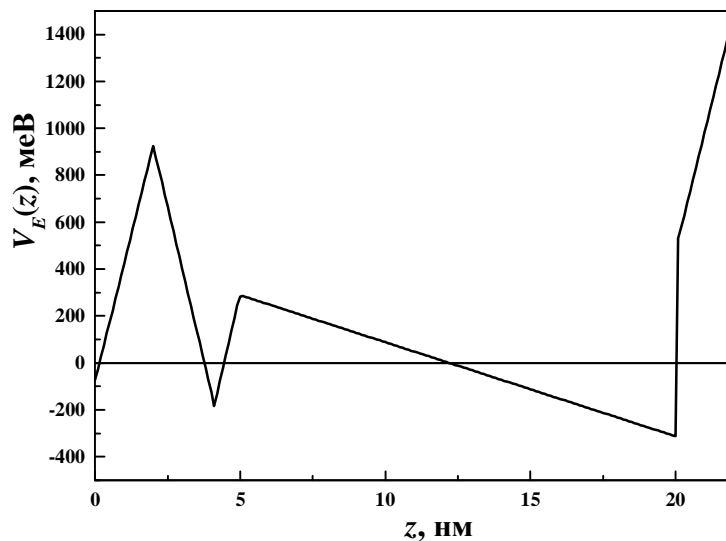


Рис. 3. Залежність від z складової ефективного потенціалу, визначеного п'єзоелектричною та спонтанною поляризаціями.

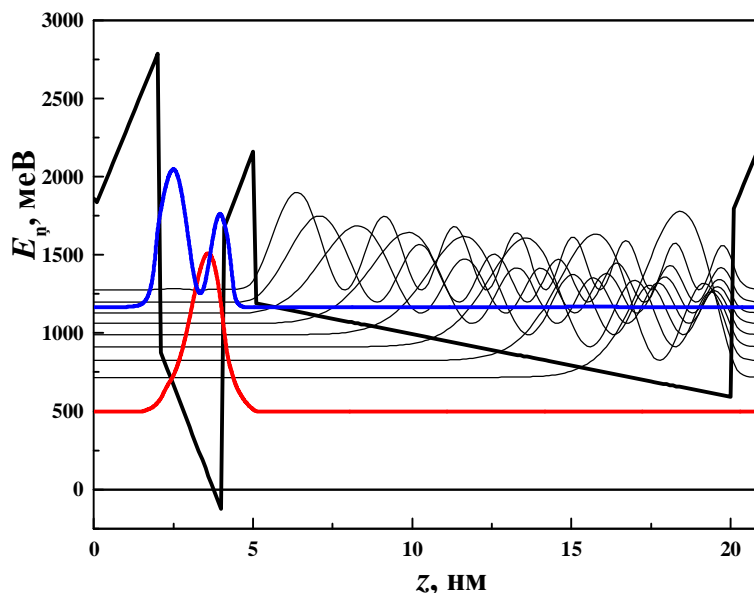


Рис. 4. Енергетична структура каскаду ККД з вказаними енергетичними рівнями стаціонарних станів електрона та відповідними розподілами ймовірності $|\Psi(E_n, z)|^2$ його знаходження у межах РТС.

потенціальних ям на бар'єрів РТС відповідно, що як буде видно далі, є причиною їх суттєвого внеску у сумарний ефективний потенціал.

На рис. 4 подано результати розрахунку від величини z сумарного ефективного потенціалу для досліджуваної РТС. З рисунка видно, що урахування ефектів, за які відповідають складові ефективного потенціалу згідно співвідношення (4), як було вказано вище, приводить до суттєвої деформації вихідного потенціалу. Слід зауважити, що розглядуваний ефект є безпосереднім наслідком фізичних властивостей матеріалу шарів потенціальних ям та бар'єрів досліджуваної РТС й має визначальне значення для процесу детектування електромагнітних хвиль ККД.

Також на рис. 4 подано розраховані значення резонансних енергій електрона в досліджуваній РТС,

що віднесені до шкали енергій (зліва на рисунку) та відповідні їм розподіли ймовірності знаходження електрона у межах наносистему $|\Psi(E_n, z)|^2$ (приведені до масштабу шкали енергій). Безпосередні значення резонансних енергій та інформація щодо локалізації електрона у межах РТС для відповідного енергетичного стану подано у табл. 1. З рис. 4 видно, що розрахована величина детектованої енергії, яка відповідає енергетичному переходу між електронними станами, локалізованими у активній зоні ККД є також:

$$\Omega = \Omega^{(теор)} = E_8 - E_1 = 670,7 \text{ меВ.}$$

Розраховане значення величини детектованої енергії добре корелює з експериментом, оскільки відрізняється від експериментально отриманого значення $\Omega^{(експ)} = 650,0 \text{ меВ}$ не більше ніж на 3,1 %.

Таблиця 1

Значення енергій дискретного спектру електрона з закритій РТС каскаду ККД та їх локалізація

Значення енергій (меВ)	Локалізація
$E_1 = 496,2$	активна зона
$E_2 = 717,4$	екстрактор
$E_3 = 824,7$	екстрактор
$E_4 = 912,5$	екстрактор
$E_5 = 990,1$	екстрактор
$E_6 = 1061,1$	екстрактор
$E_7 = 1128,4$	екстрактор
$E_8 = 1166,9$	активна зона
$E_9 = 1197,6$	екстрактор
$E_{10} = 1276,1$	екстрактор

Висновки

На основі знайдених самоузгоджених розв'язків системи рівнянь Шредінгера та Пуассона з урахуванням внеску п'єзоелектричної та спонтанної поляризації розвинена квантово-механічна теорія стаціонарних електронних станів у плоскій РТС як активній зоні ККД.

Для експериментально досліджуваної РТС на основі розвиненої теорії виконано самоузгоджений розрахунок електронного потенціального профілю, стаціонарного енергетичного спектру та величини детектованої енергії. Показано, що результати розрахунків добре узгоджуються з експериментом.

Бойко І.В. - кандидат фізико-математичних наук, доцент, доцент кафедри програмної інженерії;
Ткач М.В. – професор, доктор фізико-математичних наук, завідувач кафедри теоретичної фізики та комп'ютерного моделювання;

Сети Ю.О. – професор, доктор фізико-математичних наук, професор кафедри теоретичної фізики та комп'ютерного моделювання.

- [1] D. Hofstetter, F.R. Giorgetta, E. Baumann, Q. Yang, C. Manz, and K. Kohler, Appl. Phys. Lett. 93, 221106 (2008).
- [2] A. Harrer, B. Schwarz, R. Gansch, P. Reininger, H. Detz, T. Zederbauer, A. Maxwell Andrews, W. Schrenk, and G. Strasser, Appl. Phys. Lett. 105, 171112 (2014).
- [3] P. Reininger, T. Zederbauer, B. Schwarz, H. Detz, D. MacFarland, Appl. Phys. Lett. 107, 081107 (2015).
- [4] I.V. Boyko, Ukr. J. Phys. 61(1), 66 (2016).
- [5] M.V. Tkach, Ju.O. Seti, I. V. Boyko, and O.M. Voitsekhivska, Condens. Matter Phys. 16, 33701 (2013).
- [6] Ju. O. Seti, M. V. Tkach, M. V. Pan'kiv, Condens. J. Phys. Stud. 20(1/2), 1702 (2016).
- [7] S. Sakr, E. Giraud, A. Dussaigne, M. Tchernycheva, N. Grandjean, and F. H. Julien, Appl. Phys. Lett. 100, 181103 (2012).
- [8] S. Sakr, E. Giraud, M. Tchernycheva, N. Isac, P. Quach, E. Warde, N. Grandjean, and F. H. Julien, Appl. Phys. Lett. 101, 251101 (2012).
- [9] S. Sakr, P. Crozat, D. Gacemi, Y. Kotsar, A. Pesach, P. Quach¹, N. Isac, M. Tchernycheva, Appl. Phys. Lett. 102, 011135 (2013).
- [10] Y. Qu, S. L. Ban, J. Appl. Phys. 110, 013722 (2011).
- [11] Z. Gu, S. L. Ban, D. D. Jiang, and Y. Qu, Condens. J. Appl. Phys. 121, 035703 (2017).
- [12] B.K. Ridley, W.J. Schaff and L.F. Eastman, J. Appl. Phys. 94, 3972 (2003).
- [13] V. Fiorentini, F. Bernardini, O. Ambacher, Appl. Phys. Lett. 80, 1204 (2002).
- [14] O. Ambacher, J. Majewski, C. Miskys, A. Link, M. Hermann, M. Eickhoff, M. Stutzmann, F. Bernardini, V. Fiorentini, V. Tilak, J. Phys.: Condens. Matter. 14(13), 3399 (2002).
- [15] S. Saha, J. Kumar, J. Comput. Electron. 15(4), 1531 (2016).
- [16] A.A. Samarskii, The Theory of Difference Schemes (Marcel Dekker, New York, 2001).

I.V. Boyko¹, M.V. Tkach², Ju.O. Seti²

Self-Consistent Calculation of Potential Profile of GaN/AlN Resonance Tunnelling Structures

¹Ternopil Ivan Pul'uj National Technical University, Ruska str., 56, Ternopol, 46001, e-mail: boyko.i.v.theory@gmail.com

²Chernivtsi National University, Kotsubynsky str., 2, Chernivtsi, 58012, e-mail: ktf@chnu.edu.ua

For resonant tunneling structure with GaN – potential wells and AlN – potential barriers, calculation of internal fields caused by piezoelectric and spontaneous polarization was carried.

In the model the effective mass of an electron and a dielectric continuum model using finite difference method self-consistent solutions of the Schrödinger and Poisson system of equations taking into account the contribution of piezoelectric and spontaneous polarizations was found.

Based on the found solutions of the Schrödinger and Poisson system of equations for resonance tunneling structure, which functioned as a cascade experimentally realized a quantum cascade detector, calculation of the potential profile and the electron energy spectrum was carried. It was found, that calculated value of detected energy is different from the experimentally obtained not more than 3 %.

Keywords: quantum cascade detector, resonance tunnel structure, piezoelectric polarization, spontaneous polarization, potential profile.

V.A. Holovatsky, M.Y. Yakhnevych

Effect of Electric Field on Energy Spectrum and Intersubband Absorption Coefficient of Electron in Spherical Multilayered Quantum dot CdSe/ZnS/CdSe

Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University, 2, Kotsubynsky Str., Chernivtsi, Ukraine, ktf@chnu.edu.ua

In this paper, the energy spectrum of electron and complete set of exact wave functions are obtained in the framework of effective mass approximation and rectangular potential barriers model for the CdSe/ZnS/CdSe nanostructure. Using the matrix method, the numeric calculations are performed for the electron energy spectrum as a function of electric field strength in multilayered quantum dot. It is shown that the electric field effects on the core electron in the ground state and causes its tunneling into the outer potential well. Thus, the overlap of wave functions varies essentially, influencing the dipole momentum of quantum transitions and light absorption coefficient.

Keywords: QDQW, multilayered QD, intersubband absorption, intraband transitions.

Стаття поступила до редакції 10.07.2017; прийнята до друку 05.09.2017.

Introduction

Semiconductor spherical quantum dots are intensively studied since last century because these nanostructures are the basic elements of new devices of nano- and optoelectronics. The first multilayered nanostructure CdS/HgS/CdS, the so called QDQW, was grown in 1993 by Mews and others [1-2]. Later, the spherical nanostructures based on CdS, CdSe, ZnS, ZnSe and other semiconductor crystals [3-7] have been synthesized. High-efficiency LEDs, white light sources, photodetectors, fluorescent labels, single-electron devices for computer engineering, biological sensors and so on are produced using the multilayered QDs. The wide perspectives of their practical utilization stimulate the intensive theoretical researches of their optical properties. In the majority of theoretical studies the effective mass approximation and model of rectangular potential wells and barriers [8-9] are used. The electron energy spectrum and analytical form of its wave functions were obtained in papers [8-9]. The sizes of potential wells were chosen in such a way that if the electron was located in outer well, the field pushed it into the inner one. Such change of electron location was displayed by the optical properties.

In this paper, the energy spectrum of electron and complete set of exact wave functions are obtained in the framework of effective mass approximation and rectangular potential barriers model for the

CdSe/ZnS/CdSe nanostructure. Using the matrix method, the numerical calculations are performed for the electron energy spectrum as function of electric field in multilayered quantum dot. The polarization potentials, arising from the difference of dielectric constants values in different layers of nanostructure and external medium are taken into account.

It is shown that the effect of electric field on the core electron in the ground state causes its tunneling into the outer potential well. Thus, the overlap of wave functions is essentially varied, that influences on the dipole momentum of quantum transitions and light absorption coefficient.

I. Theoretical model

The semiconductor spherical QDQW consisting of core-well with the radius r_0 , barrier with the thickness $\Delta = r_1 - r_0$ and well with the width $r = r_2 - r_1$ placed into the semiconductor matrix-barrier is studied. In order to investigate the effect electric field on the electron energy spectrum and wave functions in the nanostructure with an impurity, the Schrodinger equation with the Hamiltonian

$$H = \frac{\mathbf{r}}{V} \frac{\mathbf{h}^2}{2m(r)} \frac{\mathbf{r}}{V} + V_E(r, q) + W(r) + U(r) \quad (1)$$

is to be solved. Here $V_E(\mathbf{r})$ is electrostatic potential of the external field \mathbf{F} , applied in z-direction, has the form

$$V_E(r, q) = -eF \cos q \begin{cases} a_0 r, & r \leq r_0 \\ a_1 r + \frac{b_1}{r^2}, & r_0 < r \leq r_1 \\ a_2 r + \frac{b_2}{r^2}, & r_1 < r \leq r_2 \\ r + \frac{b_3}{r^2}, & r > r_2 \end{cases} \quad (2)$$

The coefficients a_i and b_i are obtained as solutions of Poisson equation with standard dielectric boundary conditions at the interfaces. The $W(r)$ term in (1) describes the electron self-polarization potential, which for the case of a small difference between ϵ_w and ϵ_b is simplified to the following form [9]

$$W(r) = \frac{e^2(\epsilon - \epsilon_m)}{8\pi\epsilon r_2} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{k+1}{k\epsilon + (k+1)\epsilon_m} (r/r_2)^{2k}, \quad (3)$$

Confining potential $U(r)$ and effective mass $m(r)$ have a step-wise form:

$$U(r) = \begin{cases} 0, & r \leq r_0, r_1 < r \leq r_2 \\ V, & r_0 < r \leq r_1 \\ \infty, & r > r_2 \end{cases} \quad (4)$$

$$m(r) = \begin{cases} m_0, & r \leq r_0, r_1 < r \leq r_2, \text{ wells} \\ m_1, & r_0 < r \leq r_1, \text{ barrier.} \end{cases} \quad (5)$$

If $B=0, E=0$, the Schrödinger equation with Hamiltonian (1) has the exact solutions

$$\Phi_{nlm}(r, \mathbf{q}, \mathbf{j}) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\mathbf{q}, \mathbf{j}), \quad (6)$$

where $R_{nl}(r) = A_{nl} j_l(k_{nl}r) + B_{nl} n_l(k_{nl}r)$ with $j_l(z)$, $n_l(z)$ being the Bessel spherical functions of the first and the second kind, respectively.

In order to study the electron properties in

nanostructure driven by electric and magnetic fields, we use the method of expansion of the quasi-particle wave function over the complete set of eigen functions for the electron in the spherical nano-structure without the external field, obtained as the exact solutions of Schrödinger equation. When the external fields are applied, the spherical symmetry of the problem is broken and the orbital quantum number l appears to be an inconvenient one. The new states characterized by a magnetic quantum number m are represented as a linear combination of the states $|nlm\rangle$

$$y_{jm}(\mathbf{r}) = \sum_n \sum_l c_{nl} \Phi_{nlm}(\mathbf{r}) \quad (7)$$

Substituting (8) into Schrödinger equation with Hamiltonian (1), we obtain the secular equation

$$|H_{nl, n'l'} - E_{jm} d_{n,n'} d_{l,l'}| = 0 \quad (8)$$

The problem of electron energy spectrum and wave functions calculation under the external fields and impurity effect is solved, eigenvalues and eigenvectors of the matrix are obtained.

The calculations of absorption coefficient are performed [11-15] using the formula:

$$a(w) = w \sqrt{\frac{m_0}{e_0}} \frac{\sum_i \sum_{j,a,b} s |M_{ia,jb}|^2 \mathbf{h}\Gamma_{ia,jb}}{\sum_i \sum_{j,a,b} \left(E_j - E_i - \hbar w \right)^2 + \left(\mathbf{h}\Gamma_{ia,jb} \right)^2}, \quad (9)$$

where e_0 is electric vacuum constant, m_0 stands for magnetic constant, c represents the speed of light, $\mathbf{h}\Gamma_{1,2}$ is energy of relaxation. Dipole momentum of quantum transition, in its turn, is given by the formula:

$$M_{i-f} = \left| \langle i | \sqrt{m(r)} r \cos q | f \rangle \right|^2, \quad (10)$$

II. Results and discussion

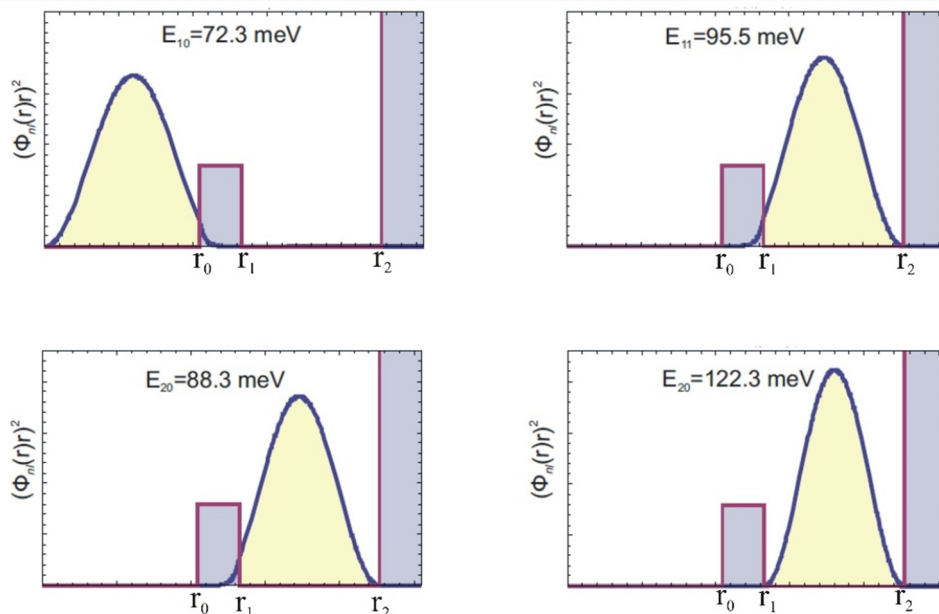


Fig. 1. Theradialdistributionofprobabilitydensityattheelectronenergystates $|10\rangle$, $|11\rangle$, $|20\rangle$ and $|21\rangle$.

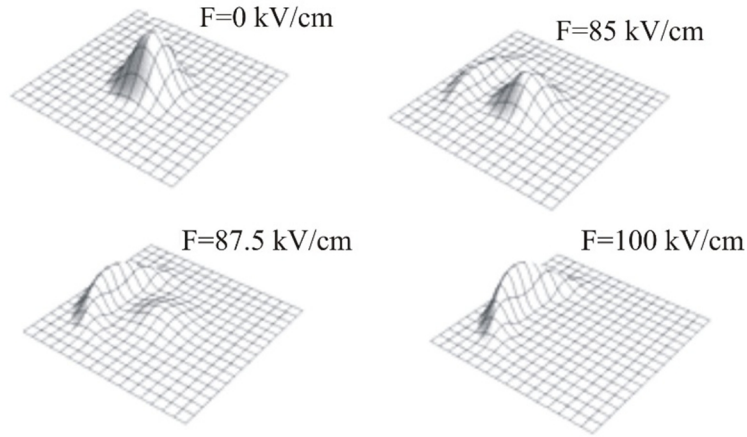


Fig. 2. Distribution of electron density in the ground state in nanosystem at different values of electric field strength.

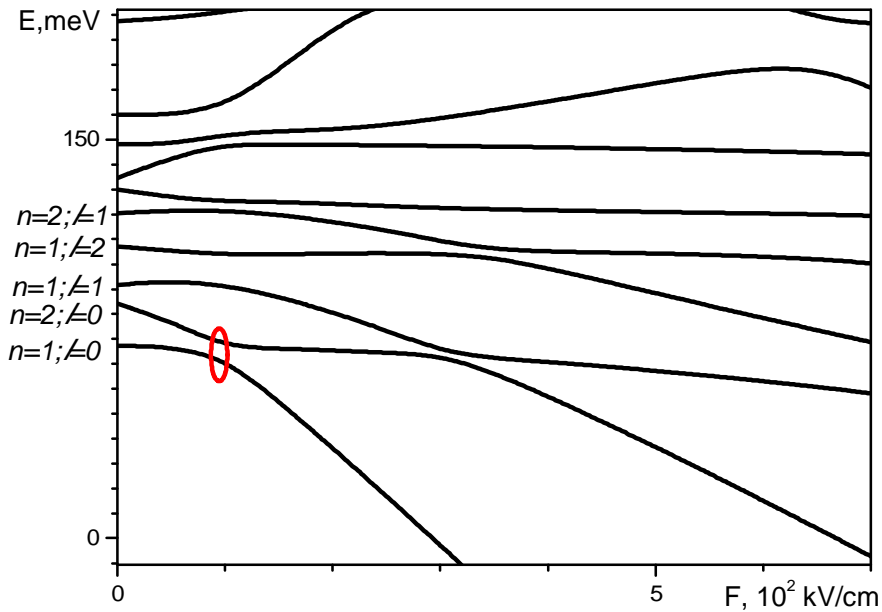


Fig. 3. Electron energy spectrum as function of electric field strength in nanostructure. Anti-crossing is high lighted in red.

The computer calculations were performed using the physical parameters of CdSe/ZnS/CdSe semiconductor: $m_0^e = 0.13m_e$, $m_1^e = 0.28m_e$, $V = 1050 \text{ meV}$, $e_w = 9.3$, $e_b = 8.1$, $e_m = 1$, where m_e denotes a bare electron mass. The potential wells sizes are chosen in such a way that electron is localized in the core of nanostructure without electric field ($r_0=5.5\text{nm}$, $r=5\text{nm}$, $\Delta=1.5 \text{ nm}$). All calculations are performed at $m=0$. In fig. 1 the radial distribution of probability density for electron in the ground and first three existed states are presented. We took into account no less than 36 terms in the expansion (8) ($n=1,\dots,6$ and $l=0,\dots,5$).

The results of calculations for $|y_{10}(\mathbf{r})|^2$ show (see fig. 2), that the electron, at geometric parameters chosen, is located in the core of nanostructure. From the

fig. 2 it is clear that the electron tunnels into outer well at 83 – 88 kV/cm. It is also manifested in the dipole momentum, oscillator's strength and absorption coefficient.

The dependences of several lower energy levels of electron on the electric field strength F are shown in fig. 3. Here one can see that change of electron location is accompanied by the effect of anticrossing energy levels. The energy of ground state of electron, which is located in outer potential well, linearly decreases after anticrossing at increasing electric field.

We calculated the absorption coefficient at different values of electric field intensity. The selection rules for intraband quantum transitions of the electron in QDQW without electric field are defined by the integral of the product of the wave functions over the angular variables. It is nonzero for the transitions with $\Delta l = \pm 1; \Delta m = 0$.

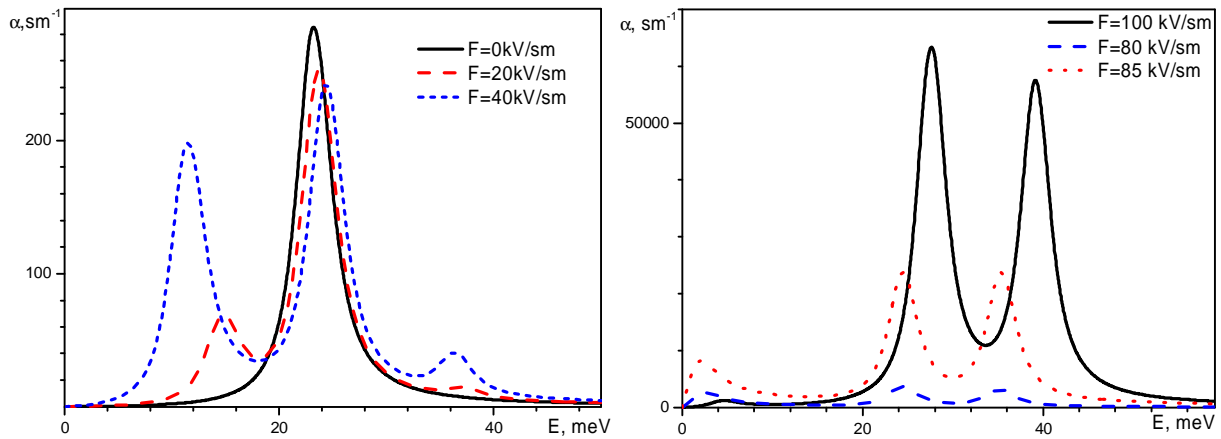


Fig. 4. Absorption coefficients for intersubband quantum transitions at different values of electric field strength.

Thus, the transitions from the ground state are possible only into the states with $l=1$. From the fig.4 one can see that the transition $|1\rangle \rightarrow |3\rangle$ is permitted when the electric field is absent. When the electric field strength increases, the probability of transitions $|1\rangle \rightarrow |2\rangle$ and $|1\rangle \rightarrow |4\rangle$ increases too, together with the value of absorption coefficient. Comparing the results one finds that the absorption coefficient at 80 kV/cm is much bigger than that at 40 kV/cm. Increasing intensity of electric field causes larger oscillator strength of these transitions. The properties of electron energy spectrum in the nanostructure under study can be implemented in new semiconductor devices.

Summary

In order to obtain the electron energy spectrum and its density distributions in semiconductor QDQW driven by electric field, the stationary Schrodinger equation is solved within the method of wave function expansion over the basis of electron wave functions obtained for the

nanostructure without the external field. The approximation of effective mass and finite rectangular potential barriers model are used. The dependences of electron energies, density distributions and absorption coefficient on electric field intensity are obtained. It is shown that the electric field dramatically changes the electron density distribution. When the electron, in ground state, is located in the core of the QDQW potential well, the increasing electric field intensity causes its tunneling into outer potential well.

The optical properties of the QDQW depend on the distribution of electron density in spherically-symmetric states, varying due to the electric field. This phenomenon can be used for the creation of new semiconductor nanodevices operating in the infrared range of electromagnetic waves.

Holovatsky V.A. – Doctor of Physics and Mathematics, Professor of Theoretical Physics and Computer Modeling Department;

Yakhnevych M.Y. – PhD-student of Theoretical Physics and Computer Modeling Department.

- [1] D. Schoos, A. Mews, A. Eychmuller, Phys. Rev. B. 49(24), 17072 (1994).
- [2] A. Mews, A. Kadavanich, U. Banin, A. Alivisatos, Phys Rev B 53, (1996).
- [3] A. Salman Oglu, A. Rostami, Journal of Nanoparticle Research 13(3), 1197 (2011).
- [4] S. Mathew, A.D. Saran, B.S. Bhardwaj, S.A. Joseph, P. Radhakrishnan, Journal of Applied Physics 111, 074312 (2012).
- [5] Uehara Masato, Nakamura Hiroyuki, Maeda Hideaki 9(1), 577 (2009).
- [6] D. Talapin, I. Mekis, S. Götzinger, A. Kornowski O. Benson, H. Weller, The Journal of Physical Chemistry B 108(49),18826 (2004).
- [7] Y. Fang-Fang, Jun-Sheng Yu; X. Ying, Chinese Journal of Inorganic Chemistry 24(7), 1142 (2008).
- [8] V. Holovatsky, I. Bernik, M. Yakhnevych, Physica E 83,256 (2016).
- [9] V. Holovatsky, I. Bernik., M. Yakhnevych, Physica B: Condensed Matter. 508, 112 (2017).
- [10] V. Holovatsky , O. Voitsekhivska , I. Bernik, Condensed Matter Physics 17, 13702 (2014).
- [11] W. Xie, Superlattices and Microstructures 48(2), 239 (2010).
- [12] W. Xie ,Physica B: Condensed Matter. 405(16), 3436 (2010).
- [13] G. Rezaei, M.R.K. Vahdani, B. Vaseghi, Current Applied Physics 11(2), 176 (2011).
- [14] Y. Yakar, B. Çakir, A. Özmen , Optics Communications 283(9), 1795 (2010).
- [15] Kostić R., Stojanović D., Journal of Nanophotonics 5, 051810 (2011).

В.А. Головацький, М.Я. Яхневич

Вплив електричного поля на енергетичний спектр та міжпідзонний коефіцієнт поглинання електрона в сферичній багатошаровій квантовій точці CdSe/ZnS/CdSe

Чернівецький національний університет ім.Ю.Федьковича, Україна, Чернівці, вул. Коцюбинського,2, ktf@chnu.edu.ua

Енергетичний спектр електрона і повний набір хвильових функцій знайдено в моделі наближення ефективних мас та прямокутних потенціальних бар'єрів в наноструктурі CdSe/ZnS/CdSe. Використовуючи матричний метод розраховано енергетичний спектр електрона в багатошаровій квантовій точці, як функцію напруженості електричного поля. Показано, що вплив електричного поля на електрон, який локалізований в ядрі наносистеми в основному стані спричиняє тунелювання в зовнішню потенціальну яму. Це відображається на перекритті хвильових функцій, дипольних моментах квантових переходів і коефіцієнті поглинання.

I.D. Stolyarchuk¹, G.I. Kleto², A. Dziedzic³

Structural and Optical Properties of Co and Ni Doped ZnO Thin Films Prepared by RF Magnetron Sputtering

¹Ivan Franko Drohobych Pedagogical University, 24 I. Franko str., 82100 Drohobych, Ukraine, e-mail: istolyarchuk@ukr.net

²Chernivtsi National University, 2 Kotsyubynsky Street, 58012 Chernivtsi, Ukraine,

³Centre for Innovation and Transfer of Natural Sciences and Engineering Knowledge, University of Rzeszow, 16, a Rejtana Street, 35959 Rzeszow, Poland, e-mail: dziedzic@univ.rzeszow.pl

We have reported the effect of Co and Ni doping on structural and optical properties of ZnO thin films prepared by RF reactive sputtering technique. The composite targets were formed by mixing and pressing of ZnO, Mn₃O₄, CoO and NiO powders. The thin films were deposited on sapphire, quartz and glass substrates. The structure study confirms the formation of the hexagonal wurtzite ZnO without any secondary phase in transition metal (Co, Ni) - doped samples. Cross-sectional TEM images of all studied samples show a dense and uniformly textured structure composed of column-like structure along the growth direction. The surface morphology of the thin films was studied using atomic force microscopy (AFM). Different surface morphology (AFM) images were obtained depending on the film composition and growth conditions. Optical absorption spectra suggest substitution Zn²⁺ ions in ZnO lattice by transition metal atoms. The shift of the absorption edge due to decrease the energy band gap with increasing cobalt content and complex dependence of the energy band gap on content of nickel was observed in optical absorption spectra of the studied films. The room temperature photoluminescence peaks are attributed to near band gap emission and vacancy or defect states.

Keywords: diluted magnetic semiconductor, zinc oxide, thin films, rf sputtering, X-ray diffraction, transmission electron microscopy, atomic force microscopy, optical absorption, photoluminescence.

Стаття поступила до редакції 11.08.2017; прийнята до друку 05.09.2017.

Introduction

Diluted magnetic semiconductors (DMS) are attractive materials because of exhibition of the sp-d exchange interaction between the localized magnetic moments and the spins of the band carriers. The replacement of the cations of III-V or II-VI nonmagnetic semiconductors by magnetic transition metals (TM) ions leads to a number of magnetic, optical, magneto-optical and magnetotransport phenomena. The unique spin-dependent phenomena in these semiconductors can introduce new functionality to spintronic devices. Recently the family of DMSs was increased by addition of the semiconducting oxides [1, 2].

Zinc oxide (ZnO), an optically transparent II-VI semiconductor with hexagonal wurtzite structure of C_{6v}⁴ (P6_{3mc}) space group, wide direct band gap (E_g ~ 3.37 eV), excitons binding energy (~ 60 meV) has been identified as a promising host material after theoretical studies have predicted ferromagnetism above room temperature in Mn-doped ZnO [3]. Different growth techniques such as chemical vapor deposition, spray

pyrolysis, pulsed laser deposition, magnetron sputtering, sol-gel process etc have been used for preparing of ZnO-based DMSs thin films. Several groups [4-7] have observed ferromagnetism in ZnO:TM systems, while other groups [8-10] have not observed such magnetic behavior in similar samples. These controversial results indicated that the magnetic properties are very sensitive to the shape of the samples and to the preparation conditions.

The present work is devoted to preparing of Co or Ni doped ZnO thin films and study of their structural and optical properties depending on content of transition metals.

I. Experimental

The films of Zn_{1-x}Co_xO and Zn_{1-x}Ni_xO were prepared by RF reactive sputtering technique. Glass, quartz and sapphire were used as the substrates. Mixture of argon and oxygen was used as the reactive gases. The distance from target to substrate was taken as 35 mm. The details

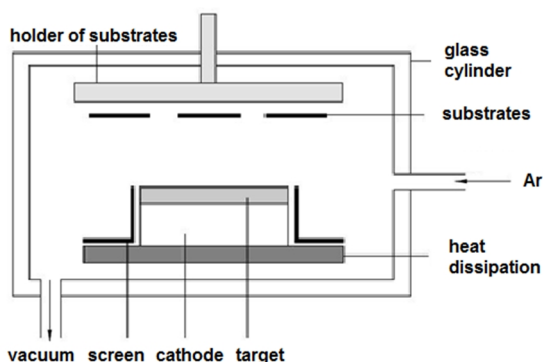


Fig. 1. Scheme of the deposition experiment.

of the target-substrate experimental setup are shown in Fig. 1. The base vacuum in the chamber was $2 \cdot 10^{-4}$ Pa and the working gas pressure – 0.2 Pa of oxygen and 0.8 Pa of argon. Sputtering was carried out with input RF power 300 W and deposition rate of 10 nm/min. Post deposition annealing (5-8) min in oxygen atmosphere at $(500 - 550)^\circ\text{C}$ was performed.

Targets were prepared by pressing with using of ZnO, Mn_3O_4 , CoO and NiO pure powders as initial components. The temperature of substrates were $350 - 400^\circ\text{C}$ during deposition process and was measured by two chromel-copel thermocouples, which were placed on the back side of the substrate holder.

The crystallographic studies were performed using X-ray Diffractometer (D8 ADVANCE X-ray Diffractometer with DAVINCI) using Cu-K_α wavelength ($\lambda = 1.54059 \text{ \AA}$) and scanning in 2θ range from 10° to 70° . A Tecnai Osiris X-FEG S/TEM microscope was used for recording high-resolution (HR) TEM images. Atomic force microscopy (AFM) was used to evaluate the surface morphology of the films. The sample of $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ was measured in Semicontact Mode with standard NT-MDT NSG03 (Resonance Frequency $F = 90 \text{ KHz}$, Force Constant $K = 1.74$). The samples of

$\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ and $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$ also was measured in Dynamic Mode (non-contact) with Force constant $K \sim 40 \text{ N/m}$ and $f_0 \sim 300 \text{ kHz}$.

Absorption spectra between 350 and 600 nm were measured using a grating monochromator, a photodetector system and registered computer system. This setup has also served to register photoluminescence (PL) spectra. For such kind of measurements the samples were excited using a 325 nm He-Cd laser with an excitation intensity value of 10 mW.

II. Results and Discussion

The obtained XRD patterns of the pure ZnO and $\text{Zn}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}$ (Me- Co, Ni) oxides showed that all as-grown samples are nanostructured polycrystalline films. The diffraction patterns of all samples can be indexed to the hexagonal wurtzite structure of ZnO. The X-ray diffraction (XRD) patterns of $\text{Zn}_{0.96}\text{Ni}_{0.04}\text{O}$ films on glass and sapphire substrates are shown in Fig. 2. All intense peaks positions of the films correspond to the standard diffraction pattern of ZnO hexagonal wurtzite with a (002) preferred orientation. No peaks corresponding to TM clusters or their oxides are observed on the patterns which indicates that Co or Ni has entered the ZnO lattice without changing the wurtzite structures and systematically substituted the Zn^{2+} ions in the lattice. The relative intensity of the (002) peak of the $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ and $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$ ($0 \leq x \leq 0.08$) exhibits stronger than other peaks, indicating that the C-axis preferred texture growth of the TM-doped ZnO films. Further, the intensity of diffraction peaks of thin films increased with increasing TM concentration which can be attributed to a refinement and improvement of crystalline quality of these films as a result of Co or Ni doping. At same time, we observed shift only in the angular peak position of (002) plane and no angular shift was observed for any other plane. This angular peak shift towards the lower 2θ value from the undoped sample to doping of $x = 0.04$ indicates that films are in a uniform state of stress. With

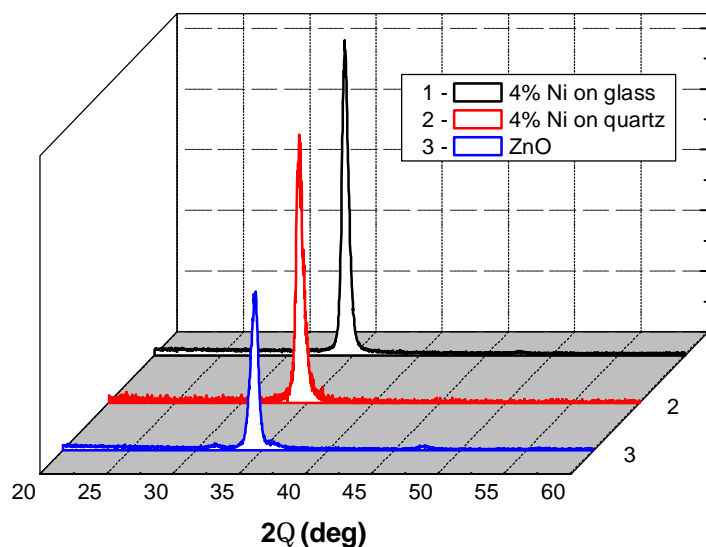


Fig. 2. X-ray diffraction spectra of $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$ thin films on glass and sapphire substrates.

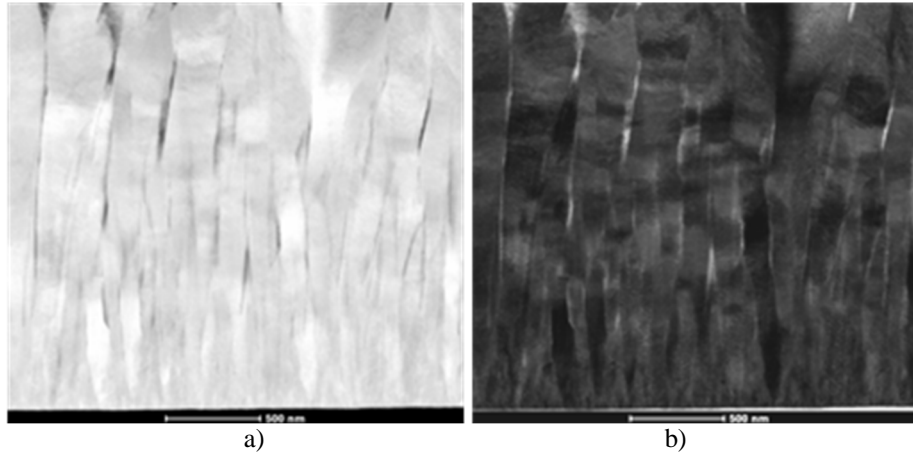


Fig. 3. STEM HAADF (Z – contrast) (a) and STEM BF (b) images of $Zn_{1-x}Co_xO$ thin films.

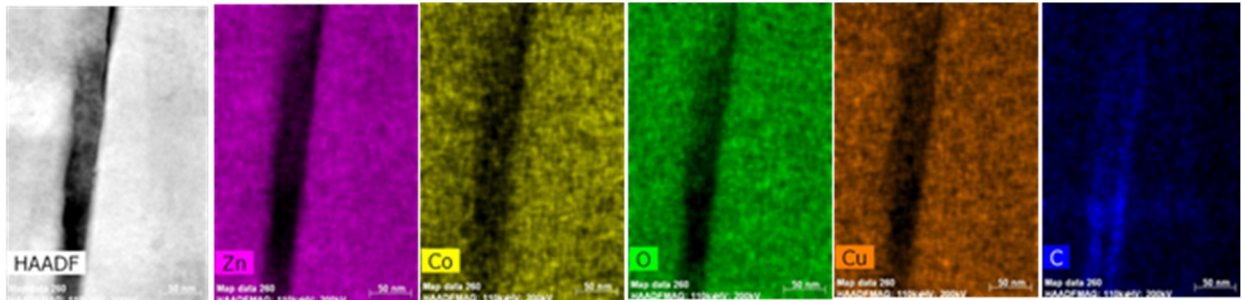


Fig. 4. The EDX maps showing of chemical elements in selected area.

a further increase in TM concentration, the peak shift takes place in opposite direction, i.e. 2Θ value increased, indicating the change in the direction of stress. The average crystallite size, D was calculated using the full width at the half maximum (FWHM) of the diffraction peak and the angle of diffraction Θ in Debye-Scherrer's formula [11]:

$$D = \frac{0,9\lambda}{\Delta\theta \cos \theta}, \quad (1)$$

where λ is the X-ray wavelength, $\Delta\theta$ is the FWHM and Θ is the Bragg angle of the diffraction peak. Analyzing the obtained results, a decrease of crystallite size with increasing TM dopant concentration is observed. It seems that the introduction of Co(Ni) atoms in ZnO structure and increasing their concentration slightly reduces the average crystallite size. The same behavior was reported for ZnO:Ni [12] and ZnO:Al thin films [13]. The authors consider that some quantity of dopant atoms prefers to locate in or near the grain boundary regions, determining a decrease of crystallite size. TM-doped slightly decreased the lattice parameters of the ZnO films, considering that the size of Co^{2+} (0.058 nm) and Ni^{2+} (0.055 nm) in tetrahedral configuration is close to the size of Zn^{2+} in tetrahedral coordination (0.06 nm). Thus, the Co^{2+} or Ni^{2+} ions were systematically substituted by Zn^{2+} ions without changing the crystal structure.

Cross-sectional transmission electron microscopy (TEM) images of all studied samples show a dense and uniformly textured structure composed of column-like structure along the growth direction (Fig. 3). The corresponding selected-area the energy dispersive X-ray detection (EDX) maps are shown in Fig. 4. All the

locations contain the expected elements (Zn, Co, O) and no other impurity elements apart from Cu and C (from grid), clearly indicating that Co is uniformly distributed in the film and makes solid solution with ZnO matrix.

The surface morphology of the $Zn_{1-x}Me_xO$ films and their crystallite sizes have been studied and evaluated by AFM. The obtained results suggest that the values analyzed by AFM are much higher than the ones analyzed by XRD. As well known, with AFM the size is measured by the distance between the visible grain boundaries, which is called particle size. While with XRD, the grain size is measured in the extent of crystalline region that the diffract X-ray, which is more stringent and leads to smaller size. The surface morphology of the layers studied by AFM shows strong dependence on oxide composition, substrate material and growth conditions. The root mean square of the surface roughness is measured from the pictures over $2\mu m \times 2\mu m$ and $5\mu m \times 5\mu m$ scanning range. The AFM micrograph shown in Fig. 5, a indicates that the increase in the surface roughness by Co doping is caused by closely packed nanorod like nanocrystallites throughout the $Zn_{0.98}Co_{0.02}O$ film surface. The estimated diameter of the observed nanorods is about 100 nm. Essentially, there is no obvious change in the microstructure observed in the films grown with different Co concentrations. The surface morphology of the $Zn_{1-x}Ni_xO$ film shows a mixture of granular and columnar microstructures (Fig. 5, b). The average roughness R_{ms} of these films was 65.7 nm, and the average grain size was 62.5 nm. Similar AFM images with columnar microstructures were observed recently in $Zn_{1-x}Ni_xO$ films prepared by DC magnetron sputtering [14] and sol-gel spin coating

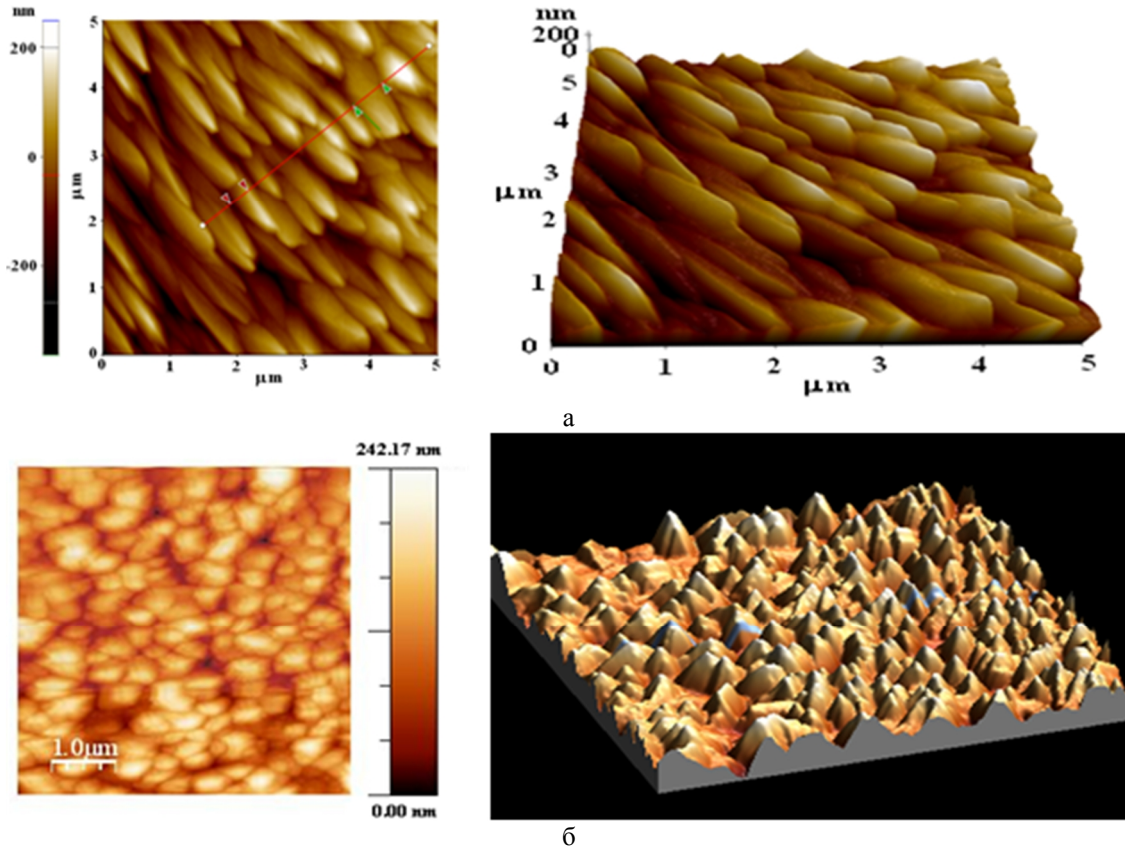


Fig. 5. 2D and 3D AFM images of thin films: (a) $Zn_{0.98}Co_{0.02}O$ on glass substrate, (b) $Zn_{0.98}Ni_{0.02}O$ on glass substrate.

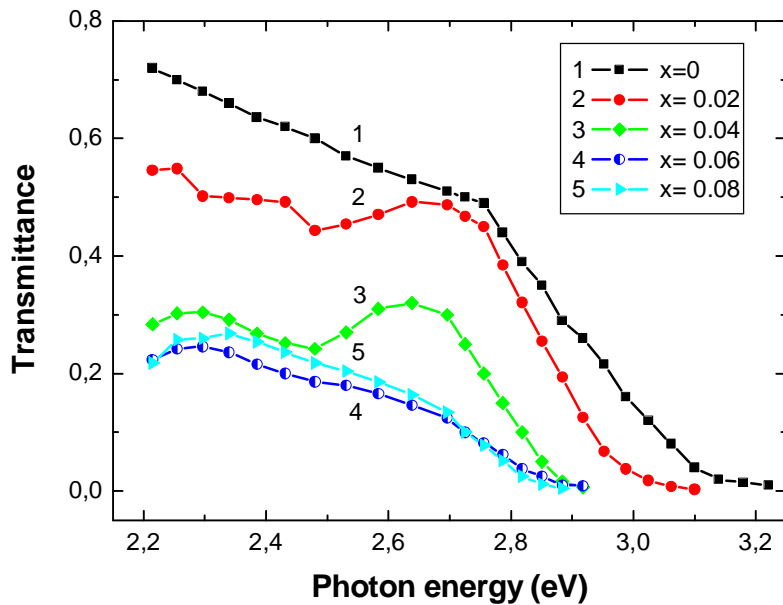


Fig. 6. Transmittance spectra of $Zn_{1-x}Co_xO$ thin films with different content of Co in spectral region near the absorption edge.

method [15]. It should be noted that the difference between AFM images for Co-doped and Ni-doped ZnO films is that nanorods in the first case are closed packed and tilted whereas for the second case columns are oriented perpendicularly to film substrate plane.

UV-Vis optical measurements were carried out at room temperature to study the effect of TM (Co, Ni) doping concentration on the band gap of ZnO thin films and to confirm the substitution of Co^{2+} or Ni^{2+} ions in tetrahedral sites of the ZnO wurtzite structures. Fig. 6

shows the optical transmission spectra of undoped and cobalt doped ZnO thin films deposited on glass substrates. The undoped ZnO film is more transparent whereas in cobalt doped thin films the transmittance decreases with the increase of Co-doping concentration. The optical transmittance spectra showed a shift in the band edge towards lower energy side with the increase of Co content in the films. Additional absorption below the absorption edge can be seen for the $Zn_{1-x}Co_xO$ thin films. In particular, for Co content of $x = 0.02$ three absorption

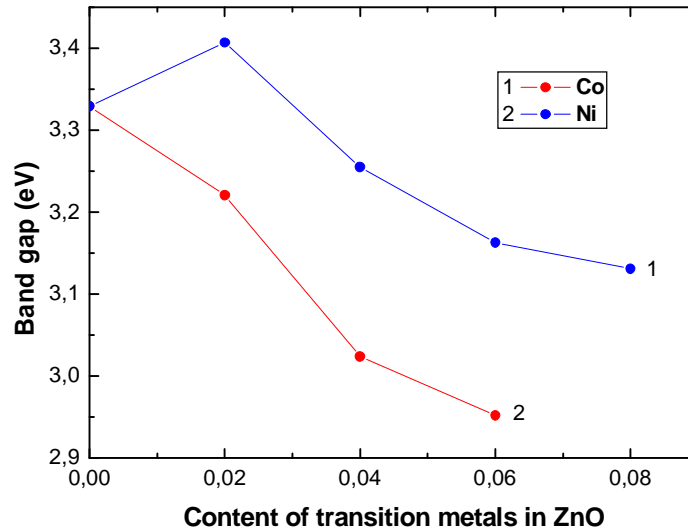


Fig. 7. The energy band gap of TM doped ZnO thin films as a function of Co and Ni- content.

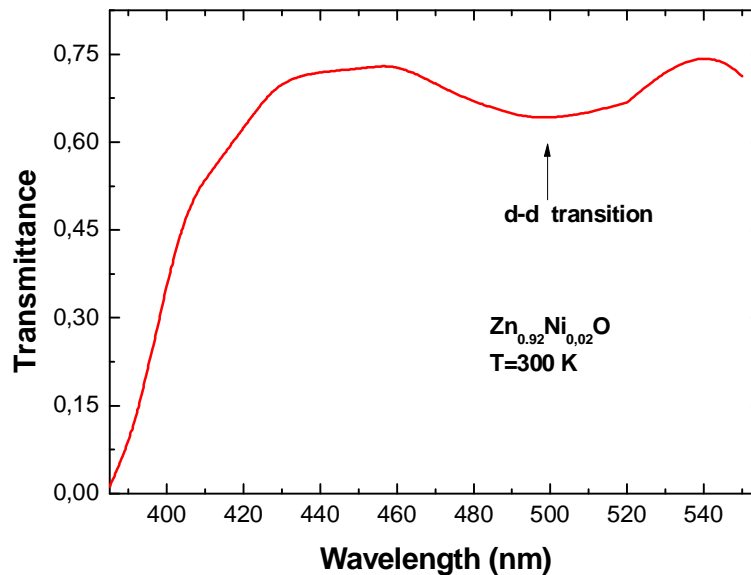


Fig. 8. Transmittance spectrum of $Zn_{0.98}Ni_{0.02}O$ thin film in spectral region corresponding d-d transitions.

bands at about 1.87, 2.03 and 2.19 eV have been revealed, which are in agreement with already reported absorption peaks [16, 17]. This absorption structure is associated with d-d electron transitions of Co^{2+} ions in a tetragonal crystal field. The observed peaks were attributed to ${}^4A_1(F) \rightarrow {}^2A_1(G)$, ${}^4A_2(F) \rightarrow {}^4T_1(P)$ and ${}^4A_2(F) \rightarrow {}^2E(G)$ transitions in Co^{2+} ions. The observation of these transitions in transmission spectra of our $Zn_{1-x}Co_xO$ films, thus, clearly reveals that the added cobalt atoms have been substituted by Zn^{2+} cations and are present in 2+ state.

The band gap E_g of the $Zn_{1-x}Co_xO$ films have been calculated using plotting of $(\alpha hv)^2$ versus hv and by extrapolating the linear portion of the absorption edge to find the intercept with energy axis. The estimated of E_g values are decreased with increase of Co content (Fig. 7). This result is in contrast with the reported data [16, 18], where blue shift of the absorption edge was observed. On the other side, a similar trend of decrease of band edge in $Zn_{1-x}Co_xO$ films is reported by many workers [5, 17, 19].

This low energy shift of the E_g as a function of the Co content can be explained due to the s,p-d exchange interactions between the band electrons and the localized d electrons of the Co^{2+} ions substituting for Zn^{2+} ions [20, 21]. The s-p and p-d exchange interactions give rise to a negative and a positive correction to the conduction and valence-band edges, leading to narrowing of the band gap [22].

Compared with pure ZnO film, both for the $Zn_{1-x}Co_xO$ films, the optical absorption edge of $Zn_{1-x}Ni_xO$ films is shifted depending on content of Ni. Upon Ni doping, the absorption edge is blue shifted for $x \leq 0.02$ and red shifted for the films with $x > 0.02$. The estimated values of E_g are increased with increase of Ni content up to $x = 0.02$ and decreased for $x > 0.02$ (Fig. 7). This result is in contrast with the reported data [14, 23], where only red shift of the absorption edge was observed. Such a kind of $E_g(x)$ dependence might be due to the formation of defect energy level of Ni. As a donor impurity, Zn_i produces a shallow donor levels, which can reduce the

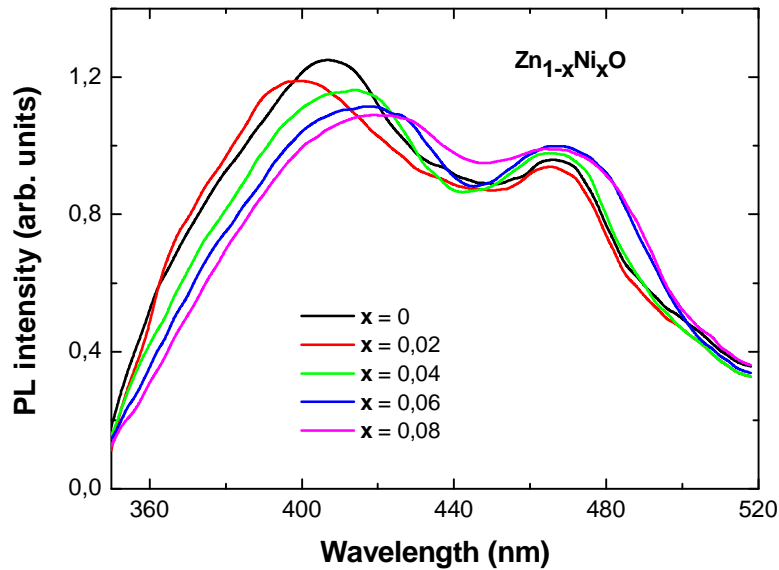


Fig. 9. The PL spectra of $Zn_{1-x}Ni_xO$ films with different Ni-content.

band gap of ZnO. According to recent suggestion of Reddy et al. [23] decrease of E_g with increase of Ni-content for the sprayed thin films can be associated with the structural defects such as voids and dangling bonds that can also create the localized states in the band gap. More complex character of absorption edge dependence, but very similar to the our thin films was reported for $Zn_{1-x}Ni_xO$ nanoclusters prepared by co-precipitation method [24]. Because of the nanostructured character of the prepared $Zn_{1-x}Ni_xO$ films according to the demonstrated above AFM images the same mechanism can be applied also to explain the observed dependence.

Both for the $Zn_{1-x}Co_xO$ thin films, additional absorption below the absorption edge can be seen for the $Zn_{1-x}Ni_xO$ films. To observe this feature we have chosen for measurements more thicker film as compared with thickness of the films for analysis of the absorption edge. From Fig. 8 we can see in transmittance spectrum of $Zn_{0.98}Ni_{0.02}O$ film wide absorption band around 480-520 nm. This absorption structure is associated with d-d electron transitions of Ni^{2+} ions in a tetragonal crystal field. In particular, the observed peak can be attributed to ${}^3T_1(F) \rightarrow {}^3T_1(P)$ transitions of the Ni^{2+} ions.

The PL spectra of $Zn_{1-x}Ni_xO$ films with different Ni-content are shown in Fig. 9. All the spectra contain a strong emission band at 380 nm, which is due to free excitonic recombination or electron transitions from the conduction band to the valence band of ZnO. The energy position of this band is shifted to lower photon energy with increase of Ni – content in accordance with the reducing of the band gap. The PL peak at 460 nm is due to different vacancies and defect states. The intensity of this band increases with increase of Ni – content. Gao et al. [14] discussed possible influence of six intrinsic defects such as antisite oxygen, antisite zinc, oxygen vacancy, zinc vacancy, interstitial oxygen and interstitial

zinc.

Conclusions

In conclusion, $Zn_{1-x}Co_xO$ and $Zn_{1-x}Ni_xO$ thin films with $x \leq 0.08$ were deposited by RF reactive sputtering technique on sapphire, glass and quartz substrates. XRD analysis of the films reveal that cobalt or nickel ions are successfully doped in ZnO without changing the hexagonal wurtzite structure. The grown TM doped ZnO films show c-axis preferred orientation with good crystallinity. The $Zn_{1-x}Co_xO$ film is composed of closely packed nanocrystallites with nanorod shape and $Zn_{1-x}Ni_xO$ film shows a mixture of granular and columnar microstructures.

The optical absorption spectra of the films demonstrate: (a) the energy band gap was found to decrease with Co content increase, (b) the absorption edge is found to be shifted in different manner depending on Ni-content, (c) the presence of d-d transitions. These observations conclusively prove that in studied films Co and Ni exist in $2+$ states at tetrahedral sites and substitutes Zn^{2+} . The room temperature photoluminescence peaks were revealed for all samples and are attributed to near band gap emission and vacancy or defect states.

Stolyarchuk I.D. - PHD of physics and mathematics, associate professor, professor of the department of physics;

Kleto G.I. - researcher, department of semiconductor physics and nanostructures;

Dziedzic A. - PhD of Physics and Mathematics.

- [1] S. J. Pearton, W.H. Heo, M. Ivill, D.P. Norton, T. Steiner, *Semicond. Sci. Technol.* 19, R59 (2004).
- [2] S. J. Pearton, D.P. Norton, K. Ip, W.H. Heo, T. Steiner, *Prog. Mater.Sci.* 50, 293 (2005).
- [3] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, D. Ferrand, *Science* 287, 1019 (2000).

- [4] P. Sharma, A. Gupta, F.J. Owens, A. Inoue, K.V. Rao, J. Magn. Magn. Mater. 282, 115 (2004).
- [5] K. P. Bhatti, V. K. Malik, S. Chaudhary, J. Mater. Sci: Mater. Electron. 19, 849 (2008).
- [6] C. Liu, B. Xiao, F. Yun, H. Lee, U. Ozgur, Y.T. Moon, H. Morkoc, M. Abouzaid, P. Ruterana, Superlattices Microstruct. 39, 124 (2006).
- [7] E. Liu, P. Xiao, J.S. Chen, B.C. Lim, L. Li, Current Appl. Phys. 8, 408 (2008).
- [8] T. Fukumura, Z. Jin, M. Kawasaki, T. Shono, T. Hasegawa, S. Koshihara, H. Koinuma, Appl. Phys. Lett. 78, 958 (2001).
- [9] Y. Belghazi, M. AitAouaj, M. El Yadari, G. Schmerber, C. Ulhaq-Bouillet, C. Leuvrey, S. Colis, M. Abd-lefdil, A. Berrada, A. Dinia, Microelectr. J. 40, 265 (2009).
- [10] A.S. Risbud, N.A. Spaldin, Z.Q. Chen, S. Stemmer, and R. Seshadri, Phys. Rev. B 68, 205202 (2003).
- [11] B.D. Cullity, Elements of X-ray diffractions, Addison-Wesley, Reading, 1978.
- [12] A.P. Rambu, L. Ursu, N. Iftimie, V. Nica, M. Dobromir, F. Iacomi, Applied Surface Science 280, 598 (2013).
- [13] S. Venkatachalam, Y. Iida, Y. Kanno, Superlattices and Microstructures 44, 127 (2008).
- [14] F. Gao, L.X. Tan, Z.H. Wu, X.Y. Liu, J. Alloys Compd. 484, 489 (2009).
- [15] R. Siddheswaran, R.V. Mangalaraja, E. P. Tijerina, J.-L. Menchaca, M.F. Melendrez, R.E. Avila, C. E. Jeayanthi, M.E. Gomez, Spectrochim. Acta A, 106, 118 (2013).
- [16] J.H. Kim, H. Kim, D. Kim, S.G. Yoon, W.K. Choo, Solid State. Commun. 131, 677 (2004).
- [17] K.J. Kim, Y.R. Park, Appl. Phys. Lett. 81 (8), 1420 (2002).
- [18] [M. Subramanian, M. Tanemura, T. Hihara, V. Ganesan, T. Soga, T. Jimbo, Chem. Phys. Lett. 487, 97 (2010).
- [19] S. Colis, H. Bieber, S. Begin-Colin, G. Schmerber, C. Leuvrey, A. Dinia, Chem. Phys. Lett. 422, 529 (2006).
- [20] L. Wei, Z. Li, W.F. Zhang, Appl. Surf. Science 255, 4992 (2009).
- [21] X. Xu, C. Cao, J. Alloys Compd. 501, 265 (2010).
- [22] J.K. Furdyna, Diluted magnetic semiconductors, J. Appl. Phys. 64 (4), R29-R67 (1988).
- [23] M.R. Reddy, M. Sugiyama, K.T.R. Reddy, Adv. Mater. Res. 602-604, 1423 (2013).
- [24] R. Gopalakrishnan, S. Muthukumaran, J. Mater. Sci: Mater. Electron. 24, 1069 (2013).

I.Д. Столярчук¹, Г. І. Клето², А. Дзедіч³

Структурні та оптичні властивості тонких плівок ZnO, легованих Co та Ni, отриманих методом іонно-плазмового напилення

¹Дрогобицький педагогічний університет ім. Івана Франка, вул. І.Франка, 24, 82100 Дрогобич, Україна, e-mail: istolyarchuk@ukr.net

²Чернівецький національний університет, вул. Коцюбинського, 2, 58012 Чернівці, Україна,

³Центр інновацій та передачі природних наук та інженерних знань, Жешувський університет, вул. Рейтана, 16, 35959, м. Жешув, Польща, e-mail: dziedzic@univ.rzeszow.pl

В роботі представлено результати експериментального дослідження структурних та оптичних властивостей тонких плівок ZnO, легованих Co та Ni, отриманих методом іонно-плазмового напилення. Композиційні мішені отримувались шляхом змішування та пресування порошкоподібних оксидів ZnO, Mn₃O₄, CoO та NiO. Тонкі плівки осаджувались на кварцевих, сапфірових та скляних підкладках. Отримані результати структурних досліджень свідчать про ріст плівок в гексагональній вюрцитній структурі з переважною орієнтацією (002) без утворення вторинних фаз. ТЕМ зображення поперечного перерізу всіх досліджених зразків свідчать про щільну наностержневу будову плівок вздовж напрямку зростання. Результати атомарно-силової мікроскопії демонструють складну морфологію поверхонь отриманих плівок, яка залежить від компонентного складу та умов їх одержання. В спектрах поглинання виявлено зменшення ширини забороненої зони плівок із зростанням вмісту кобальту та складну її залежність при зростанні вмісту нікелю. У спектрах фотолюмінесценції при кімнатній температурі для всіх досліджуваних плівок виявлено смуги випромінювання, що відповідають екситонним переходам поблизу краю фундаментального поглинання та наявним домішкам і дефектам.

Ключові слова: магніторозчинений напівпровідник, оксид цинку, тонка плівка, іонно-плазмовоє напилення, X-променева дифракція, трансмісійна електронна мікроскопія, атомарно – силова мікроскопія, поглинання, фотолюмінесценція.

O.Yu. Bonchyk, S.G. Kiyak, I.A. Mohylyak, D.I. Popovych

Peculiarities of Morphology Formation of Silicon Surface under the Action of Laser Pulses

Pidstryhach Institute for Applied Problems of Mechanics and Mathematics, Naukova Str.3B, 79060, Lviv, Ukraine, e-mail: mohylyak@gmail.com

The experimental studies of geometry features of silicon layers in areas of second and millisecond laser pulses were carried out. The results of microscopic studies of periodic structures that are formed on the surfaces with crystallographic orientation (111) (110) (100) and on planes, cut at an angle of 6° to the plane (100) and amorphous layers B_2O_3 deposited on the surface of silicon were presented. The results can be used to determine the crystallographic orientation of the semiconductor surface and express assessment of disorientation degree of crystal surface.

Keywords: electron-hole plasma, recrystallized area, periodic structures.

Стаття постуила до редакції 05.07.2017; прийнята до друку 05.09.2017.

Introduction

Modeling surfaces of crystalline solids and processes of their interaction with powerful laser pulses occupy an important place in modern materials science [1-3]. Present study opens great opportunities in both classical and quantum experimentally neglected processes of self-organization of terrain, structural and electronic effects on the surface of condensed systems. Acquisition of functional surficial nano- and microstructures open the possibility of new optical surface properties by particular excitation of surface plasmons suitable to generate plasmon components of electronic circuits, high light absorption, surface crystallography analysis, etc. Under the action of millisecond and second laser pulses on silicon semiconductors such photoinduced maximum concentration of nonequilibrium carriers does not exceed 10^{18}cm^{-3} and is significantly lower than the value obtained by excitation of semiconductors by nanosecond laser pulses ($5 \cdot 10^{19} \text{cm}^{-3}$). Relatively low concentration of electron-hole plasma (EHP) induced in the semiconductor laser pulses and second-millisecond range can be redistributed influenced by both external and its own intracrystalline fields. This bundle of electron-hole plasma leads to new physical phenomena caused by the instability of the parameters of semiconductors and self-organization in systems derived from thermodynamic equilibrium. [4, 5].

In this work the results of experimental studies of the physical processes that cause non-uniform melting of

semiconductors and leads to the formation of surface periodic structures in the areas of laser pulse action are presented.

I. Experiment

Experimental studies were carried out on samples of dislocation-free silicon oriented in planes (111), (110) and (100). Along with samples prepared by the conventional method, in particular for the detection of dislocation pits digestion, research was also conducted on the plates obtained by cleavage of crystals in a vacuum in the mechanism VUP-5. Time of freshly cleaved surface presence in a vacuum of 10^{-4} Pa did not exceed 1 s. In addition, a thin (200 Å) amorphous film B_2O_3 was deposited on the surface of the crystals by vacuum to reduce thermal stresses that arise in the areas of laser radiation and leveling of the temperature field. Irradiation of the crystals was carried out evenly across the surface using two types of lasers: continuous CO_2 laser ($\lambda = 10,6 \text{ mkm}$) power of 1 kW, the beam diameter of 3 cm and a pulsed neodymium laser type GOS-300 ($\lambda = 1,06 \text{ mkm}$) that worked in free running mode ($T_i = 10^{-3} \text{ c}$, $q = 10^4 \div 10^5 \text{ W/cm}^2$). Measurement of geometric surface structures was executed by scanning profilometer Talysurf-5M. The study was conducted on a sample size of 1 cm x 1 cm. Diameter of the probe was 2 mkm. Stereometric 3D figures of the analyzed surface sample were created on a special software for the profilometer.

II. Results and discussions

Research topography of the areas that were formed due to crystallization of local smelting holes semiconductors showed the presence of characteristic surface contour of the land. After reaching the maximum melting due to the surface tension forces, liquid phase

separation - the minimum air space - in the melting surface is formed. Nonequilibrium melt surface level appears to be lower than the initial level of the solid surface, because the melting point of silicon specific volume of fluid is less than the amount of solids: $V_{\text{solid phase}} = 12,1 \text{ cm}^3/\text{mol}$, $V_{\text{liquid phase}} = 10,9 \text{ cm}^3/\text{mol}$ (Fig. 1, a, b, c). Crystallization melting begins on the verge of separating liquid and solid phases, during which

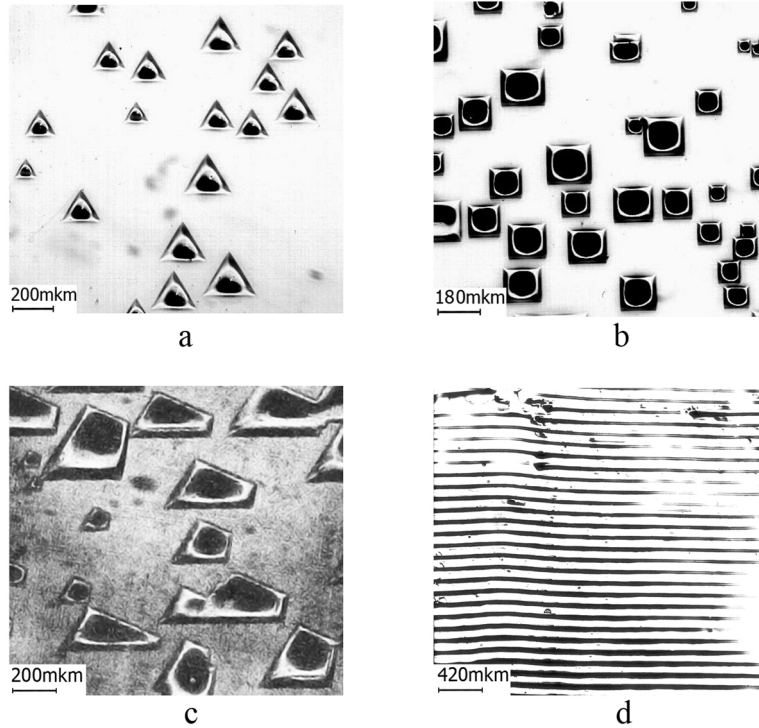


Fig. 1. Microphotographs of silicon surface in the area of the second pulse CO₂ laser: a - (111) Si, b - (100) Si, c - cut at an angle of 6° to the plane (100) Si, d - a periodic structure on Si.

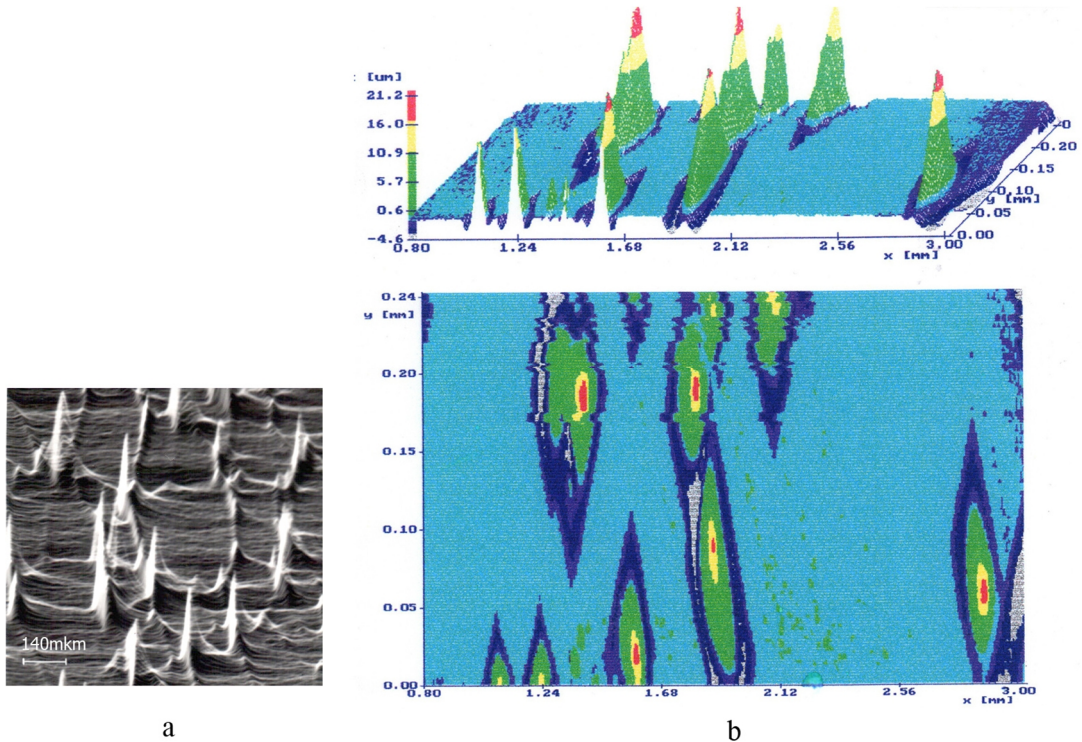


Fig. 2. Microphotography of local meltings of recrystallized silicon laser field (a) and a three-dimensional image of topographical map of the area (b).

there is a change of surface area edges by increasing the volume of the silicon during recrystallization.

Since the symmetry of introcrystallic field is determined by the symmetry of the crystal, then the uniform excitation of semiconductor laser radiation with subthreshold power (lower than the threshold at which the homogeneous melting of the surface layer occurs) on the irradiated surface locally melted areas are formed. They reflect the distribution of the concentration of nonequilibrium charge modulated by introcrystallic field. The form of local melting wells is associated with crystallographic orientation of semiconductor surface (Fig. 1). For example, on the plane (100) square holes of meltings are formed, on the plane (111) - triangular, and on the plane (110) melting wells have hexagonal shape. At certain energy parameters of light stream through the actions of intro-crystallic fields the formation of periodic surface structures is formed (Fig. 1, d). In addition to determining crystallographic orientation of the surfaces of semiconductor laser method also can be used to assess the degree of disorientation express the crystal surface.

Level of the surface near the boundary of the nonequilibrium melting is below the initial level of the crystal and has a protrusion in the center. Protrusion height is about 10% of the horizontal width of the field (Fig. 2). It is established that the morphology of the surface of the semiconductor in the areas of laser radiation depends on the initial temperature of T_0 samples. The surface relief becomes more shallow when T_0 increases, the average period between local melting holes decreases. The average period between different local melting areas at $T_0 = 80\text{K}$ is 1,5 times higher than the corresponding average of the period at $T_0 = 300\text{K}$.

EHP mechanism of instability was caused by the dependence of the absorption coefficient of light flux on the concentration and temperature of the charge carriers, and thermal diffusion and dependence of flow of carriers on changes in the band gap (Fig. 3) [6]. During increasing fluctuation of carrier concentration in some part increases energy absorption capacity of luminous flux and therefore increases local heating of the semiconductor. At high temperatures, semiconductors in nonpolar carriers mainly scatter their pulse on deformational potential of acoustic and optical photons. Therefore, diffusivity decreases when the temperature increases, which means that the thermodiffusional flow carriers of charge is directed in the area of high temperature of crystal lattice. That leads to further increase of the degree of absorption capacity flux. If the band gap E_g is a decreasing function of temperature, the flow of charge carriers caused by local bend zones will be also directed to the region of increased temperature. Therefore, the temperature distribution during heating will be greatly uneven only when the leveling speed inhomogeneous temperature distribution is less than the rate of heating of the semiconductor. Thus, the mechanism of instability of the electron-hole plasma under the action of intense light beams on semiconductors is caused primarily due to thermal diffusion of electrons and holes and increasing temperature due to recombination in areas with high

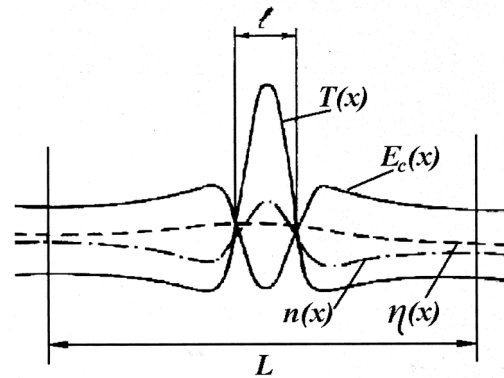


Fig. 3. Distribution of temperature $T(x)$, energy level of the bottom of the conduction band $E_c(x)$ and carrier concentration $n(x)$ in the form of strut which are realized under quasi-stationary heating of the semiconductor.

concentration of charge carriers, or in other words, thermodiffusional instability of EHP is caused by pumping in a high temperature more carrier concentration, which, in turn, leads to an increase in the degree of absorption of light flux and hence cause temperature increase. Thus there is a positive reaction between the temperature of the crystal lattice and the concentration of charge carriers in their fluctuations, which leads not only to amplification of initial fluctuations in temperature, but also to the formation of a quasi-periodic semiconductor temperature fields of large amplitude. Inhomogeneous temperature fields define features of melting, crystallization and formation of topography of semiconductors in areas of laser radiation. In addition, quasi-neutral electron-hole plasma in semiconductors initiated by action of millisecond and second laser pulses can be a very sensitive indicator of effects on materials as external fields (temperature, deformation) and own intro-crystallic fields. Features of modulation distribution of photoinduced carriers by intro-crystallic field are easily detected by the morphology of the surface in areas of laser radiation.

Conclusion

Stratification of electron-hole plasma in semiconductors is initiated by the laser pulses of second and millisecond range, it can be effectively used to determine the crystallographic orientation of surface of the semiconductor, to quick assess of the disorientation degree of surface of the crystals and determine the structure of semiconductors in general.

Bonchyk O.Yu. – PhD (Physics and Mathematics Science), Senior Researcher;
Kiyak S.G. - Professor, Doctor of Physics and Mathematics Science, Acting Leading Researcher;
Mohylyak I.A. – postgraduate;
Popovych D.I. - Doctor of Sciences (Physics and Mathematics), Head of Department №16 Physical-mathematical modeling of low-dimensional systems.

- [1] Ye.F. Venger, O.Yu. Semchuk, O.O. Havrylyuk, Lazer-indukovani nanostruktury v tverdykh tilakh (Akademperiodyka, Kyiv, 2016).
- [2] B.K. Kotliarchuk, L.H. Mansurov, H.V. Pliatsko, D.I. Popovich, V.H. Savitskiy, Ukrainskiy fizicheskiy zhurnal 27(7), 1066 (1982).
- [3] B. Kovalyuk, V. Mocharskiy, Yu. Nikiforov, V. Onisimchuk, D. Popovych, A. Serednytski, V. Zhyrovetsky, Physica Status Solidi (c) 10(10), 1288 (2013).
- [4] A.Yu. Bonchik, V.V. Hafiychuk, S.H. Kiyak, H.V. Savitskiy, Poverkhnost' (fizika, khimiya, mekhanika) 5, 142 (1986).
- [5] V.V. Hafiychuk, V.E. Hashpar, DAN USSR A (9), 74 (1985).
- [6] B.S. Kerner, V.V. Osipov, Zhurnal eksperimentalnoy i teoretichskoy fiziki 74(5), 1675 (1978).

О.Ю. Бончик, С.Г. Кияк, І.А. Могиляк, Д.І. Попович

Особливості формування морфології поверхні кремнієвих пластин при дії лазерних імпульсів

Інститут прикладних проблем механіки і математики ім. Я.С.Підстригача НАН України, вул. Наукова, 3Б, Львів, 79060, Україна

В роботі проведено експериментальні дослідження особливостей геометрії поверхні кремнієвих пластин в зонах дії секундних і мілісекундних лазерних імпульсів. Наведені результати мікроскопічних досліджень періодичних структур, які формуються на поверхнях з кристалографічною орієнтацією (111), (110), (100), а також на площинах, вирізаних під кутом 6° до площини (100) і на аморфних шарах V_2O_3 , нанесених на поверхню кремнію. Одержані результати можуть бути використані для визначення кристалографічної орієнтації поверхні напівпровідників та експресної оцінки ступеня розорієнтації поверхні кристалів.

Ключові слова: електронно-діркова плазма, рекристалізована область, періодичні структури.

Ю.М. Солонін, О.З. Галій, А.В. Самелюк, Л.О. Романова, К.О. Грайворонська

Вплив постадійної експозиції на повітрі сплаву Zr-Mn-Cr-Ni-V на циклічну стійкість

Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, 3, вул. Кржижановського, Київ, 03680, Україна, e-mail: o.galiy87@gmail.com

В ході проведених досліджень встановлено, що постадійне експонування сплаву Zr-Mn-Cr-Ni-V на повітрі (в формі злитка і в порошку), що сприяє створенню концентраційної неоднорідності, істотно підвищує циклічну стійкість електродів. Електрод, спресований з поетапно експонованого сплаву у формі злитка, протягом 190 циклів не має втрат ємності. При зменшенні пористості (шляхом добавок порошку нікелю з розміром частинок значно меншим, ніж частинки сплаву, або збільшення вмісту пластифікатору з 5 до 10 %) електроди значно швидше руйнуються внаслідок створення більш щільної упаковки.

На підставі поляризаційних кривих досліджуваного сплаву і марганцю, які показують однакову електрохімічну поведінку в неокисленому і стабільності в окисленому стані, зроблено висновок, що підвищена стабільність і, як наслідок, циклічна стійкість експонованого на повітрі сплаву багато в чому досягається завдяки марганцю, стабільно пасивному в окисленому стані.

Ключові слова: Zr-сплав, гідрування, експозиція на повітрі.

Стаття поступила до редакції 23.08.2017; прийнята до друку 05.09.2017.

Вступ

Нікель-металогідридні (НМГ) акумулятори знаходять все більшого поширення, оскільки володіють високими експлуатаційними характеристиками і екологічно безпечні [1-3]. Перспективними матеріалами для нікель-металогідридних акумуляторів є цирконієві сплави типу AB_2 (фази Лавеса), властивості яких в значній мірі залежать від компонентного і фазового складу.

Однією з основних вимог, що пред'являється до металогідридних електродів при їх практичному використанні, є циклічна стійкість при роботі в лужному електроліті, зниження якої можливо через механічне руйнування внаслідок значного об'ємного ефекту реакції гідрування-дегідрування і корозії. Для поліпшення циклічної стійкості сплаву використовують багато способів, одним з яких є створення певної концентраційної неоднорідності, завдяки чому зменшуються механічні напруги на міжфазних межах, що призводить до зниження утворення тріщин і корозії [4]. Досягти концентраційної неоднорідності можливо в багатокомпонентних цирконієвих сплавах, а в якості легуючих елементів використовувати Ni, Cr, Mn, Co тощо.

Нами були досліджені електрохімічні властивості

багатокомпонентного цирконієвого сплаву з метою пошуку шляхів поліпшення його кінетичних і циклічних характеристик і виявлено позитивний вплив на зазначені характеристики експозиції сплаву на повітрі. У подальших дослідженнях було показано, що більш ефективним способом поліпшення циклічної стійкості є постадійна експозиція сплаву (в зливку і в порошку). На наш погляд, при постадійній експозиції також створюється концентраційна неоднорідність, яка, в кінцевому рахунку, сприяє підвищенню циклічної стійкості. Результати цих досліджень ми викладаємо в даній роботі.

Оскільки поведінка сплавів типу AB_2 при гідруванні-дегідруванні істотно залежить від елементного складу, було досліджено електрохімічну поведінку деяких компонентів сплаву а також їх здатність перебувати в рівновазі з власними іонами в електроліті, при досягненні якого подальшого розчинення (корозії) елементів не відбувається, що впливає на властивості сплаву в цілому [5].

I. Методика експерименту

Методом аргонно-дугової плавки був отриманий сплав (30 г), склад якого наведено в таблиці 1.

Таблиця 1

Склад Zr- вмісного сплаву				
Формульний склад				
Zr -1	Mn – 0,5	Ni – 1,2	Cr – 0,20	V – 0,1
Ваговий % компонентів у сплаві				
Zr – 44,58	Mn – 13,42	Ni – 34,43	Cr – 5,08	V – 2,49

Таблиця 2

Оптимальні параметри приладу			
	Ni	Mn	Cr
Струм лампи, mA	4	5	5
Стехіометрія полум'я	окисне (з надлишком повітря)	окисне (з надлишком повітря)	Відновне (з надлишком ацетилену)
Довжина хвилі, нм	232,0	279,5	257,9
Ширина щілини, нм	0,2	0,2	0,2
Оптимальний робочий діапазон концентрацій, г/мл	0,1-20	0,02-5	0,06 - 15

Атестацію зразків сплаву проводили дифрактометричним методом, використовуючи ДРОН-3М з фокусуванням згідно Брегг-Брентано. Напруга і струм на рентгенівській трубці склали 30 кВ і 25 мА, відповідно. Зйомку проводили в $\text{Cu K}\alpha$ -монохроматичному випромінюванні в інтервалі кутів 2θ від 30 до 80 градусів з кроком сканування $0,05^\circ$, час інтегрування становив 10 секунд. В якості монохроматора використовувався монокристал графіту на вторинному пучку.

Морфологію порошоків, структуру і хімічну неоднорідність матеріалу досліджували за допомогою скануючої електронної мікроскопії та рентгенівського мікроаналізу на мікроаналізаторі "Supergrope-733" (JEOL, Японія). Зйомка морфології проведена у вторинних електронах (SEI), Структури - в відбитих електронах (BEI). Дослідження виконані при прискореній напрузі 25 кВ і струмі пучка 1×10^{-10} А при електронно-мікроскопічних дослідженнях і 2×10^{-7} А при рентгеноспектральних дослідженнях. Робочий вакуум: 1×10^{-5} атм.

Вольтамперні характеристики вивчали методом потенціодинамічних поляризаційних кривих від стаціонарного потенціалу електрода до потенціалу -1,6 В (прямий хід), і від -1,6 В до -0,6 В (зворотний хід) щодо окисно-ртутного електрода порівняння в трьохелектродній комірці з розділеними електродними просторами в 30 % розчині КОН на потенціостаті ПІ-50-1.1 при швидкості розгортки потенціалу 2 мВ/с.

Циклічну стійкість зразків вивчали циклуванням в гальваностатичному режимі в двоелектродній комірці на 4-х каналному автоматичному модулі, обладнаному енергонезалежною пам'яттю, що забезпечує відновлення експериментальних даних при повторних запусках програми. Вимірювання проводили при температурі $20 \pm 2^\circ\text{C}$ в 30 % розчині КОН. Антиелектродом служив електрод системи Ni/Ni(OH)₂. Заряд електродів проводили струмом 50 мА протягом 1,5 год, розряд - струмом 5 мА до

досягнення різниці потенціалів 0,8 В або 1,0 В.

Кількість розчинених компонентів сплаву (нікель, марганець, хром) в КОН встановлювали методом атомно-абсорбційної спектроскопії (ААС). Метод заснований на вимірюванні ступеня поглинання резонансного випромінювання вільними атомами металу, що утворюються в результаті розпилення аналізованого розчину в полум'я повітря - ацетилен. Зв'язок між вимірюваною величиною і концентрацією елемента, що визначається, встановлюється в процесі калібрування. ААС - один з найбільш точних методів визначення низьких концентрацій, який відрізняється високою вибірковістю, чутливістю і швидкістю виконання. Робота виконана на атомно-адсорбційному спектрофотометрі ААС-3.

Для підвищення чутливості визначення вищевказаних елементів підібрані оптимальні параметри приладу (табл. 2). Для усунення впливу кислот їх концентрація в робочих і калібрувальних розчинах зрівняна.

II. Результати експерименту та їх обговорення

Основною фазовою складовою досліджуваного сплаву ZrMnCrNiV, відповідно до проведеного дифрактометричного аналізу, є кубічна фаза зі структурою C₁₅ типу MgCu₂. Поряд з цією фазою міститься також значна кількість гексагональної фази C₁₄ типу MgZn₂ і вторинних фаз інтерметалідів Zr₇Ni₁₀ і Zr₉Ni₁₁.

Для досліджень були приготовлені електроди, представлені в таблиці 3. Електроди готували методом холодного пресування частинок (менше 100 мкм), в нікелевій сітці (діаметр таблетки 8 мм) з добавками політетрафторетилену в якості сполучного. Маса сплаву в спресованих електродах

Таблиця 3

Електроди, приготовані з порошків сплаву ZrMnCrNiV різного генезису					
Експозиція на повітрі сплаву у формі злитка (30 – 40 г) протягом 2 місяців з наступною поетапною експозицією в порошку*					
№ електрода	Час експозиції, діб		Кількість сполучного, %	Добавка нікелю, %	Розряд до різниці потенціалу, В
	Розмір частинок 600-100 мкм	Розмір частинок < 100 мкм			
1		6	5		0,8
2	3	3	5		0,8
3	3	3	5		1,0
4	6		5		0,8
5		6	10		0,8
Експозиція на повітрі сплаву у формі злитка (30 - 40 г) протягом 2 місяців з подальшою експозицією у формі злитка вагою 3 г протягом місяця					
6		0	5		0,8
7		0	5	10	0,8
8		0	5	50	0,8
Експозиція на повітрі сплаву у формі злитка (30 - 40 г) протягом 5 - 6 місяців з подальшою експозицією в порошку					
9		0	5		0,8
10		7	5		0,8

*Експозиція на повітрі порошку сплаву з розміром частинок 600-100 мкм з подальшим подрібненням і експозицією порошку з розміром частинок < 100 мкм

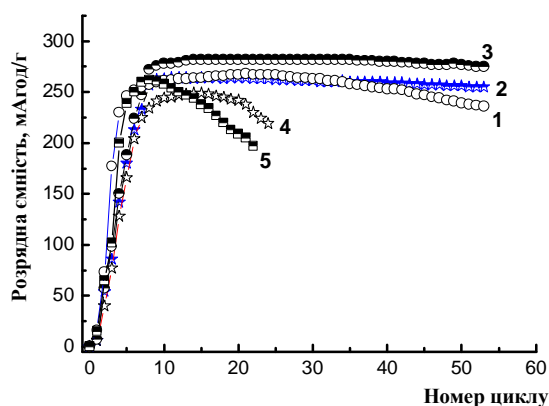


Рис. 1. Залежності питомої ємності електродів № 1-5 від кількості циклів. Номер кривої відповідає номеру електрода згідно табл. 2.

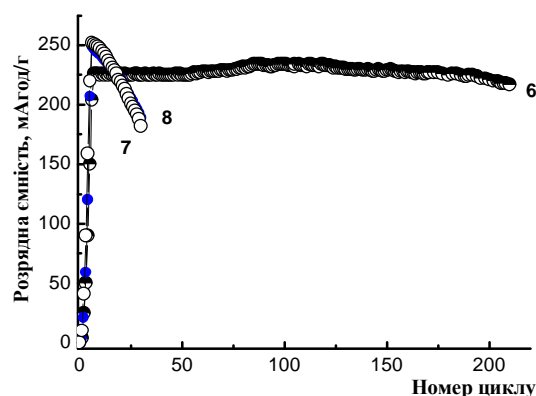


Рис. 2. Залежності питомої ємності електродів № 6-8 від кількості циклів. Номер кривої відповідає номеру електрода згідно табл. 2.

становила 0,1 г.

На рис. 1 і 2 представлені результати дослідження циклічної стійкості електродів, спресованих з попередньо витриманого на повітрі сплаву в зливку (2 місяці) з подальшим його подрібненням і додатковим експонуванням в порошку (рис. 1, електроди № 1-5) і зливку (рис. 2, електроди № 6-8).

Згідно рис. 1 кращу циклічну стійкість показує електрод № 2 з поетапно експонованого порошку сплаву (з розміром часток 600 - 100 з подальшим його подрібненням і експонуванням в порошку з розміром часток 100 мкм) в порівнянні з електродом № 1, спресованим з витриманого порошку тільки з

розміром частинок < 100 мкм. Після 55 циклів втрати ємності електродом № 2 складають 3,3 %, а електродом № 1 – 12 % . Максимальну циклічну стійкість має електрод №3, спресований з поетапно експонованого на повітрі порошку сплаву, який розряджається до досягнення різниці потенціалів $E = -1,0$ В. За 55 циклів його втрата ємності складає всього 2,5 %. Серед електродів, експонованих на повітрі однаковий час (6 діб), але з різним розміром частинок (електрод № 1 і 4), кращу циклічну стійкість має електрод з частинок меншого розміру.

Збільшення вмісту зв'язуючого з 5 до 10 % (крива 5) в нашому випадку не створює каркас, здатний перешкоджати механічному руйнуванню електрода, а

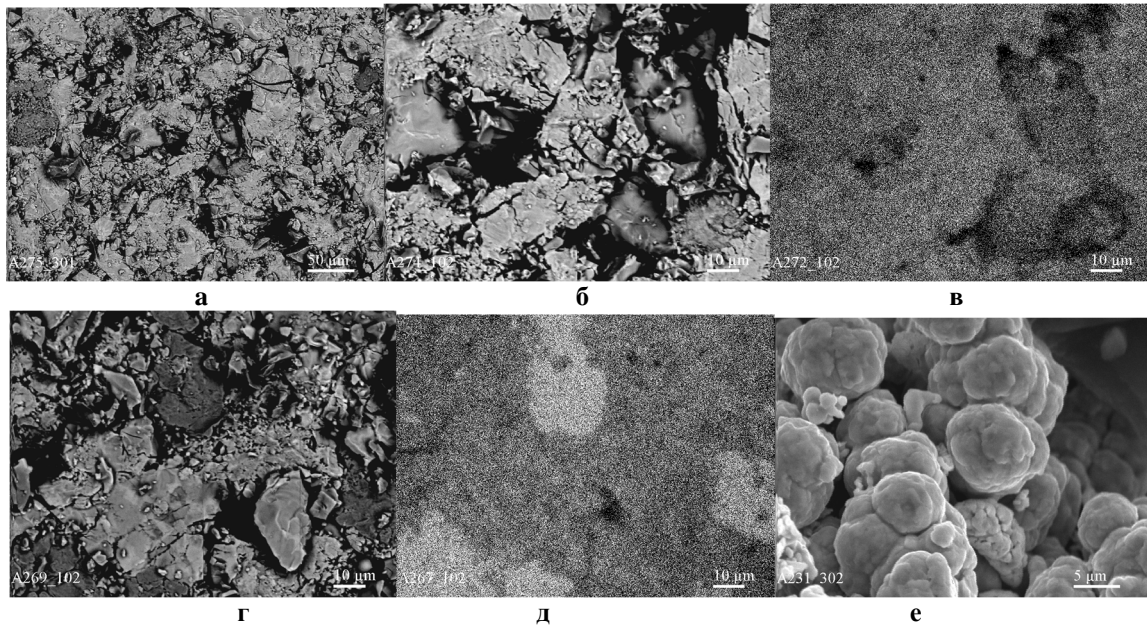


Рис. 3. Поверхня спресованого порошку сплаву з розміром частинок < 100 мкм без добавок (а - x300 BEI, б-х1000 BEI, с-х1000 X-Ray Ni_{Kα}) і з добавками порошку нікелю в кількості 10 % (д-х1000 BEI, е-х1000 X-Ray Ni_{Kα}), ф- порошок нікелю, х3000SEI.

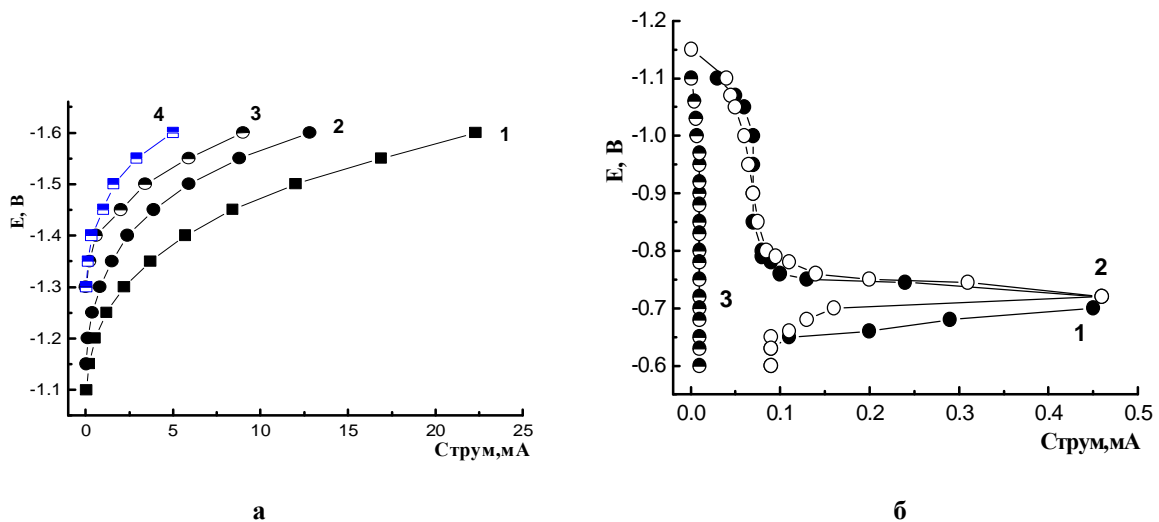


Рис. 4. Катодні (а, прямиий хід) і анодні (б) поляризаційні криві потенціодинамічного циклування електролітичного марганцю без експозиції (1-4 (а), 1-2 (б)) і з експозицією на повітрі протягом 5 - 6 місяців у формі злитка (3 (б)); 1-4 (а), 1-3 (б) - номер циклу; 4 - після витримки таблетки 30 хв. в розчині КОН.

навпаки, призводить до більш швидкого його руйнування. На нашу думку, це пов'язано виключно зі зменшенням пористості, що має негативні наслідки для механічної стійкості електрода, який при гідруванні зазнає до 25 % об'ємного розширення.

Отримано полицку протяжністю 190 циклів на електроді, експонованому на повітрі поетапно в зливку (рис. 2, крива № 6). Електрод почав втрачати емність після 190 циклів гідрування-дегідрування в результаті механічного руйнування нікелевої сітки і осипання матеріалу, що спостерігалося візуально. Також до даного досліджуваного матеріалу був доданий порошок нікелю в кількості 10 і 50 % (криві № 7 і 8). Поверхня спресованого порошку сплаву з розміром часток < 100 мкм без добавок і з

добавками порошку нікелю в кількості 10 % представлена на рис. 3. У нашому випадку добавка порошку нікелю призвела до повного механічного руйнування електродів. Спресований електрод на 60 % складається з частинок з розміром 100 – 80 мкм, а доданий порошок нікелю, морфологія якого представлена на рис. 3, е, має розмір частинок в декілька мкм. В результаті добавки порошку відбулося закриття пор зі створенням більш щільної упаковки (рис. 3, г, д) в порівнянні з електродом без добавок нікелю (рис. 3, б, в), тому електроди № 7 і 8 механічно зруйнувалися (рис. 2, криві 7 і 8). Електроди № 5, 7 і 8 наочно демонструють вплив пористості на циклічну стійкість. Для виявлення частинок нікелю і їх розподілу в матеріалі була

проведена зйомка ділянки поверхні у відбитих електронах і в характеристичному рентгенівському випромінюванні $Ni_{K\alpha}$. На рис. 3, д нікелю відповідають світлі ділянки, на рис. 3, г - темніші, так як його атомний номер нижче, ніж середній атомний номер сплаву.

Оскільки кожна компонента сплаву впливає на його поверхневі або об'ємні властивості, було досліджено електрохімічну поведінку неекспонованого (вихідного) і витриманого протягом 5 - 6 місяців (у формі пластини) електролітичного марганцю і порошку нікелю, що зберігався на повітрі протягом декількох років, зміст яких в сплаві становить 13,42 і 34,43 %, відповідно. Марганець, що зберігався на повітрі тривалий час, був відновлений у вакуумній електропечі СНО, потім відновлений марганець експонували на повітрі протягом 5 - 6 місяців. На рис. 4 і 5 представлені катодні (прямий хід) і анодні поляризаційні криві порошоків марганцю і нікелю, запресованих в нікелеву сітку (діаметр таблетки 8 мм), масою 0,1 г.

Аналіз кривих на рис. 4, а і 5, а показує, що неекспонованих на повітрі марганець швидше втрачає активність в катодній області, ніж порошок нікелю, який зберігався на повітрі протягом декількох років (криві 1, 2 і 3 на рис. 4, а і 5, а, відповідно). Після витримки в розчині КОН протягом 30 хв. він практично пасивний, а активність нікелю після аналогічної витримки в розчині майже у всій досліджуваній області потенціалів більше, ніж в перших 3-х циклах (крива 4 на рис. 4, а. і 5, а, відповідно). В анодній області нікель зберігає активність (рис. 5, б), марганець же активний лише у вихідному стані (рис. 4, б, крива 1-2), а після витримки на повітрі марганець повністю пасивний (рис. 4, б, крива 3). В області потенціалу $E = -0,72$ В (рис. 4, б і 5, б, криві 1 і 2), де спостерігається різке збільшення анодного струму з подальшою пасивацією, крім реакції окислення абсорбованого водню, протікають окислювальні процеси компонентів сплаву. Беручи до уваги електрохімічну поведінку витриманого на повітрі марганцю

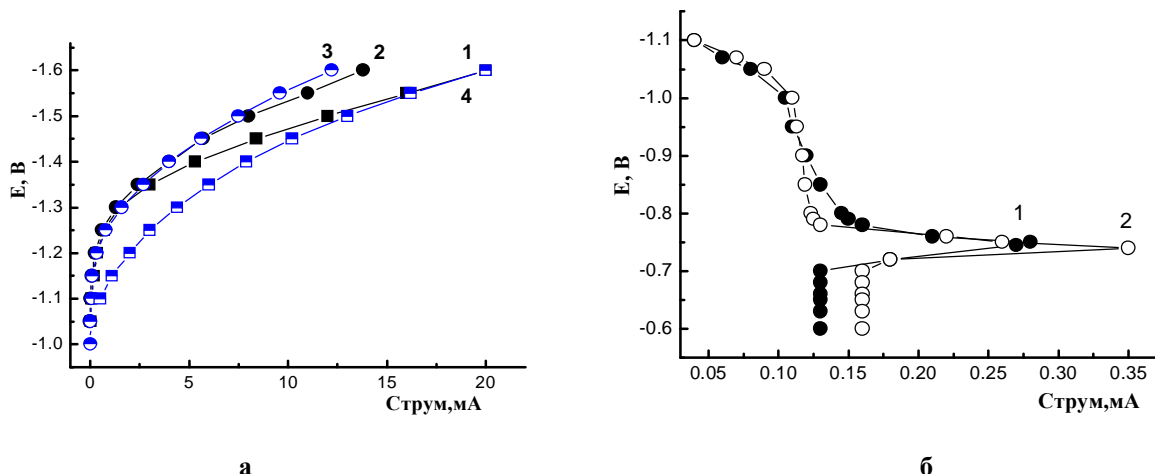


Рис. 5. Катодні (а, прямий хід) і анодні (б) поляризаційні криві потенціодинамічного циклування порошку нікелю після його зберігання на повітрі протягом декількох років, 1-4 (а), 1-2 (б) - номер циклу, 4 - після витримки таблетки 30 хв. в розчині КОН.

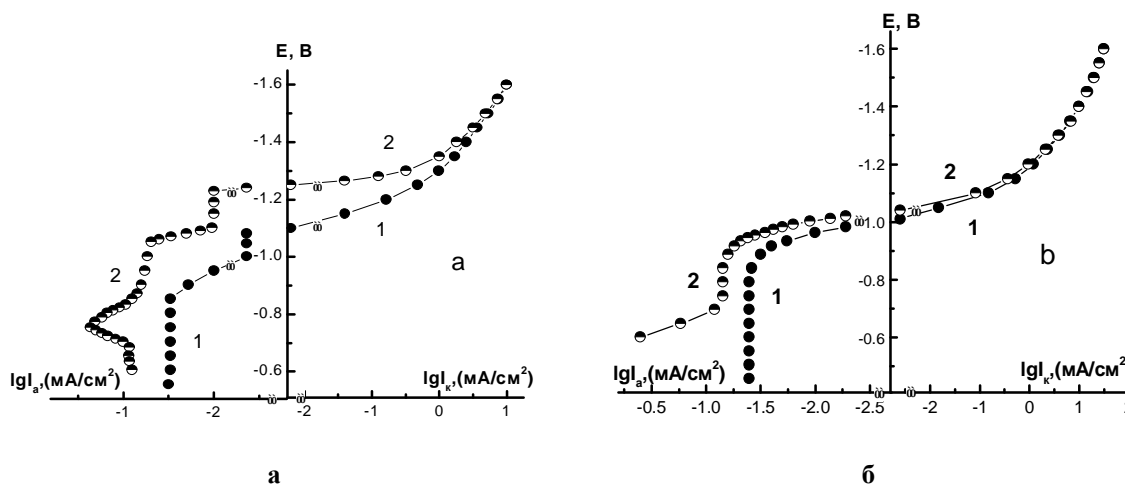


Рис. 6. Катодні і анодні поляризаційні криві електродів: а - № 9, б - №10. Номер електрода відповідає номеру згідно табл. 2: 1-прямий хід, 2-зворотний хід.

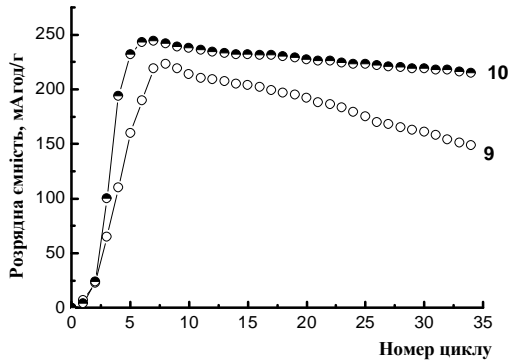


Рис. 7. Залежності питомої ємності електродів № 9 - 10 від кількості циклів. Номер кривої відповідає номеру електрода згідно табл. 2.

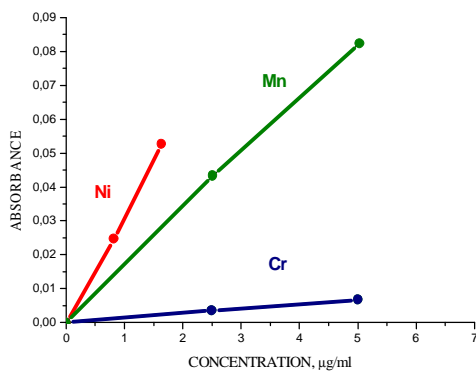
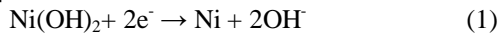


Рис. 8. Калібрувальні криві нікелю, марганцю і хрому.

(рис. 4, б, крива 3), в зазначеній області потенціалів відбувається домінування реакції окислення марганцю над реакцією електровідновлення, яка, в кінцевому рахунку, призводить до його повної пасивності. Електрохімічна поведінка нікелю свідчить, що він здатний, на противагу марганцю, і окислюватися і відновлюватися відповідно до реакції (1). Про аналогічну поведінку нікелю (здатності $Ni(OH)_2$ відновлюватися в металевий Ni під час заряду акумулятора) стверджують також автори в роботі [6].



Раніше нами були проведені поляризаційні дослідження електродів з неекспонованого (вихідного) і витриманого на повітрі протягом 7 діб свіжо виплавленого сплаву, для яких в анодній області спостерігалось різке збільшення струму в

області потенціалу $E = -0,72$ В до $I_a = 66$ мА. Після тривалої експозиції сплаву (в формі злитка), результати дослідження якого представлені на рис. 6, а, б, відбувається стабілізація електрохімічних процесів, в результаті якої електрод № 9 має невелике збільшення струму в цій же області потенціалу до $I_a = 22$ мА (рис. 6, а, крива 2), а у електрода № 10 це збільшення відсутнє. При цьому катодні криві прямого і зворотного ходу циклування електрода № 10 практично повністю збігаються.

Спільний аналіз рис. 4, 5, 6 і раніше проведеного дослідження електрохімічних властивостей свіжо виплавленого сплаву показує однакову поведінку сплаву і марганцю, а саме наявність піків на анодних кривих в області потенціалу $E = -0,72$ В у вихідного сплаву і марганцю і відсутність піків після їх зберігання на повітрі протягом 5 - 6 місяців. У нікелю ж після тривалого зберігання на повітрі пік в зазначеній області потенціалів присутній.

Таким чином, в результаті витримки сплаву на повітрі покращується циклічна стійкість (рис. 7), чому значною мірою сприяє марганець, стабільно пасивний в окисленому стані. Логічно постає питання про позитивний вплив на циклічну стійкість сплаву присутність в ньому марганцю в якості легуючого елемента (якщо «так», то в якій кількості), який при гідруванні-дегідруванні втрачає свою активність, що, в свою чергу, супроводжується електрохімічними перетвореннями, напруженнями і, як наслідок, механічним руйнуванням електродів.

Для оцінки здатності компонентів сплаву перебувати в рівновазі з власними іонами в електроліті, було досліджено два 30% розчину КОН об'ємом 5 і 20 мл, в яких витримували 45 діб по 0,3 г експонованого на повітрі протягом місяця порошку сплаву з розміром часток < 100 мкм .

Для калібрування спектрофотометра використовували метали високої очистки: Ni, Mn, Cr. Було приготовлено кілька калібрувальних розчинів (відповідних оптимальному інтервалу вимірювань) шляхом поступового розбавлення порівняно концентрованих вихідних розчинів (рис. 8). Використовуючи виміряні значення адсорбції стандартних розчинів, побудовані калібрувальні криві, які носять лінійний характер і знаходяться в області визначених концентрацій.

З декантованих вихідних розчинів об'ємом 5 мл. (№ 1) та 20 мл. (№ 2) (табл. 4) взяті аліквоти (а). Їх лужне середовище було нейтралізоване, потім доведене до кислого сумішшю сірчаної (1:1) і нітратної (1:1) кислот і розбавлене до обсягу 25 мл

Таблиця 4

Концентрація нікелю і хрому в розчині електроліту

№	а, мл.	Ni			Cr		
		$C_{роб}$ мкг/мл	$C_{вих.}$ мкг/мл	м, г.	$C_{роб}$ мкг/мл	$C_{вих.}$ мкг/мл	м, г.
1	2	0,625	7,8	$3,5 \cdot 10^{-5}$		$< 2^*$	---
2	10	0,755	1,9	$3,5 \cdot 10^{-5}$	1,24	3,1	$5,7 \cdot 10^{-5}$

*Мінімальна концентрація хрому, яку може визначити прилад становить 2мкг/мл

дистильованою водою. За допомогою спектрофотометра виміряна концентрація (α) нікелю, хрому та марганцю в цих розчинах і перерахована на вихідні (с).

Згідно з наведеними даними в табл. 4, кількість іонів нікелю, що перейшли в розчини об'ємом 5 мл і 20 мл (співвідношення 1:4) однакове і становить $3,5 \cdot 10^{-5}$ г, що відповідає 7,8 і 1,9 мкг/мл (співвідношення 4:1). З цього випливає, що розчинення нікелю не залежить від обсягу електроліту, а є функцією часу. У 5 мл електроліту хрому не виявлено, а в 20 мл його концентрація більше, ніж нікелю і становить $5,7 \cdot 10^{-5}$ г, що, швидше за все, пов'язано з тим, що прокородований нікель знаходиться, в основному, на поверхні сплаву у вигляді NiO і Ni(OH)_2 з низькою електропровідністю [7]. Відсутність хрому в 5 мл електроліту свідчить про його дуже малі концентрації, які не піддаються визначенню і що він здатний, на противагу нікелю, розчинятися до настання рівноваги з власними іонами в розчині, після якого втрати маси сплаву внаслідок розчинення (корозії) хрому не відбувається. Прокородованого марганцю в досліджуваних розчинах не виявлено, а значить, він знаходиться на поверхні сплаву, утворюючи не електропровідні оксидні шари

Проведені дослідження по впливу марганцю на циклічну стійкість сплаву і результати атомно-абсорбційної спектроскопії добре поєднуються з літературними даними. Так, автори в роботі [8, 9] досліджували сплав Ti-Zr-V-Mn-Ni, поступово заміщуючи марганець залізом, алюмінієм, кобальтом і хромом [8] а в роботі [9] тільки хромом. Результати даних робіт показують, що в разі заміни марганцю на хром циклічна стійкість сплаву збільшується пропорційно зменшенню кількості заміщеного марганцю, що цілком зрозуміло на підставі наших досліджень.

Висновки

Таким чином, встановлено, що постадійна

експозиція на повітрі сплаву (в формі злитка і в порошку) сприяє суттєвому підвищенню циклічної стійкості електродів. При зменшенні пористості (внаслідок добавок порошку нікелю з розміром частинок значно меншими, ніж частинки сплаву або внаслідок збільшення кількості пластифікатора з 5 до 10 %) відбувається швидке руйнування електродів через створення більш щільної упаковки.

Складові сплаву - марганець і нікель показують різну електрохімічну поведінку Марганець, як при гідруванні-дегідруванні, так і при витримці на повітрі протягом 5 - 6 місяців втрачає свою активність аж до повної пасивності. Нікель, що зберігався на повітрі протягом декількох років, має здатність в області робочих потенціалів електроду, і окислюватися і відновлюватися. Досліджуваний сплав і марганець демонструють однакову електрохімічну поведінку, а саме, наявність піків на анодних кривих в області потенціалу $E = -0,72$ В у вихідному стані і відсутність піків після їх зберігання на повітрі протягом 5 - 6 місяців, що свідчить про стабілізацію властивостей. У нікелю ж після зберігання на повітрі пік в зазначеній області потенціалів присутній. Експонований на повітрі сплав показує підвищену стабільність і, як наслідок, циклічну стійкість, чому значною мірою сприяє марганець, стабільно пасивний в окисленні стані. При цьому, відповідно до проведеного аналізу методом атомно-абсорбційної спектроскопії (ААС), прокородований марганець знаходиться на поверхні сплаву, утворюючи не електропровідні оксидні шари, що негативно для гідрування.

Солонін Ю.М. - академік, професор, доктор фізико-математичних наук, директор ІПМ НАН України,
Галій О.З. – молодший науковий співробітник;
Самелюк А.В. – науковий співробітник;
Романова Л.О. – старший науковий співробітник, кандидат хімічних наук;
Гайворонська К.О. - старший науковий співробітник, кандидат фізико-математичних наук.

- [1] I.P. Jain, J. Hydrogen Energy 34, 7368 (2009).
- [2] Ю.М. Солонин, Л.Л. Коломиец, В.В. Скороход, Сплавы-сорбенты для Ni-MH источников тока (АН Украины, Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича, Киев, 1993).
- [3] Б.Е. Патон, ICNMS-2001, Труды 7-ой Международной конференции по гидридам (Алушта, 2001). С. 11.
- [4] J.J.G. Willems, K.H.J. Bushow, J. Less-Common Met. 129(1), 13 (1987).
- [5] Н.П. Жук, Курс коррозии и защиты металлов (Металлургия, Москва, 1968).
- [6] Z.P. Li, B.H. Liu, K. Hitaka, S. Suda, J. Alloys and compounds 330-332, 776 (2002).
- [7] S.L. Medway, C.A. Lucas, A. Kowal, R.Y. Nichols, D. Yoncn, J. Electroanal. Chem. 587(1), 172 (2006).
- [8] Y.F. Zhu, H.G. Pan, G.Y. Wang, M.X. Gao, J.X. Ma, C.P. Chen, Q.D. Wang, J. Hydrogen Energy 26, 807 (2001).
- [9] G.Y. Wang, Y.H. Xu, H.G. Pan, Q.D. Wang, J. Hydrogen Energy 28, 499 (2003).

The Influence Of Step-By-Step Air Exposition of the Zr-Mn-Cr-Ni-V Alloy on Cycle Life

Frantsevich Institute for Problems of Material Sciences, NAS Ukraine 3, Krzhyzhanovsky str., Kyiv, 03680, Ukraine

In the course of the research it was determined that step-by-step air exposition of the Zr-Mn-Cr-Ni-V alloy (in the form of ingot and powder) facilitating the formation of concentration inhomogeneity significantly increases the cycle life of electrodes. An electrode compacted of step-by-step expositied ingot of the alloy demonstrates no loss of capacity during 190 cycles. With the decrease of porosity caused by adding the nickel powder with significantly smaller particle size than that of particles of the alloy, or by increase of plasticizer content from 5 % to 10 %, the electrodes are being destroyed much sooner due to formation of more dense packing.

Based on the polarization curves of the researched alloy and manganese that demonstrate similar electrochemical behavior in non- oxidized state and stability in - oxidized state, the conclusion is made that the increased stability and as a consequence the cycle life of the air- expositied alloy is mainly achieved due to manganese that is stably passive in oxidized state.

Keywords: Zr-alloy, hydrogenation, exposition in air.

Yu.V. Koval¹, D.A. Zakharchuk¹, L.V. Yashchynskyy¹, L.I. Panasyuk¹, S.A. Fedosov²

Features of Structural Inhomogeneities in Doped Cadmium Antimonide Crystals

¹Lutsk National Technical University, 75, Lvivska Str., 43018 Lutsk, Ukraine, jura_koval@ukr.net

²Lesya Ukrainka Eastern European National University, 13, Volya Ave., 43025 Lutsk, Ukraine

The paper presents the results of research to identify inhomogeneities in tellurium doped CdSb crystals. The work aims to investigate the influence of structural inhomogeneities and establish the presence of periodicity in the distribution of data inhomogeneities. It was found with two-probe compensation method, optical topography method, scanning electron microscopy and EDX-analysis the presence layered structure with several layers of types, characterized by different periods.

Keywords: anisotropy, crystal, impurity, resistivity, inhomogeneities, layered structure.

Стаття постуила до редакції 18.08.2017; прийнята до друку 05.09.2017.

Introduction

It's well known that the crystals grown by Czochralski method or zone melting method, are the layered structure (layers or strips of growth) [1-3]. Layered structure is a periodic change in the concentration of impurities and defects along the growth axis of the crystal. This causes periodic changes in resistivity and other parameters crystals affect the properties of devices yield of integrated circuits, features position-sensitive detectors and long-range particles detectors for which the maximum geometric size is chosen along the axis of crystal growth [1].

I. Analysis of recent research and publications

In the works of many authors, in particular [2, 4], draws attention to the fact, that period is different layered inhomogeneity in the range of tens of microns to millimeters and growing proportion temperature gradient in the crystallization front. It is believed that the impurity band formed by temperature fluctuations during crystal growth, arising from the rotation or as a result of convection currents in the melt. This leads to fluctuations in the rate of growth that cause non-uniform distribution of impurity segregation coefficient which is different from the unit. The formation of bands of high and low impurity concentration dependence of this ratio is due to growth rate and the speed of rotation of the crystal.

Along with the fact there is another point of view, according to which the layered structure is the result of convection currents caused by temperature gradients. As a result of growing concentration hypothermia front quickly moving forward to the disappearance of unstable temperature gradient when the growth rate again takes a normal value. A periodic repetition of the process of changing the rate of growth in crystal form transverse layers with different content of impurities.

Analysis of many methods used to study inhomogeneities in semiconductors, showed that in the case of multivalley semiconductors necessary requirements can satisfy quantitative control two-probe compensation (TPC) method with the greatest possible resolution. Accuracy TPC-method was practically depends on the resistivity of the material, because the current through the measuring probes when full compensation is not and they are potential [5].

The goal of the article is to identify structural inhomogeneities in tellurium doped cadmium antimonide crystals, and to establish the presence of periodicity in the distribution of these inhomogeneities.

II. Materials and research results

Samples CdSb(Te) for research TPC-method were cut parallel and perpendicular to the axis of crystal growth. A sample was passed stabilized constant current that could change, both in magnitude and direction. Voltage drop between the probes measured

compensation method using potentiometer setting. Measurement of resistivity conducted along the length of the sample (j [001], j [010]) with a resolution 0,5 mm. As a result of the measurement curves constructed experimental resistivity distribution along the length of samples (Fig. 1).

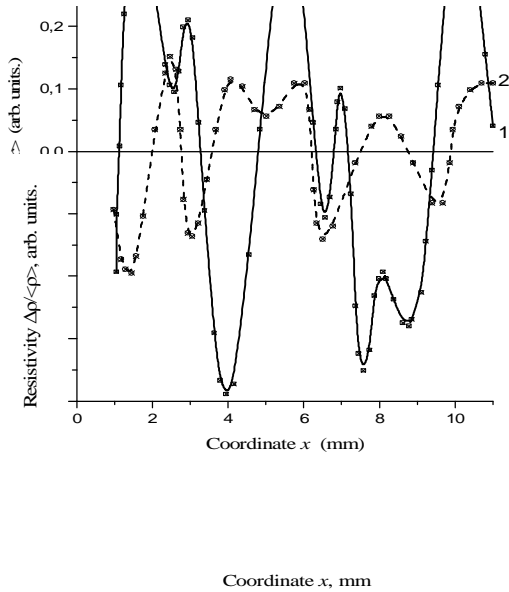


Fig. 1. Relative resistivity deviation from the mean for samples CdSb(Te), cut out to the axis of crystal growth: 1 – parallel; 2 – perpendicular.

In the obtained dependences $\Delta\rho/\langle\rho\rangle = f(x)$ revealed a much higher resistivity deviation from the mean $\langle\rho\rangle$ in samples cut along the axis of crystal growth j [001] than cut perpendicular to this axis j [010]. Sudden changes in gradient resistivity $\Delta\rho$ in the direction of crystal growth due to the existence in this field gradients significant carrier concentration Δn . Therefore, we can speak of crystal growth in the direction of impurity concentration inhomogeneities, with a periodicity should be noted (a few millimeters) in their distribution along the length of the samples.

We also studied the data of crystals by optical

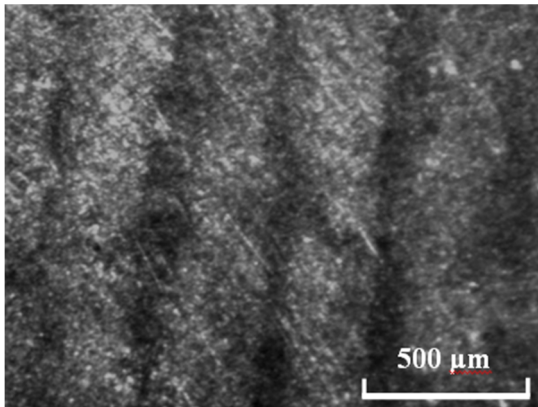


Fig. 2. Topograms longitudinal section doped Te CdSb crystal.

topography and revealed the presence in their layered structure with a period of about 300 microns (Fig. 2).

Analysis of results obtained both the TPC-method and by the optical topography shows layered structure with several layers another type, characterized by different periods. In order to test this assumption studied the structure on scanning electron microscope (Fig. 3).



Fig. 3. The structure of CdSb(Te) crystals.

In the course of these studies revealed a layered structure with a period investigated crystals of the order of 1.5 microns.

Along with those using Energy Dispersive X-ray (EDX) analysis assessment made distribution of chemical elements in the bulk crystal. In the obtained dependence (Fig. 4) also observed inhomogeneous distribution of impurity concentration Te along the length of the samples.

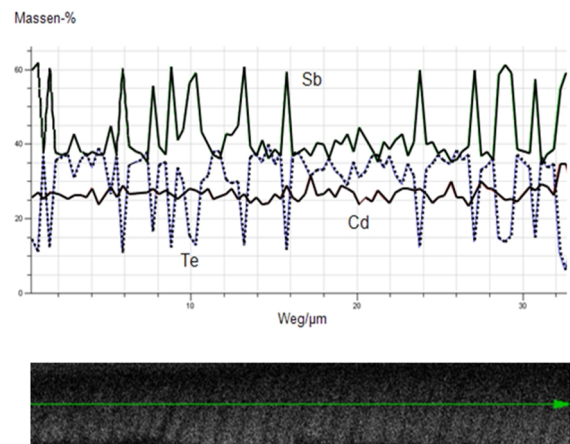


Fig. 4. Distribution of chemical elements in length samples CdSb(Te).

Conclusions

From the researches results TPC-method, optical topography method, scanning electron microscope and EDX-analysis follows, in Te doped CdSb crystals are layers of inhomogeneous distribution of impurities from different periods that must be considered when studying

the anisotropy of the physical properties of crystals of data and designing devices with them.

Acknowledgments

This work was supported in part by Material testing laboratory of Hochschule Ostwestfalen-Lippe University of Applied Sciences. We thank Prof. Dr. rer. nat. Andreas Niegel and Prof. Dr.-Ing. Jian Song.

Koval Yu.V. – PhD, Ass.Prof., Head of Dept. of Fundamental Sciences;
Zakharchuk D.A. - PhD, Ass.Prof.;
Yashchynskyy L.V. - PhD, Ass.Prof.;
Panasyuk L.I. - PhD, Ass.Prof.;
Fedosov S.A. – Dr. Sci., Prof., Head of Dept. of Experimental Physics and informational-measuring technology.

- [1] K. Rave, Defects and impurities in semiconductor silicon (Springer, Verlag, 1984).
- [2] A.J.R. de Kock, S.O. Ferris, L.C. Kimerling, H.J. Leamy, J. Appl. Phys. 48(1), 301 (1977).
- [3] H. Ueda, J. Phys. Soc. Jap. 16(1), 61 (1961).
- [4] P.I. Baranskii, A.V. Fedosov, G.P. Gaydar, Neodnorodnosti napivprovidnikiv i aktualni zadachi mizhdefektnoyi vzayemodiyi v radiatsiyiniy fizitsi i nanotechnologiyi (Nadstir'ya, Lutsk, 2006).
- [5] A.K. Semenyuk, Issledovanie electrofizicheskikh parametrov kremniya, prednaznachenogo dlya izgotovleniya silovih poluprovodnikovih priborov, otchet po teme № 4320 (Lviv, 1987).

Ю.В. Коваль¹, Д.А. Захарчук¹, Л.В. Ящинський¹, Л.І. Панасюк¹, С.А. Федосов²

Особливості структурних неоднорідностей в легованих монокристалах антимоніду кадмію

¹Луцький національний технічний університет, вул. Львівська, 75, 43018 Луцьк, Україна

²Східноєвропейський національний університет імені Лесі Українки, пр. Волі, 13, 43025 Луцьк, Україна

У роботі представлені результати досліджень по виявленню неоднорідностей в кристалах CdSb, легованих Те. Робота переслідує мету дослідити структурні неоднорідності та встановити наявність періодичності в розподілі даних неоднорідностей. Виявлено за допомогою двозондового компенсаційного методу, оптичної топографії, растрової електронної мікроскопії та EDX-аналізу наявність шаруватої структури з декількома типами шарів, що характеризуються різними періодами.

Ключові слова: анізотропія, кристал, домішка, опір, неоднорідності, шарувата структура.

O.V. Shved, S.I. Mudry, Yu.O. Kulyk

High-Temperature X-ray Diffraction Studies of Al–Ni–Hf Ternary Alloys

*Ivan Franko National University of Lviv, Kyryla and Mefodiya Str. 8, UA-79005 Lviv, Ukraine,
e-mail: olenkawved01@gmail.com*

Phase content and temperature dependences of cell parameters for intermetallics HfNi_2Al_5 , $\text{Hf}_6\text{Ni}_8\text{Al}_{15}$ and Ni_2Al_3 , existed in Al–Ni–Hf ternary system have been studied by means of X-ray diffraction method. Experimental values of cell parameters at different temperature were used to calculate the thermal expansion coefficients and their temperature dependences. It is shown that for intermetallic phase with cubic structure temperature dependence of thermal expansion coefficient is significantly different than for one with tetragonal structure.

Keywords: cell parameters, aluminum alloys, thermal expansion coefficient.

Стаття постулила до редакції 29.08.2017; прийнята до друку 05.09.2017.

Introduction

Ternary Al–Ni–Hf alloys attract the attention as a perspective light materials, which can be strengthened by means formation of nanoparticles of intermetallics in Al-based matrix. These alloys reveal the concentration region of easy amorphization and can exist in amorphous state upon rapid cooling from liquid state. Therefore there are potential ability to form a different phases in order to improve the properties and first of all the mechanical ones.

It is shown [1, 2] that solid-solution hardening of Ni_3Al depends on the substitutional behavior of alloying elements, atomic radii difference and deviation from stoichiometry. It is also established that Hf additions effectively improve a high-temperature properties and other important characteristics. In order to control the formation of intermetallic phases, strengthening Al-based alloys ternary phase diagram is needed. Unfortunately, such diagram is not completely investigated, especially for Al-rich region that motivates further investigation of alloys of this system. From published data follows that solubility of Hf in most stable intermetallics AlNi , AlNi_3 is about 5 and 10 % respectively.

It is also shown that there are HfNi_2Al and HfNiAl intermetallics in this system. Pseudobinary systems of binary and ternary compounds have been investigated by X-ray diffraction and physical properties measurements. As it is concluded in [3] pseudobinary eutectic reaction

$\text{L} \leftrightarrow \text{NiAl} + \text{HfNi}_2\text{Al}$ takes place at 1350 °C, but no more publications, confining this reaction occurrence. Also the existence of two transition invariant reactions $\text{L} + \text{Ni}_3\text{Al} + \text{Hf}_2\text{Ni}_7$ and $\text{Al}(\text{Ni}) + \text{HfNi} + \text{Hf}_2\text{Ni}_5$ have been reported to take place. Another invariant reactions are predicted but their existence should be confirmed in further investigations. Some calculations showed presence $(\text{Ni}) + \text{HfNi}_5 + \text{Hf}_2\text{Ni}_7$ three phases field. Analyzing results on structure studies, physical properties measurements and calculated data one can see any contradiction between them that motivate further investigation of this ternary system.

I. Experimental

The alloy was prepared from ingots of constituent elements (not less than 99.6 wt.%) by arc melting in a high-purity argon atmosphere. X-ray diffraction studies have been carried out by means of high temperature diffractometer, which allowed to investigate solid and liquid materials within temperature range from room temperature up to 1600 K. Sample was placed in vacuum chamber filled with pure helium in order to prevent oxidation of sample. Breg-Brentano focusing geometry was used [4]. Temperature was controlled with accuracy ± 2 K. Atomic parameters in the crystal structures of the compounds were refined for the first time from X-ray powder diffraction data using the program FullProf [5].

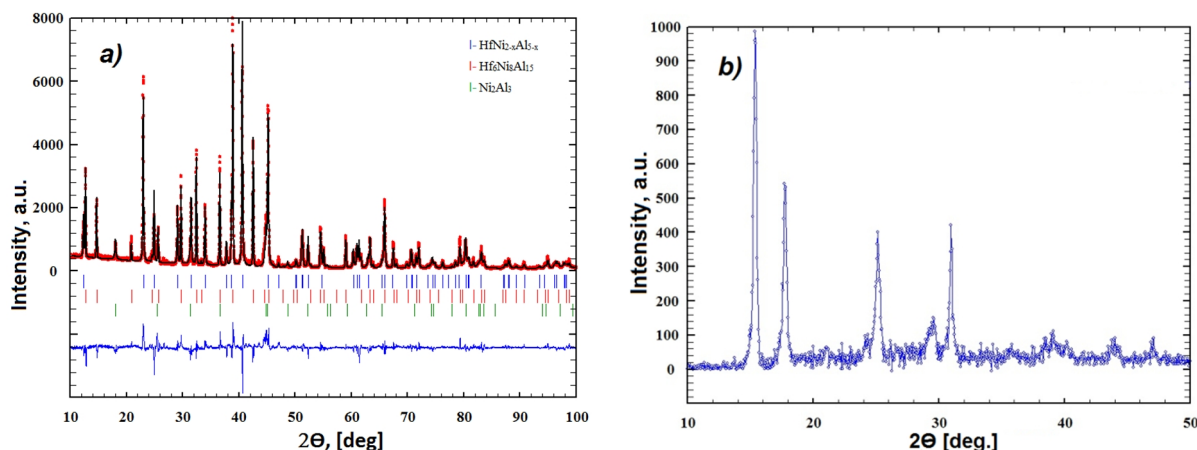


Fig. 1. Diffraction pattern for alloy, containing 62.5 at.% Al, 25 at.% Ni and 12.5 at.% Hf at $T = 295$ K (a) and $T = 1725$ K (b). The vertical bars indicate the calculated Bragg positions of peaks of components of alloy; the dots shown experimental data; solid lines – calculated, and $Y_{\text{exp.}} - Y_{\text{calc}}$ line is the intensity difference between diffractograms.

Table 1

Phase analysis and structural parameters of compounds in $\text{Hf}_{12.5}\text{Ni}_{25}\text{Al}_{62.5}$ alloy

Content Hf-Ni-Al, at. %	Phase content	Content of intermetallic, %	Space group	Structure type	Cell parameters, nm		
					<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
12.5-25-62.5	$\text{HfNi}_{2-x}\text{Al}_{5-x}$	40.29	$I4/mmm$	HfNi_2Al_5	0.4011599(9)	-	1.419948(47)
	$\text{Hf}_6\text{Ni}_8\text{Al}_{15}$	25.97	$Fm\bar{3}m$	$\text{Th}_6\text{Mn}_{23}$	1.199608(24)	-	-
	Ni_2Al_3	33.74	$P\bar{3}m1$	Ni_2Al_3	0.404132(29)	-	0.490173(68)

II. Results and discussion

Ternary alloy, containing 62,5 at.% Al, 25 at.% Ni and 12,5 at.% of Hf has been studied in solid state at temperatures 295 and 1725 K. Due to poor information on phase equilibrium in this system the temperatures of phase transitions are not available but we suppose that last of these temperatures is close to the melting point. X-ray diffraction investigation has been carried out for crystalline alloy, annealed before experiment. It should be noted that concentration of this alloy corresponds to the region of easy amorphysation and on that reason it can exist in amorphous phase upon rapid cooling from liquid state [6].

Analysis of diffraction patterns (Fig. 1) shown that at room temperature alloy consists the two ternary compounds $\text{HfNi}_{2-x}\text{Al}_{5-x}$ (which corresponds to the alloy composition $\text{Hf}_{12.5}\text{Ni}_{25}\text{Al}_{62.5}$), $\text{Hf}_6\text{Ni}_8\text{Al}_{15}$ and binary one Al_3Ni_2 . Structure, parameters and contents of each intermetallics are listed in table 1. At $T = 1725$ K diffraction peaks have significantly different positions than ones, existed at room temperature. Therefore tendency to chemical ordering exists over wide temperature range, and before melting the formation of intermetallic phase with more symmetric crystalline structure occurs as well as it was observed early for other metals and alloys, revealing structure transformations in solid state. Unfortunately it is difficult to determine what of intermetallic phases is more dominant at formation of

chemical ordering in liquid state due to formation of thin film on the surface of melt. To avoid the formation of this film, which distorts the diffraction data and is formed on the reason of high chemical activity of Al and Hf-atoms at elevated temperatures, is related with some troubles. Nevertheless, analyzing the diffraction pattern for such temperature we can conclude that no atomic solution of Al, Ni and Hf-atoms exist at near melting point temperatures as well as there are no facts to consider this alloy as consisting of mixture of Al, Ni and Hf-based clusters.

More detailed studies of structure variation with

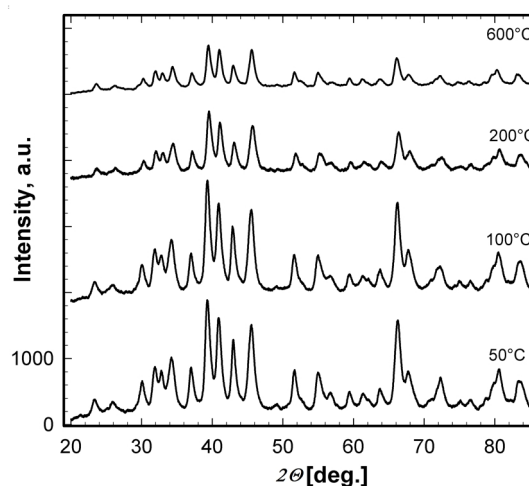


Fig. 2. Diffraction patterns for $\text{Hf}_{12.5}\text{Ni}_{25}\text{Al}_{62.5}$ alloy at different temperatures.

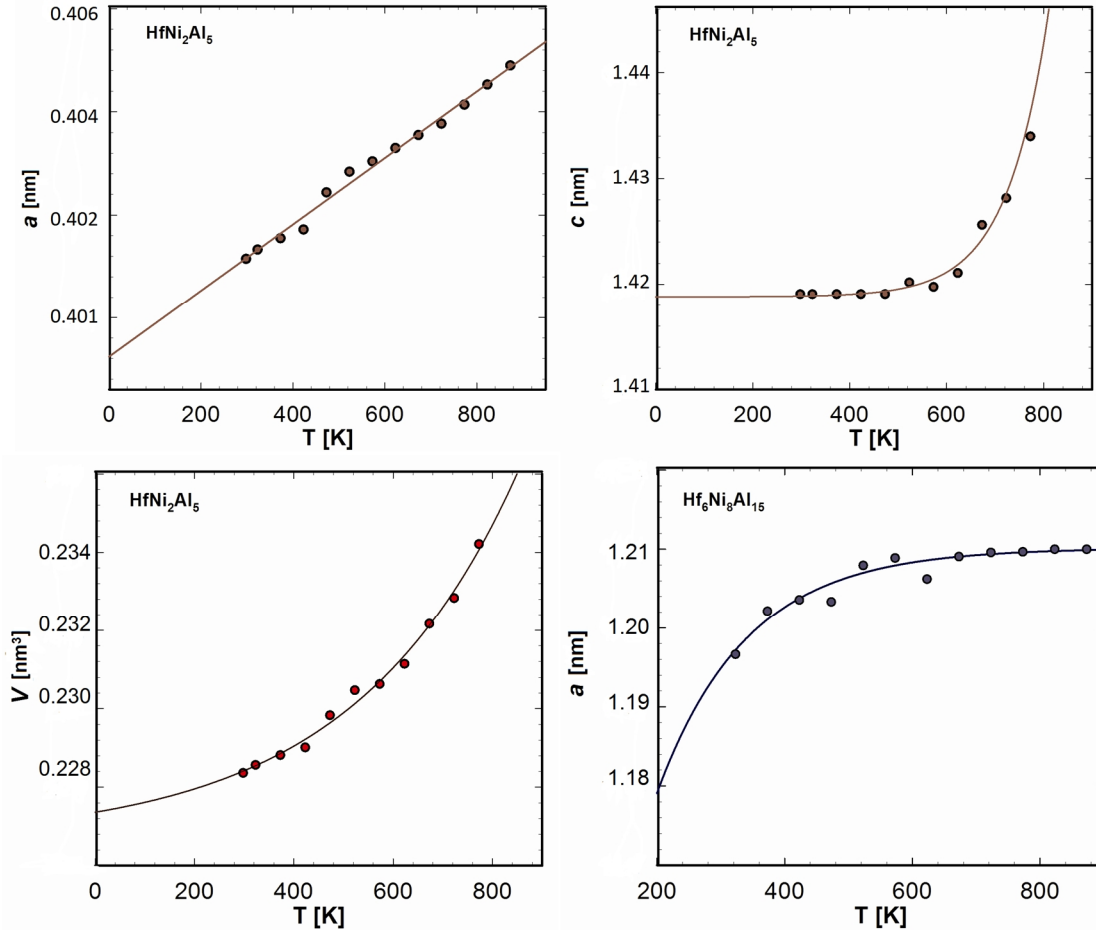


Fig. 3. Temperature dependences of cell parameters and cell volumes for ternary intermetallics.

temperature was carried out within temperature range 323 – 873 K. Diffraction patterns obtained at different temperatures indicates some temperature stability of structure (Fig. 2).

One can see that peak positions and their heights show slight variation with temperature and phase content (HfNi₂Al₅, Hf₆Ni₈Al₁₅ ra Ni₂Al₃) within this temperature range is the same. Diffraction data have been to calculate the temperature dependences of cell parameters for three intermetallics (Fig. 3). These dependences allowed us to calculate thermal expansion coefficients and their temperature dependences (Fig. 4).

As it can be seen the cell parameter *a* for tetragonal intermetallic phase HfNi₂Al₅ increases linearly, whereas parameter *c* shows more complicated dependence. With temperature increasing up to about 500 K it is almost unchangeable, but at higher temperatures it increases according to parabolic dependence. Such behavior of this parameter leads to similar dependence of elementary cell volume. For analytical approximation of these dependences we obtain such formulas:

$$a(T) = 3.9924 + 6.4454 \times 10^{-5} T, \quad R = 0.99697,$$

$$c(T) = 14.1883 + 6.1656 \times 10^{-5} e^{0.0101T}, \quad R = 0.9981,$$

$$V(T) = 226.6456 + 0.7138T + 3.0289T^2, \quad R = 0.99879$$

Temperature dependence of cell parameter and

volume for Hf₆Ni₈Al₁₅ intermetallic phase we the such expressions:

$$a(T) = \frac{2.236 T}{1+0.1857T} \quad R = 0.99999$$

$$V(T) = \frac{109.3 T}{1+0.0604T} \quad R = 0.99991,$$

R is a correlation coefficient..

We suppose that these expressions can be used for estimation of cell parameters at another temperatures within larger temperature interval than 323 - 873 K.

One can see that peak positions and their heights

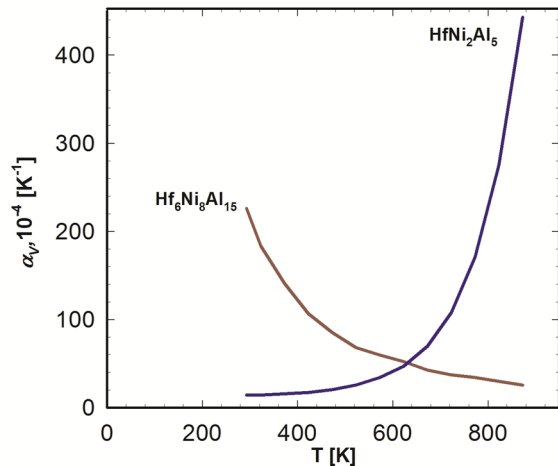


Fig. 4. Temperature dependence of thermal expansion coefficient for HfNi₂Al₅ and Hf₆Ni₈Al₁₅ intermetallics.

show slight variation with temperature and phase content (HfNi_2Al_5 , $\text{Hf}_6\text{Ni}_8\text{Al}_{15}$ та Ni_2Al_3) within this temperature range is the same. Diffraction data have been used to calculate the temperature dependences of cell parameters for three intermetallics (Fig. 3). These dependences allowed us to calculate thermal expansion coefficients and their temperature dependences (Fig. 4).

One can see the different behavior of this characteristics. For $\text{Hf}_6\text{Ni}_8\text{Al}_{15}$ intermetallics thermal expansion coefficient decreases with temperature according to exponential law, whereas for HfNi_2Al_5 intermetallic phase this parameter varies proportionally to $1/T$. Features of such behavior most probably are attributed to more complicated bonding between atoms in tetragonal HfNi_2Al_5 comparatively to cubic structure of $\text{Hf}_6\text{Ni}_8\text{Al}_{15}$ intermetallic phase.

Conclusions

Ternary chemical compounds HfNi_2Al_5 , $\text{Hf}_6\text{Ni}_8\text{Al}_{15}$

and Ni_2Al_3 determine the phase content of alloy, containing 62.5 at.% Al, 25 at.% Ni and 12.5 at.% of Hf not only at room temperature but also at elevated temperatures. Tendency to chemical ordering is observed at temperatures close to melting point. Temperature dependences of thermal expansion coefficients, calculated from experimental values of cell parameters reveal different behavior for each ternary intermetallics that is supposed to be features of chemical bonding between constituent atoms.

Shved O.V. - Master of Chemistry, postgraduate student of the Department of Physics of Metals;
Mudry S.I. - Professor, PHD of Physical and Mathematical Sciences, Head of the Department of Physics of Metals;
Kulyk Yu.O. - PhD of Physical and Mathematical Sciences, Leading Specialist of the Department of Physics of Metals.

- [1] P. Nash, D R E West, Met. Science, 15, 347 (1981).
- [2] Y. Mishima, S. Ochiai, T. Suzuki, Acta Metall. 33, 1161 (1985).
- [3] M. Takeyama, C.T. Liu, J. Mater. Res. 5, 1189 (1990).
- [4] H.S. Peiser etc, X-ray Diffraction by Polycrystalline Materials (Chapman and Hall, 1960).
- [5] J. Rodriguez-Carvajal, Newsletter 26, 12 (2001).
- [6] A. Inoue, A. Takeuchi, Mater. Trans. 43(8), 1892 (2002).

О.В. Швед, С.І. Мудрий, Ю.О. Кулик

Високотемпературні рентгенівські дифракційні дослідження тернарних сплавів Al-Ni-Hf

Львівський національний університет імені Івана Франка, Кирила та Мефодія. 8, 79005 Львів, Україна,
e-mail: olenkawved01@gmail.com

Методом дифракції X-променів досліджено фазовий склад і температурну залежність параметрів ґратки інтерметалідів HfNi_2Al_5 , $\text{Hf}_6\text{Ni}_8\text{Al}_{15}$ і Ni_2Al_3 потрійної системи Al-Ni-Hf. Експериментальні значення параметрів ґратки при різних температурах використовувались для розрахунку коефіцієнтів термічного розширення та їх температурної залежності. Показано що для інтерметаліда з кубічною структурою температурна залежність коефіцієнта термічного розширення суттєво відрізняється від аналогічної залежності для інтерметаліда з тетрагональною структурою.

Ключові слова: параметри комірки, алюмінієві сплави, коефіцієнт теплового розширення.

Л.П. Ромака¹, Ю.В. Стадник¹, В.А. Ромака^{2,3}, А.М. Горинь¹

Особливості структурних, кінетичних та енергетичних характеристик скутерудиту $V_{x+y}Co_{1-y}Sb_3$

¹Львівський національний університет ім. І.Франка, вул. Кирила і Мефодія, 6, Львів, 79005, Україна,
e-mail: romakal@franko.lviv.ua;

²Інститут прикладних проблем механіки і математики ім. Я.С. Підстригача НАН України, вул. Наукова, 3-б,
Львів, 79060, Україна;

³Національний університет "Львівська політехніка", вул. С. Бандери, 12, Львів, 79013, Україна

Досліджено структурні характеристики, температурні і концентраційні залежності питомого електроопору та коефіцієнта термо-ерс скутерудиту $V_{x+y}Co_{1-y}Sb_3$ у діапазонах: $T = 80 - 400$ К, $x = 0,02 - 0,20$. Показано, що введення у структуру термоелектричного матеріалу $CoSb_3$ атомів V супроводжується збільшенням ефективності перетворення теплової енергії в електричну. Встановлено, що за даних концентрацій домішкових атомів V не відбувається зміна знаку коефіцієнта термо-ерс $V_{x+y}Co_{1-y}Sb_3$. На основі аналізу електрокінетичних та енергетичних характеристик $V_{x+y}Co_{1-y}Sb_3$ зроблено припущення, що домішкові атоми V ($3d^34s^2$) одночасно витісняють атоми Co ($3d^74s^2$), генеруючи структурні дефекти акцепторної акцептори, та розташовуються в октаедричних порожнинах кристалічної структури, генеруючи донори.

Ключові слова: кристалічна структура, електроопір, коефіцієнт термо-ерс.

Стаття постуила до редакції 11.07.2017; прийнята до друку 05.09.2017.

Вступ

Термоелектричні матеріали, отримані шляхом сильного легування скутерудиту $n-CoSb_3$ акцепторними і/або донорними домішками, виявили високі значення термоелектричної добротності, володіють високою ефективністю перетворення теплової енергії в електричну і є сьогодні одними з найбільш досліджуваних. У кристалічній структурі скутерудиту $CoSb_3$ атоми Co утворюють примітивну кубічну упаковку, а атоми Sb об'єднуються у групи аніонів $[Sb_4]$, займають позиції у шістьох із восьми октантів елементарної комірки [1]. В двох порожніх октантах кристалічної структури скутерудиту наявні порожнини ікосаедричного типу, утворені октаедрами з атомів Sb навколо атомів кобальту (рис. 1), які можуть заселяти катіони електропозитивних металів (M), що відповідає формулі M_xCoSb_3 . Цю особливість кристалічної структури $CoSb_3$ найчастіше використовують при оптимізації термоелектричних характеристик впровадженням домішкового атома в ікосаедричні порожнини (твердий розчин включення), впливаючи на електронну структуру матеріалу, за яких ефективність перетворення теплової енергії в електричну буде максимальною.

Так, введення у структуру скутерудиту $CoSb_3$ під високим тиском атомів значних розмірів рідкісноземельних металів La [2], Sm [3], Gd [4], а також сумірних за розміром атомів Ca [5] приводило до підвищення значень термоелектричної добротності. Зокрема, для зразка $La_{0,29}Co_4Sb_{12}$ максимальні значення $ZT = 1,06$ отримано за температури 863 К, у зразку $Sm_{0,6}Co_4Sb_{12}$ значення $ZT = 0,8$ досягали за температури 716 К, а в скутерудиті $Ca_{0,31}Co_4Sb_{12}$ максимальні значення $ZT = 1,15$ отримано при 840 К. Уведення у структуру напівпровідника $n-CoSb_3$ під високим тиском атомів Pd та Te [6] також приводило до підвищення ефективності перетворення теплової енергії в електричну, а максимальні значення $ZT = 1$ отримано за температури 873 К. У той же час у зразку $n-Co_4Sb_{11,5}Te_{0,5}$ [7] максимальні значення $ZT = 0,92$ отримано при 710 К. Методом пресування порошків шихти з наступним спіканням у вакуумі отримано скутерудит $Y_{0,18}Co_4Sb_{12}$ [8], значення термоелектричної добротності якого зростають за рахунок збільшення значень електропровідності та зменшення значень коефіцієнта теплопровідності. В усіх розглянутих випадках домішкові атоми великого розміру розташовувалися в ікосаедричних порожнинах структури $CoSb_3$.

Окрім того, оптимізувати термоелектричні характеристики можна шляхом заміщення домішковим атомом одного з компонентів n - $CoSb_3$ (твердий розчин заміщення). Змінюючи тип домішкових атомів, їхню концентрацію, впливають на електронну структуру термоелектричного матеріалу та його властивості. Зокрема, дослідження структурних та електрокінетичних характеристик n - $CoSb_3$, легованого атомами Fe ($3d^64s^2$) шляхом індукційного плавлення [9] показали, що домішкові атоми Fe заміщають у кристалографічних позиціях атоми Co ($3d^74s^2$), генеруючи у кристалі структурні дефекти акцепторної природи, оскільки число $3d$ -електронів Fe є меншим, ніж для Co. Про акцепторну природу утворених структурних дефектів у p - $Co_{1-x}Fe_xSb_3$ свідчать додатні значення коефіцієнта термо-ерс за усіх температур дослідження. При цьому відбувається зміна типу провідності напівпровідника, а основними носіями струму стають дірки. Заміщення атомів Co ($r_{Co} = 0,1252$ нм) на Fe ($r_{Fe} = 0,127$ нм) не викликає суттєвих змін кристалічної структури напівпровідника внаслідок близькості їхніх атомних радіусів, однак принципово змінює його електронну структуру. Таке легування приводить до зменшення коефіцієнта теплопровідності та збільшення значень коефіцієнта термоелектричної добротності.

Метою представленого дослідження було отримання термоелектричного матеріалу з високою ефективністю перетворення теплової енергії в електричну шляхом реалізації «гібридного» варіанту уведення атомів домішки V у структуру сполуки $CoSb_3$: як заміщенням атомів Co, що генерує у кристалі дефекти акцепторної природи, так і донорної при розташуванні атомів V в ікосаедричних порожнинах. При виборі типу домішкових атомів брався до уваги як розмірний фактор (співвідношення атомних радіусів домішкового та атому, який заміщають), так і зарядовий стан цих атомів.

I. Методики досліджень

Досліджувалася кристалічна структура,

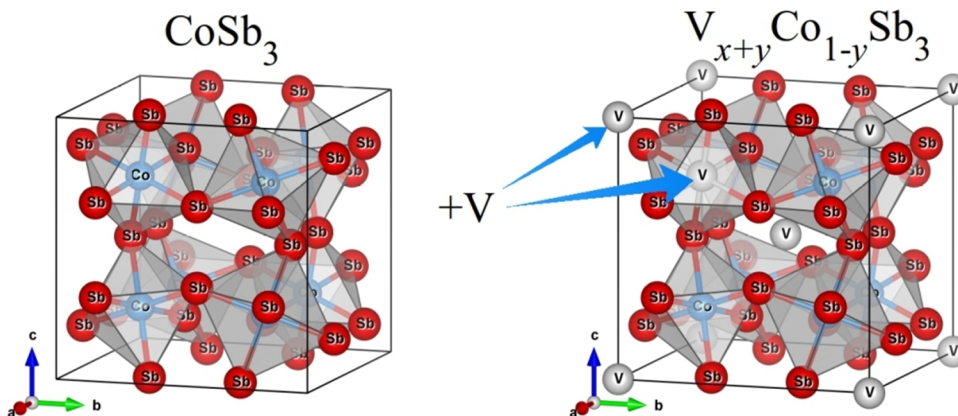


Fig. 1. Model of crystal structure transformation of $CoSb_3$ in $V_{x+y}Co_{1-y}Sb_3$ ($LaFe_4P_{12}$ -type, space group $Im-3$).

електрокінетичні та енергетичні характеристики $V_{x+y}Co_{1-y}Sb_3$. Зразки синтезовано методом електродугового плавлення шихти вихідних компонентів (вміст основного компонента до 99,9 мас. %) з наступним гомогенізуючим відпалюванням за температури 870 К впродовж 1440 год. Рентгенофазовий аналіз проводили з використанням дифрактометра ДРОН-2,0м (FeK_{α} -випромінювання). Для розрахунку кристалографічних параметрів використовували комплекс програм WinPLOTR [10]. Хімічний та фазовий склади зразків контролювали за допомогою мікрозондового аналізатора (EPMA, energy-dispersive X-ray analyzer). Вимірювалися температурні і концентраційні залежності питомого електроопору (ρ), коефіцієнта термо-ерс (α) стосовно міді зразків $V_{x+y}Co_{1-y}Sb_3$ у діапазонах: $T = 80 - 400$ К, $N_V \approx 3.8 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ($x = 0,02$) – $3.8 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ ($x = 0,20$).

II. Експериментальні дослідження

Мікрозондовий аналіз концентрації атомів на поверхні зразків $V_{x+y}Co_{1-y}Sb_3$ встановив їхню відповідність вихідним складам шихти, а рентгеновські фазовий та структурний аналізи показали, що дифрактограми зразків включно до складу $x = 0 - 0,20$ індексуються у структурному типі $LaFe_4P_{12}$ [11] (просторова група $Im-3$) і не містять слідів інших фаз. Враховуючи більший атомний радіус V ($r_V = 0,135$ нм) у порівнянні з Co зрозумілим є ріст значень періоду елементарної комірки $a(x)$ $V_{x+y}Co_{1-y}Sb_3$ від $a(x = 0) = 0,9016(1)$ нм до $a(x = 0,20) = 0,9028(1)$ нм.

На даному етапі структурних досліджень нам не вдалося однозначно встановити ту чи іншу кількість атомів V у кристалографічній позиції Co або в ікосаедричних порожнинах скутерудиту, оскільки така інформація знаходиться за межами точності рентгеноструктурного методу дослідження. У даній роботі наведено результати якісного оцінювання зайнятості кристалографічних позицій сполуки певним сортом атомів. Так, моделювання кристалічної структури $V_{x+y}Co_{1-y}Sb_3$ для випадку зайняття домішковими атомами V кристалографічної

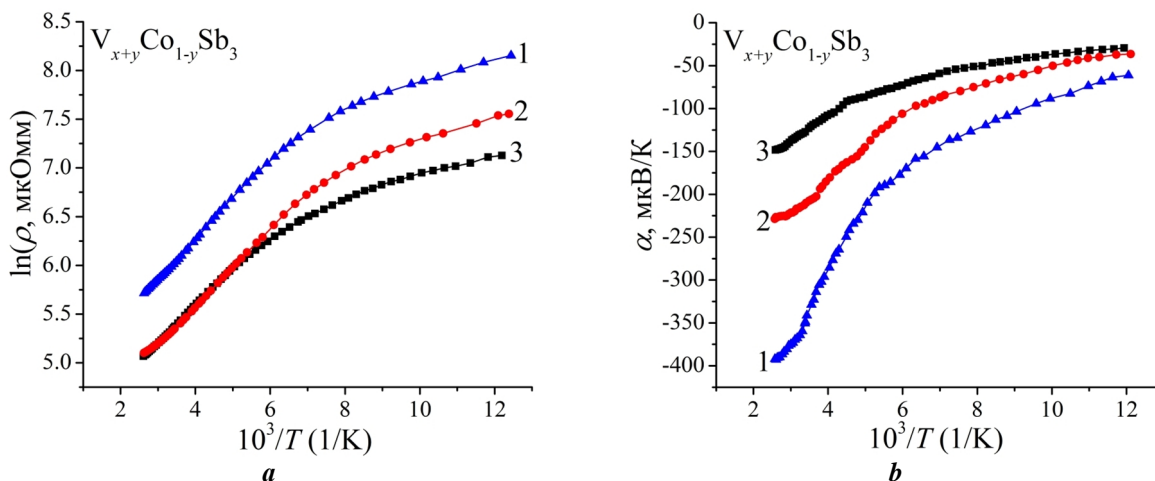


Fig. 2. Temperature dependences of electric resistivity $\ln\rho(1/T)$ (a) and differential thermopower $\alpha(1/T)$ (b) for $V_{x+y}Co_{1-y}Sb_3$: 1 – $x = 0.02$; 2 – $x = 0.12$; 3 – $x = 0.20$.

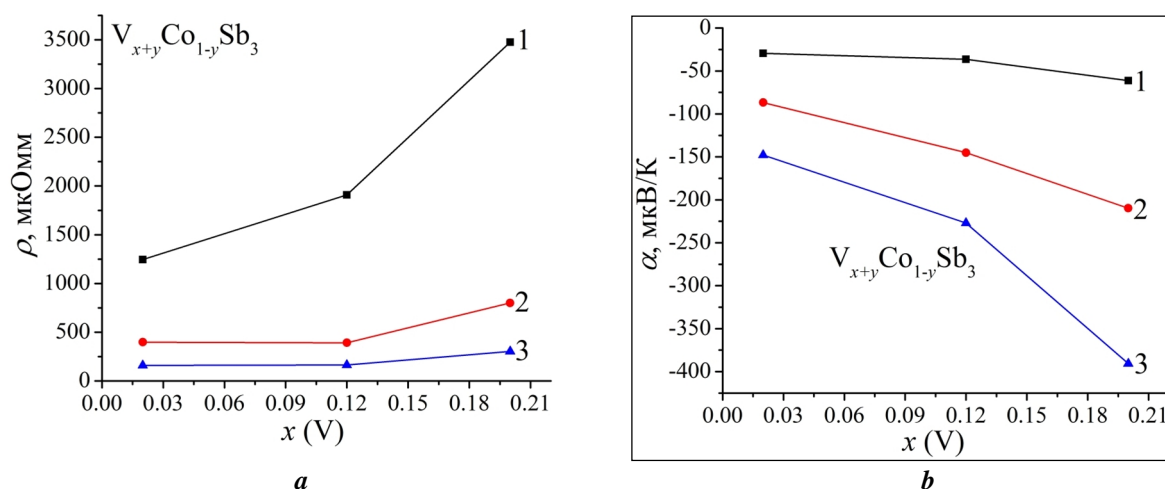


Fig. 3. Variation of electric resistivity $\rho(x)$ (a) and thermopower coefficient $\alpha(x)$ (b) for $V_{x+y}Co_{1-y}Sb_3$ at different temperatures: 1 – $T = 80$ K; 2 – $T = 200$ K; 3 – $T = 380$ K.

позиції Co показує більшу зміну значень періоду елементарної комірки $a(x)$, ніж отримана експериментально, а у випадку заповнення атомами V ікосаедричних порожнин $CoSb_3$ (рис. 1) моделювання структури дає незначне збільшення значень $a(x)$. Саме на основі даних результатів було зроблено припущення, що домішкові атоми V одночасно заміщають як атоми Co, так і займають ікосаедричні порожнини у структурі сполуки $CoSb_3$.

У той же час, поєднання результатів структурних досліджень з електрофізичними дозволяє звизити варіантність зайняття конкретної кристалографічної позиції певним сортом атомів або статистичною сумішшю атомів. Саме дану проблему вирішує представлена робота. Результат просторового розташування атомів у $V_{x+y}Co_{1-y}Sb_3$, максимально наближений до реального розташування атомів у структурі можна отримати лише після співставлення результатів розрахунку електронної структури з результатами електрофізичних досліджень [12], чому буде присвячено наше наступне дослідження.

Температурні та концентраційні залежності питомого електроопору ρ та коефіцієнта термо-ерс $\alpha_{V_{x+y}Co_{1-y}Sb_3}$ наведені на рис. 2, 3. Залежності $\ln\rho(1/T)$ та $\alpha(1/T)$ $V_{x+y}Co_{1-y}Sb_3$ (рис. 2) є типовими для сильно

легованих та сильно компенсованих напівпровідників (СЛСКН) [13], а наявні активаційні ділянки вказують на кілька механізмів переносу заряду [12]. Залежності $\ln\rho(1/T)$ апроксимуються за допомогою співвідношення [13]:

$$r^{-1}(T) = r_1^{-1} \exp\left(-\frac{e_1 r}{k_B T}\right) + r_3^{-1} \exp\left(-\frac{e_3 r}{k_B T}\right), \quad (1)$$

де перший високотемпературний доданок описує активацію носіїв струму ε_1^p з рівня Фермі ε_F на рівень протікання зон неперервних енергій, а другий, низькотемпературний, – стрибкову провідність ε_3^p . У свою чергу, температурні залежності коефіцієнта термо-ерс $\alpha(1/T)$ $V_{x+y}Co_{1-y}Sb_3$ можуть бути апроксимовані за допомогою наступної залежності [14]:

$$a = \frac{k_B}{e} \left(\frac{e_i^a}{k_B T} - g + 1 \right), \quad (2)$$

де γ – параметр, що залежить від природи розсіювання. З високотемпературної ділянки залежності $\alpha(1/T)$ обчислено значення енергії активації ε_1^a , які, як показано у [12], пропорційні амплітуді великомасштабної флуктуації зон

неперервних енергій, а з низькотемпературної – значення енергії активації ε_3^a , пропорційне амплітуді модуляції дрібномасштабної флуктуації СЛСКН [12, 13].

Наявність на залежностях $\ln\rho(1/T)$ (рис. 2, а) для всіх складів $V_{x+y}Co_{1-y}Sb_3$ високотемпературних активаційних ділянок свідчить, що рівень Фермі ε_F розташований у забороненій зоні, з якого відбувається термічна активація носіїв струму на рівні протікання зон неперервних енергій. У той же час, від’ємні значення коефіцієнта термо-ерс (рис. 2, b) для усіх складів $V_{x+y}Co_{1-y}Sb_3$ та температур свідчать, що електрони є основними носіями струму, а рівень Фермі ε_F знаходиться ближче до рівня протікання зони провідності, ніж до валентної зони.

Збільшення значень питомого опору $\rho(x,T)$ та коефіцієнта термо-ерс $\alpha(x,T)$ $V_{x+y}Co_{1-y}Sb_3$ (рис. 3) для усіх температур показує, що домішкові атоми V генерують у кристалі структурні дефекти акцепторної природи. Так, введення домішкових атомів V стрімко збільшує значення питомого опору $\rho(x)$ за $T=80$ K від значень $\rho(x=0,02)=1245,2$ мкОм·м до $\rho(x=0,12)=1908,5$ мкОм·м та $\rho(x=0,20)=3475,3$ мкОм·м. Такий стрімкий ріст залежності $\rho(x)$ можливий лише за умови зменшення концентрації основних носіїв струму при їхньому «виморожуванні» у заборонену зону на генеровані акцепторні рівні при заміщенні атомів Co на V.

З іншого боку, від’ємні значення коефіцієнта термо-ерс $V_{x+y}Co_{1-y}Sb_3$ при генеруванні у кристалі структурних дефектів акцепторної природи свідчать, що у кристалі відбуваються більш складніші структурні зміни. Можемо *припустити*, що у кристалі $V_{x+y}Co_{1-y}Sb_3$ для забезпечення *стійкості* структури та *принципу* електронейтральності *одночасно* генеруються структурні дефекти акцепторної і донорної природи (донорно-акцепторні пари). Такими дефектами можуть бути атоми V, які розташовуються в ікосаедричних порожнинах $V_{x+y}Co_{1-y}Sb_3$. Так, аналіз поведінки енергетичних характеристик $V_{x+y}Co_{1-y}Sb_3$, зокрема, зміни значень енергії активації $\varepsilon_1^p(x)$ та амплітуди модуляції зон неперервних енергій ε_1^a також показує, що у напівпровіднику одночасно генеруються акцептори

та донори (рис. 4).

Спочатку проведемо аналіз зміни положення рівня Фермі ε_F $V_{x+y}Co_{1-y}Sb_3$ при збільшенні концентрації домішкових атомів V. Враховуючи, що за високих температур знак коефіцієнта термо-ерс залишається від’ємним, можемо зробити висновок, що у $V_{x+y}Co_{1-y}Sb_3$, $x=0,02$, значення енергії активації $\varepsilon_1^p(x=0,02)=29,8$ меВ відображає енергетичну щільну між положенням рівня Фермі ε_F та рівнем протікання зони провідності. Нагадаємо, значення енергії активації $\varepsilon_1^p(x)$ обчислюється саме з високотемпературної активаційної ділянки залежності $\ln\rho(1/T)$ (рис. 2, а).

Подальше збільшення концентрації легуючої домішки V у напівпровіднику-типу до значень $x=0,12$ приводить до заглиблення рівня Фермі ε_F у заборонену зону на відстань $\varepsilon_1^p(x=0,12)=34,2$ меВ. Така поведінка рівня Фермі ε_F може бути спричинена лише у випадку генерування у кристалі $V_{x+y}Co_{1-y}Sb_3$ структурних дефектів акцепторної природи. Акцепторні дефекти можуть з’явитися у $V_{x+y}Co_{1-y}Sb_3$ лише при зайнятті атомами V ($3d^34s^2$) кристалографічної позиції атомів Co ($3d^74s^2$), оскільки число 3d-електронів V є меншим, ніж у Co. Генеровані структурні дефекти породжують у напівпровіднику $n-V_{x+y}Co_{1-y}Sb_3$ домішкові акцепторні рівні, які розташовуються біля стелі валентної зони і захоплюють частину вільних електронів, понижуючи положення рівня Фермі ε_F , що ми і спостерігаємо в експерименті при збільшенні значень ε_1^p у діапазоні концентрацій $x=0,02-0,12$. Окрім того, зменшення концентрації вільних електронів у напівпровіднику електронного типу провідності при їхньому «виморожуванні» на акцепторні рівні неодмінно приведе до збільшення значень питомого електроопору, що також має місце в експерименті (рис. 3, а).

Однак за більшої концентрації домішки V на ділянці концентрацій $x=0,12-0,20$ швидкість руху рівня Фермі ε_F у глибину забороненої зони напівпровідника $n-V_{x+y}Co_{1-y}Sb_3$ зменшується у два рази, а рівень Фермі ε_F розташовується на відстані 35,1 меВ від рівня протікання зони провідності.

Виникає запитання, а що спричинило «пригальмування» руху рівня Фермі ε_F при

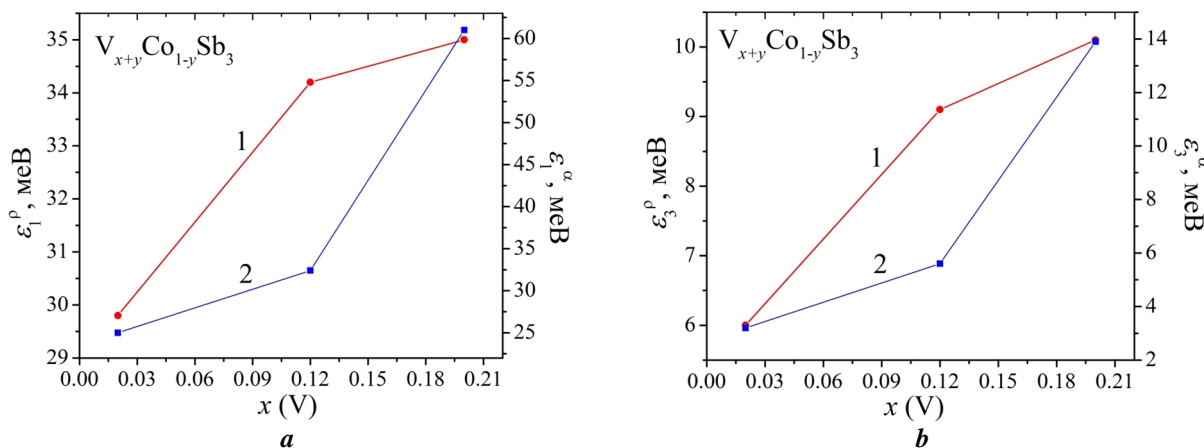


Fig. 4. Variation of activation energy $\varepsilon_1^p(x)$ (1), $\varepsilon_1^a(x)$ (2) (a) and $\varepsilon_3^p(x)$ (1), $\varepsilon_3^a(x)$ (2) (b) of $V_{x+y}Co_{1-y}Sb_3$.

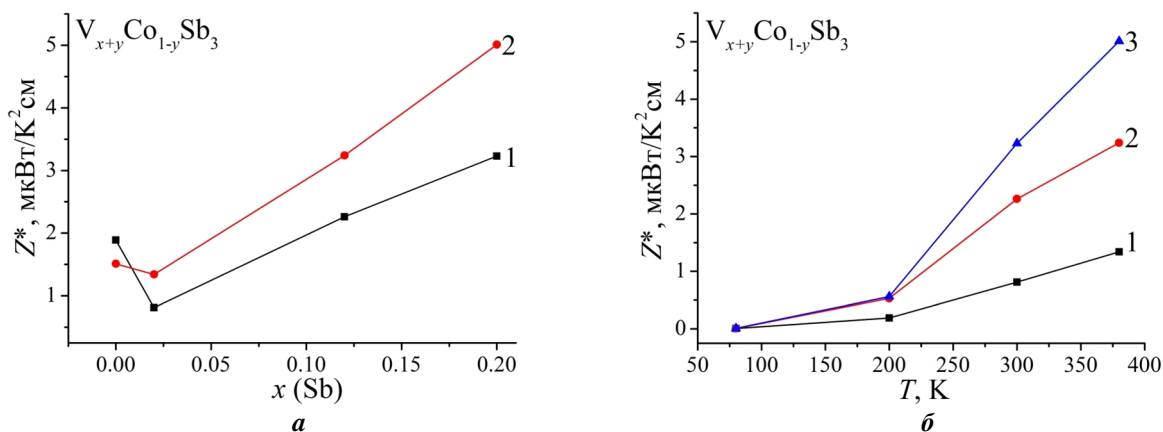


Fig. 5. Concentration (a) and temperature (b) dependences of thermoelectric power factor Z^* for $V_{x+y}Co_{1-y}Sb_3$:
a: 1 – 300 K, 2 – 380 K; **b:** 1 – $x = 0.02$, 2 – $x = 0.12$, 3 – $x = 0.20$

незмінній швидкості уведення у кристал $V_{x+y}Co_{1-y}Sb_3$ домішкових атомів V?

Зменшення швидкості руху рівня Фермі ε_F у напрямі від рівня протікання зони провідності за концентрацій $x > 0,12$ дозволяє припустити, що зайняття атомами V кристалографічної позиції атомів Co за таких концентрацій стає енергетично менш вигідним, а концентрація домішки $x = 0,20$ є близькою до межі розчинності V при реалізації твердого розчину заміщення $V_{x+y}Co_{1-y}Sb_3$.

Тому виникає наступне запитання, а куди діваються уведені у скутерудит домішкові атоми V?

Відповіддю на поставлене запитання може бути припущення про *одночасне* зайняття частиною атомів Вікосаєдричних порожнин структури $V_{x+y}Co_{1-y}Sb_3$ (рис. 1), що генерує у кристалі структурні дефекти донорної природи. У такому разі генеровані у забороненій зоні домішкові донорні рівні є джерелом електронів, які захоплюються частиною акцепторів, а напівпровідник стає більш компенсованим (відношення іонізованих акцепторів та донорів). Це і зумовлює нелінійну зміну значень рівня Фермі ε_F за різних концентрацій домішкових атомів V.

Таким чином, аналіз зміни значень енергії активації носіїв струму $\varepsilon_1^p(x)$ з рівня Фермі ε_F на рівень протікання зони провідності $n-V_{x+y}Co_{1-y}Sb_3$ свідчить про *одночасне* генерування у кристалі у різних співвідношеннях структурних дефектів акцепторної та донорної природи, що змінює ступінь компенсації напівпровідника.

З іншого боку, якщо у напівпровіднику $n-V_{x+y}Co_{1-y}Sb_3$ у забороненій зоні одночасно генеруються у різних співвідношеннях домішкові акцепторні та донорні енергетичні рівні, змінюючи ступінь компенсації, то це повинно супроводжуватися збільшенням значення амплітуди модуляції зон неперервних енергій СЛСКН [12, 13]. Дійсно, з рис. 4a можемо бачити збільшення значень енергії активації $\varepsilon_1^p(x)$ V_xCoSb_3 , які пропорційні амплітуді модуляції зон неперервних енергій $V_{x+y}Co_{1-y}Sb_3$. У випадку $V_{x+y}Co_{1-y}Sb_3$, $x = 0,02$, амплітуда модуляції становить $\varepsilon_1^p(x=0) = 25,1$ меВ. Збільшення концентрації домішкових атомів V збільшує ступінь компенсації, на що вказує ріст

значень амплітуди модуляції від значень $\varepsilon_1^p(x=0,12) = 32,4$ меВ до $\varepsilon_1^p(x=0,20) = 61,2$ меВ. Така поведінка значень енергії активації $\varepsilon_1^p(x)$ є можливою за умови *одночасного* генерування у структурі $V_{x+y}Co_{1-y}Sb_3$ акцепторів та донорів за описаним вище механізмом.

Поведінка значень енергії активації стрибкової провідності ε_3^p та амплітуди модуляції дрібномасштабної флуктуації ε_3^p СЛСКН $V_{x+y}Co_{1-y}Sb_3$ (рис. 4, b) підтримує запропоновану вище модель одночасного зайняття у різних співвідношеннях домішковими атомами V як кристалографічних позицій атомів Co, так і ікосаєдричних порожнин структури $V_{x+y}Co_{1-y}Sb_3$ (рис. 1). Так, збільшення довжини стрибка електрона (значення ε_3^p) по домішкових станах донорної зони $n-V_xCoSb_3$ у концентраційному діапазоні $x = 0,02-0,12$ може відбуватися лише за умови, що частину донорів компенсують генеровані у напівпровіднику акцептори, що є можливим при зайнятті атомами V кристалографічних позицій атомів Co. Натомість двократне зменшення росту довжини стрибка електрона у концентраційному діапазоні $x = 0,12-0,20$ засвідчує, що одночасно з акцепторами у кристалі з'являються донори. Зрозумілою є також поведінка амплітуди модуляції дрібномасштабної флуктуації ε_3^p .

Як відомо, одним із важливих показників термоелектричних матеріалів є коефіцієнт термоелектричної потужності ($Z^* = S^2/\rho$). З порівняння значень Z^* (рис. 5), отриманих для вихідної сполуки $CoSb_3$ і легованих нами зразків, бачимо, що за вищих температур коефіцієнт термоелектричної потужності для зразків складів $x \geq 0,12$ набагато більший, ніж для вихідної сполуки, що робить ці сплави перспективнішими щодо подальшої оптимізації їхніх термоелектричних характеристик.

Висновки

Таким чином, результати структурних, електрокінетичних та енергетичних досліджень $V_{x+y}Co_{1-y}Sb_3$ дозволяють говорити про складний

механізм генерування у кристалі структурних дефектів та роботи *припущення* щодо механізмів генерування донорно-акцепторних пар, що у кінцевому результаті підвищує ефективність перетворення теплової енергії в електричну. Більш точний результат просторового розташування атомів у $V_{x+y}Co_{1-y}Sb_3$, максимально наближений до реального стану кристала, що дозволить прогнозувати його термоелектричні властивості, буде отримано після розрахунку електронної структури скутерудиту, чому

буде присвячено наше наступне дослідження.

Ромака Л.П. - к.х.н., провідний науковий співробітник;
Стадник Ю.В. - к.х.н., провідний науковий співробітник;
Ромака В.А. – професор, д.т.н., к.ф.-м.н.;
Горинь А.М. - к.х.н., старший науковий співробітник.

- [1] E. Bauer, A. Grytsiv, X. Chen, N. Melnychenko-Koblyuk, G. Hilscher, H. Kaldarar, H. Michor, E. Royanian, G. Giester, M. Rotter, R. Podloucky, P. Rogl, Rev. Letter 99, 217001 (2007).
- [2] C. Chen, L. Zhang, J. Li, F. Yu, D. Yu, Y. Tian, B. Xu, J. Alloys Compd. 699, 751 (2017).
- [3] Q. Zhang, C. Chen, Y. Kang, X. Li, L. Zhang, D. Yu, Y. Tian, B. Xu, Materials Letters 143, 41 (2015).
- [4] J. Yang, B. Xu, L. Zhang, Y. Liu, D. Yu, Z. Liu, J. He, Y. Tian, Materials Letters 98, 171 (2013).
- [5] X. Li, Q. Zhang, Y. Kang, C. Chen, L. Zhang, D. Yu, Y. Tian, B. Xu, J. Alloys Compd. 677, 61 (2016).
- [6] M. Chitroub, F. Besse, H. Scherrer, J. Alloys Compd. 467(1–2), 31 (2009).
- [7] L. Deng, L.B. Wang, X.P. Jia, H.A. Ma, J.M. Qin, Y.C. Wan, J. Alloys Compd. 602, 117 (2014).
- [8] H. Liu, H. Gao, Y. Gu, X. Zhao, Journal of Rare Earths 29(6), 596 (2011).
- [9] I.-H. Kim, S.-C. Ur. Materials Letters 61(11–12), 2446 (2007).
- [10] T. Roisnel, J. Rodriguez-Carvajal, Mater. Sci. Forum, Proc. EPDIC7, 378-381, 118 (2001).
- [11] W. Jeitschko, D. Braun, Acta Crystall ogr. B. 33(11), 3401 (1977).
- [12] V.A. Romaka, V.V. Romaka, Ju.V. Stadnik, Intermetalichni napivprovodniki: vlastivosti ta zastosuvannja (L'vivska politehnika, L'viv, 2011).
- [13] B.I. Shklovskij, A.L. Jefros, Jelektronnye svojstva legirovannyh poluprovodnikov (Nauka, Moskva, 1979).
- [14] N. Mott, Je. Djevis, Jelektronnye processy v nekrystallicheskih veshhestvah (Mir, Moskva, 1982).

L.P. Romaka¹, Yu.V. Stadnyk¹, V.A. Romaka^{2,3}, A.M. Horyn¹

Features of Structural, Electrokinetic and Energy State Characteristics of $V_{x+y}Co_{1-y}Sb_3$ Skutterudite

¹Ivan Franko National University of Lviv, Kyryla and Mefodiya Str., 6, 79005, Lviv, Ukraine, e-mail: romakal@franko.lviv.ua;

²Ya. Pidstryhach Institute for Applied Problems of Mechanics and Mathematics, NAS of Ukraine, Naukova Str., 3-b, 79060, Lviv, Ukraine;

³National University "Lvivska Politehnika", St. Bandera Str., 12, 79013, Lviv, Ukraine

The structure characteristics, temperature and concentration dependences of the electrical resistivity and the thermopower coefficient for the $V_{x+y}Co_{1-y}Sb_3$ skutterudite were investigated in the ranges: $T = 80-400$ K, $x = 0.02-0.20$. It was shown that the introduction of V atoms into the structure of $CoSb_3$ thermoelectric material was accompanied by an increase in the efficiency of conversion of thermal energy into electrical energy. It was established that the inversion in the sign of the thermopower coefficient for $V_{x+y}Co_{1-y}Sb_3$ not observed for these concentrations of V impurity atoms. Based on the analysis of electrokinetic and energy state characteristics of $V_{x+y}Co_{1-y}Sb_3$, it was assumed that the V ($3d^34s^2$) impurity atoms simultaneously replaced Co ($3d^74s^2$) atoms, generating structural defects of acceptor nature, and were located in the icosahedral voids of the crystal structure, generating the donors.

Keywords: crystal structure, electrical resistivity, thermopower coefficient.

Є.С. Никонюк¹, З.І. Захарук², С.В. Солодін², П.М. Фочук², С.Г. Дремлюженко²,
І.М. Юрійчук², Б.П. Рудик¹

Особливості електричних характеристик напівізолюючих кристалів CdTe-CI

¹Національний університет водного господарства та природокористування, м. Рівне, вул. Соборна, 11, 33000, Україна, b.p.rudyk@nuwt.edu.ua

²Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича, м. Чернівці, вул. Коцюбинського, 2, 58012, Україна, serhii.solodin@gmail.com

Досліджено електричні властивості напівізолюючих кристалів CdTe-CI, вирощених вертикальним методом Бріджмена та методом рухомого нагрівника. Встановлено, що метод рухомого нагрівника забезпечує електронну провідність, а вертикальний метод Бріджмена – діркову. При 300 К питомий опір зразків становить $\rho = (10^8 - 10^9)$ Ом-см, холлівська рухливість: дірок $\mu_p = (45 - 55)$ см²/В-с, електронів $\mu_n \approx (10 - 20)$ см²/В-с. Дуже низькі значення і експоненційна температурна залежність μ_n зумовлені дрейфовими бар'єрами з висотою $\epsilon_b \approx 0,20$ еВ. Формування останніх пов'язане з флуктуаціями потенціального рельєфу за рахунок мікронеоднорідностей дефектно-домішкової системи. Крім того, в зразках n-CdTe-CI мають місце квазіфотохімічні реакції, що полягають у зменшенні рухливості електронів після фотозбудження. В зразках p-CdTe-CI не виявлено ні дрейфових бар'єрів, ні квазіфотохімічних реакцій.

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

Стаття поступила до редакції 25.07.2017; прийнята до друку 05.09.2017.

Вступ

Широкозонна напівпровідникова сполука CdTe [1, 2] становить значний інтерес для виробництва ефективних некогерентних джерел світла, лазерів, перетворювачів сонячної енергії, детекторів, лічильників рентгенівського і гамма-випромінювання та ін. [1-7]. Проте, складність керування електронним спектром і, як наслідок, властивостями CdTe (перш за все, при легуванні) обмежує його широке практичне використання. Тому дослідження механізмів росту і легування даної сполуки є дуже актуальними. Для більшості цих приладів необхідний матеріал з високим питомим опором і максимальними значеннями дрейфової рухливості та часу життя нерівноважних носіїв струму.

Як правило, високоомний CdTe одержують шляхом контрольованого легування мілкими донорами (In, Cl), які компенсують власні акцептори (V_{Cd}) [1-3, 6, 7]. При оптимальному легуванні напівізолюючі кристали CdTe-In демонструють переважно електронну провідність, в цей же час кристали CdTe-Cl проявляють як електронну, так і

діркову провідність. Особливості електричних властивостей останніх є предметом цього повідомлення.

I. Експеримент

Для вирощування кристалів CdTe-CI використовували заготовки, попередньо синтезовані з елементарних компонент Cd і Te (чистота 6N). При вирощуванні методом рухомого нагрівника лігатура у формі CdCl₂ вводилась в розплав телуру, температура гарячої зони складала 1020 К, а швидкість росту – 0,58 см/доба. При вирощуванні методом Бріджмена, лігатура розміщувалась в ростовій ампулі разом зі синтезованою заготовкою при 1380 К, градієнт температури на фронті кристалізації складав $(10 \div 15)$ К/см, а швидкість росту – 2 мм/год. Концентрація Хлору в розплаві в обох процесах складала $\sim 1 \times 10^{18}$ ат/см³.

Із вирощених кристалів за допомогою струнної різки виготовляли зразки для досліджень. Поверхню зразків шліфували алмазними порошками і полірували алмазними пастами. Фінішну обробку

поверхні проводили хімічним травленням [8].

Електрофізичні вимірювання проводились в температурних інтервалах $(290 \div 420)$ К та $(673 \div 1173)$ К на прямокутних зразках $(12 \times 2 \times 1,5 \text{ мм}^3)$ з двома парами потенціальних контактів, в режимі постійного струму. Досліджувались температурні залежності (ТЗ) питомого опору (ρ) та коефіцієнта Холла (R_H), а також холлівської рухливості носіїв струму $\mu = R_H/\rho$.

II. Результати та їх обговорення

Питомий опір (при 300 К) експериментальних зразків, виготовлених зі злитків з різним рівнем легування, охоплював широкий спектр від 1 до 10^9 Ом·см з обома типами провідності. Якщо ж обмежитись лише напівізольюючими кристалами ($\rho \geq 10^8$ Ом·см), то метод рухомого нагрівника забезпечував вирощування кристалів n-типу

провідності, а метод Бріджмена – p-типу.

Представлені на рис. 1 ТЗ електричних характеристик (ρ , R_H , μ) типового зразка n-CdTe-Cl свідчать про відмінність енергій активації ТЗ питомого опору і коефіцієнта Холла. Ця особливість проявляється в сильній (експоненційній) ТЗ холлівської рухливості електронів. Така ситуація зумовлена наявністю мікронеоднорідностей в просторовому розподілі точкових дефектів (глибоких донорів і компенсуючих акцепторів), які обумовлюють флуктуації потенціального рельєфу і виникнення дрейфових бар'єрів для носіїв струму [9, 10].

Для зразка на рис. 1 висота дрейфових бар'єрів $\epsilon_b = 0,20$ еВ. На ділянці бар'єрної рухливості енергія активації ТЗ R_H не є характеристикою енергії іонізації глибоких донорів, які контролюють n-провідність. Останню можна оцінити через енергію активації ТЗ питомого опору, тобто $\epsilon_D^0 = 0,53$ еВ. В цей же час ТЗ R_H дає значення $\epsilon_1 = 0,35$ еВ. Різниця

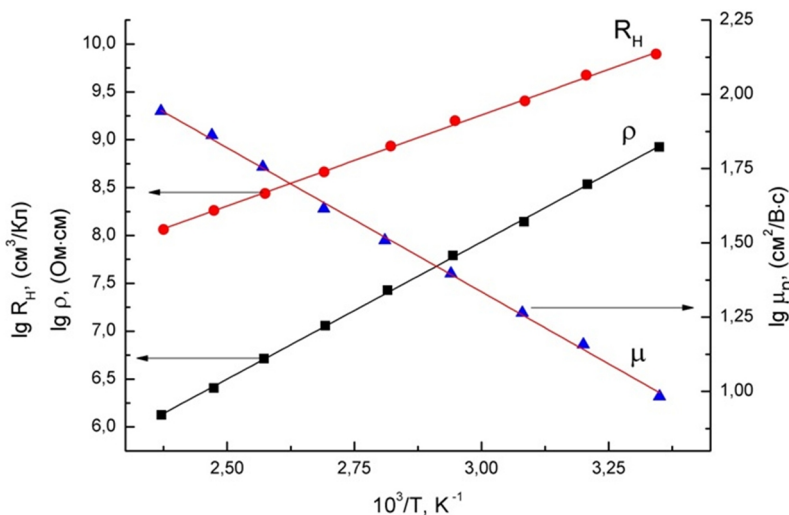


Рис. 1. Температурна залежність питомого опору, коефіцієнта Холла та рухливості електронів в зразку n-CdTe-Cl (шкала лівої осі ординат справедлива для R_H і ρ).

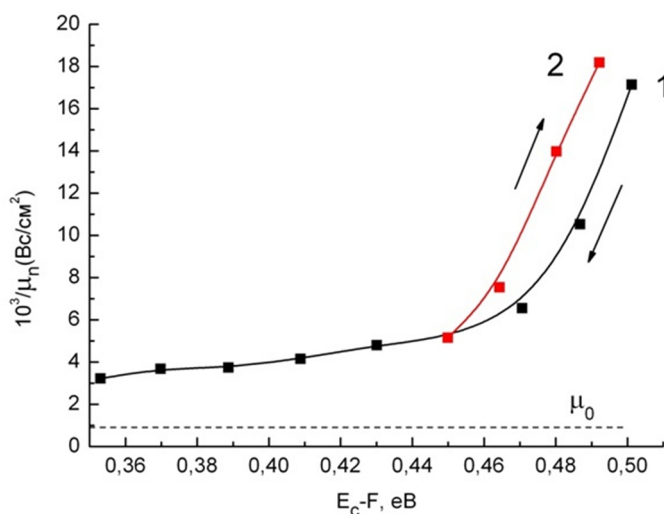


Рис. 2. Залежність оберненої холлівської рухливості фотоелектронів від положення квазірівня Фермі: 1 – збільшення інтенсивності світла I , 2 – зменшення I ; (штриховою лінією позначено максимально можливе значення рухливості електронів).

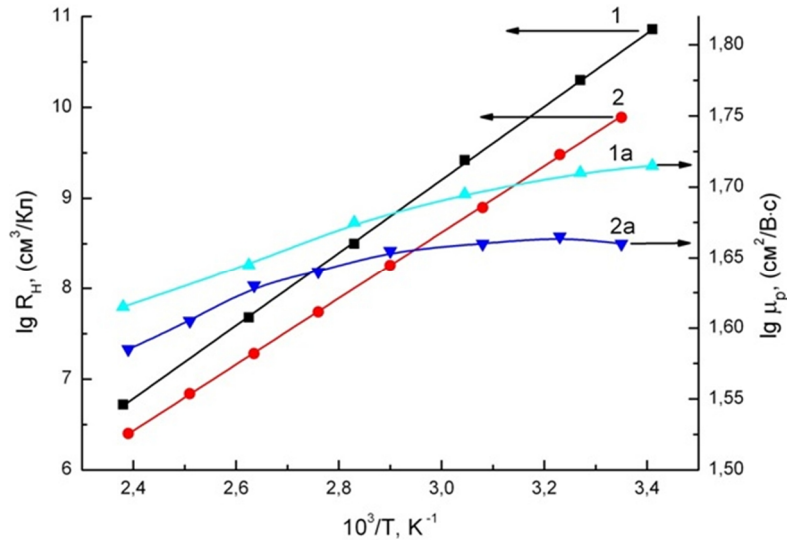


Рис. 3. Температурна залежність коефіцієнта Холла та рухливості дірок в зразках p-CdTe-Cl.

між цими енергіями (0,18 eV) дещо менша за висоту дрейфових бар'єрів ($\epsilon_b = 0,20$ eV). Це означає, що ступінь компенсації донорів перевищує 0,5 [9], тобто рівноважний рівень Фермі повинен розміщуватись нижче рівня донорів. Дійсно, при 300 K рівень Фермі розміщений при $E_c - 0,54$ eV, а рівень донорів – при $E_c - 0,50$ eV (при цій же температурі).

В розрахунках вважалось, що ефективна маса електронів $m_n^* = 0,1m_0$, а ТЗ енергії іонізації донорів описується як $\epsilon_D = \epsilon_D^0 - \alpha_g T \epsilon_D^0 / E_g^0$, де $E_g^0 = 1,6$ eV – ширина забороненої зони CdTe при 0 K, $\alpha_g = 4 \cdot 10^4$ eV/K – температурний коефіцієнт E_g .

Наявність дрейфових бар'єрів, «вбивць» рухливості носіїв струму, підтверджує потужний стрибок оберненої холлівської рухливості фотоелектронів (рис. 2), коли квазірівень Фермі (в процесі збільшення інтенсивності світла з області краю власного поглинання) перетинає енергетичний рівень донорів при ($E_c - 0,50$) eV. Такий стрибок пов'язаний з концентрацією N_t , перерізом розсіюючих центрів S і тепловою швидкістю електронів v співвідношенням:

$$\Delta(1000/\mu) = 10^3 v (m_n^*/e) (N_t S) = 2,2 \cdot 10^{-6} (N_t S) \text{ (В·с/см}^2\text{)}$$

(при 300 K). Тоді, для $\Delta(1000/\mu) = 100$ отримаємо $N_t S \approx 4,10^7 \text{ см}^{-1}$. Якщо припустити, що

перезаряджаються ізолювані кулонівські центри ($S \approx 4,10^{-13} \text{ см}^2$ при 300 K), то $N_t \approx 10^{20} \text{ см}^{-3}$. Зрозуміло, що таке значення концентрації дефектів некоректне не тільки в даному випадку, але і для кристалів телуриду кадмію взагалі. Тому, вмотивованою є модель колективних дрейфових бар'єрів. Стрибок при ($E_c - 0,42$) eV також, очевидно, пов'язаний з «ліквідацією» дрейфових бар'єрів, зумовлених мікронеоднорідностями просторового розподілу повністю компенсованих донорних центрів з енергією іонізації $\sim 0,42$ eV.

Слід відмітити, що в зразках цього типу мають місце квазіфотохімічні реакції, які супроводжуються зменшенням фоторухливості при освітленні зразка, що на рис. 2 ілюструється неспівпаданням кривих, знятих при різних напрямках зміни інтенсивності

світла I : спочатку ріст I (крива 1), а потім – її зменшення (крива 2). Отже, збільшується висота дрейфових бар'єрів, що можна пояснити розширенням областей просторового заряду (ОПЗ), пов'язаних з мікронеоднорідностями системи точкових дефектів. Відомо [11], що в кристалах CdTe-Cl основними дефектами є мілкі донори Cl_{Te} і акцептори V_{Cd} , але не тільки в ізолюваному стані, але і в асоціатах різної конфігурації. При достатньо сильному фотозбудженні, коли квазірівні Фермі наближаються до відповідних зон, має місце перезарядка центрів, які є складовими асоціатів. Радіаційно-прискорена дифузія може змінити конфігурацію системи асоціатів і тим самим умови екранування ОПЗ.

Описані аномалії електричних характеристик кристалів n-CdTe-Cl не виявлено в кристалах p-CdTe-Cl. На рис. 3 представлені ТЗ коефіцієнта Холла і рухливості дірок двох зразків (з різних злитків) p-CdTe-Cl. Оскільки зміни рухливості носіїв слабкі (не перевищують 20 %), то енергії активації ТЗ R_H і μ_p практично співпадають і складають 0,76 і 0,68 eV для зразків 1 та 2, відповідно. Хоч дрейфові бар'єри для носіїв в зразках р-типу відсутні, повну мікронеоднорідність дефектно-домішкової системи гарантувати не можна. Зокрема, для пояснення ТЗ μ_p не достатньо двох механізмів розсіювання: на коливаннях ґратки та іонізованих центрах. Необхідно залучити третій механізм з слабкою температурною залежністю, яким може бути розсіювання на ОПЗ, що не перекриваються ($\mu \sim T^{-5/6}$) [12]. Виконання цієї умови можливе при достатньо значному екрануючому заряді на фоні низької концентрації носіїв струму. Зрозуміло, що слабка компенсація (не перевищує 30 %) робочих акцепторів для цього є сприятливим фактором.

Висновки

Досліджено електричні властивості напівізолюючих кристалів CdTe-Cl, вирощених

методом направленої кристалізації (метод Бріджмена) та методом рухомого нагрівника. Встановлено, що при вирощуванні методом рухомого нагрівника отримуються кристали з електронним типом провідності, а при використанні вертикального методу Бріджмена – дірковим. Питомий опір зразків при 300 K становить $\rho = (10^8 - 10^9)$ Ом·см, холлівські рухливості: дірок $\mu_p = (45 - 55)$ см²/В·с, електронів $\mu_n \approx (10 - 20)$ см²/В·с. Дуже низькі значення і експоненційна температурна залежність μ_n зумовлені дрейфовими бар'єрами, висотою $\epsilon_b \approx 0,20$ еВ. Формування останніх пов'язане з флуктуаціями потенціального рельєфу за рахунок мікронеоднорідностей дефектно-домішкової системи. Крім того, в зразках n-CdTe-Cl мають місце квазіфотохімічні реакції, що полягають у зменшенні рухливості електронів після фотозбудження. В зразках p-CdTe-Cl не виявлено ні дрейфових бар'єрів,

ні квазіфотохімічних реакцій.

Никонюк Є.С. – к.ф.-м.н., доцент кафедри хімії та фізики;

Захарук З.І. – старший науковий співробітник навчально-наукового центру «Технологія функціональних матеріалів»;

Солодін С.В. – аспірант кафедри неорганічної хімії твердого тіла та нанодисперсних матеріалів;

Дремлюженко С.Г. – к.х.н., старший науковий співробітник навчально-наукового центру Технологія функціональних матеріалів;

Фочук П.М. – професор, доктор хімічних наук, проректор з наукової роботи та міжнародних зв'язків;

Юрійчук І.М. – к.ф.-м.н., доцент кафедри фізики напівпровідників і наноструктур;

Рудик Б.П. – завідувач лабораторії кафедри хімії та фізики.

- [1] Д.В. Корбутяк, С.В. Мельничук, Є.В. Корбут, М.М. Борисюк, Телурид кадмію: домішково-дефектні стани та детекторні властивості (Іван Федоров, Київ, 2000).
- [2] K.Zanio, Cadmium Telluride 13, 235 (1978).
- [3] L. Zou, Z. Gu, N. Zhang, Y. Zhang, Z. Fang, W. Zhu and Xinhua Zhong, J. of Material Chemistry 18, 2807 (2008).
- [4] K. Shcherbin, S. Odoulov, Z. Zakharuk, I. Rarenko, Optical Materials 18, 159 (2001).
- [5] K.L. Chopra, P.D. Paulson, V. Dutta, Progress in Photovoltaics: Research and Applications 12, 69 (2004).
- [6] M. Fiederle, V. Babentsov, J. Franc, A. Fauler, J.-P. Konrath, Cryst. Res. Technol. 38, 588 (2003).
- [7] A. Zaiour, M. Ayoub, A. Hanié, A. Fawaz, M. Hage-ali, Physics Procedia 55, 476 (2014).
- [8] S.G. Dremlyuzhenko, Z.I. Zakharuk, I.M. Rarenko, V.M. Srtebegev, A.G. Voloshchuk, I.M. Yuriychuk Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics 7(1), 52, (2004).
- [9] A.Ya. Shik, ZhETF 71, 1159 (1976).
- [10] P.M. Fochuk, E.S. Nikonyuk, Z.I. Zakharuk, G.I. Rarenko, S.G. Dremlyuzhenko, Scientific Journal of Chernivtsi University 771:Chemistry, 56 (2016).
- [11] Cadmium Telluride and related Compounds, Physics, Defects, Hetero- and Nanostructures, Crystal Growth, Surfaces and Applications (Elsevier, Amsterdam-Oxford, 2010).
- [12] L.R. Weisberg, J.Appl. Phys. 33, 1817 (1962).

Ye.S. Nykoniuk¹, Z.I. Zakharuk², S.V. Solodin², P.M. Fochuk², S.G. Dremlyuzhenko²,
I.M. Yuriychuk², B.P. Rudyk¹

Peculiarities of Electrical Characteristics of Semi-Insulating CdTe-Cl crystals

¹National University of Water Management and Nature Resources Use, 11, Soborna Str., Rivne, 33000, Ukraine,
e-mail: b.p.rudyk@nuwm.edu.ua

²Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University, 2, Kotziubynskoho Str., Chernivtsi, 58012, Ukraine,
e-mail: serhii.solodin@gmail.com

Electrical properties of semi-insulating CdTe-Cl crystals, grown by the vertical Bridgman and the travelling heater method, have been studied. It is found that the travelling heater method provides electron conductivity of the crystals, and the vertical Bridgman method – hole conductivity. Specific resistance of the samples is of $(10^8 - 10^9)$ Ohm·cm at 300 K, and Hall mobility of the holes and electrons is of $(45 - 55)$ cm²/V·s and $(10 - 20)$ cm²/V·s respectively. Very low values of electron mobility and an exponential temperature dependence of μ_n are due to drift barriers with a height of $\epsilon_b \approx 0.20$ eV. Formation of the barriers is caused by the fluctuations of the potential relief resulting from the microheterogeneity of the defect-impurity system. Quasi-photochemical reactions that reduce electron mobility after photo-excitation have been observed in n-CdTe-Cl samples. In p-CdTe-Cl samples, no drift barriers, nor quasi-photochemical reactions were detected.

Key words: transport phenomena, scattering of charge carriers, cadmium telluride.

С.Д. Борук¹, К.С. Дремлюженко¹, В.З. Цалий¹, І.М. Юрійчук¹, В.П. Кладько²,
А.Й. Гудименко², О.А. Капуш², С.Г. Дремлюженко¹, С.І. Будзуляк²

Властивості високодисперсних систем на основі телуриду кадмію, отриманих шляхом електрохімічного диспергування

¹Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича, вул. Лесі Українки, 25, м. Чернівці, Україна, 58012, e-mail: boruk_s@hotmail.com

²Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України, пр. Науки, 41, м. Київ, 03028, Україна, e-mail: buser@ukr.net

Досліджено фізико-хімічні властивості високодисперсних систем на основі металічних (кадмій, телур) та на основі напівпровідникових матеріалів (кадмій телурид), отриманих плазмоелектрохімічним методом. Показано, що отримані системи складаються з частинок різного розміру, а в окремих випадках існують в двох поліморфних модифікаціях.

Ключові слова: телурид кадмію, мікрочастинки, наночастинки, диспергування, дисперсні системи, рентгенофазовий аналіз.

Стаття постуила до редакції 28.08.2017; прийнята до друку 05.09.2017.

Вступ

При створенні матеріалів електронної техніки виділяють два основних напрямки – синтез нових структур і модифікація вже наявних з метою отримання матеріалів з більш досконаліми характеристиками або матеріалів, які володіють якісно новими властивостями [1]. Особливістю технології ультрадисперсних і нанорозмірних матеріалів є різноспрямованість методів їх отримання, що в свою чергу пов'язано із комплексом проблем з отриманням і дослідженням ультрадисперсних і наночастинок – розмірні ефекти в нанохімії, багатофазні комплекси в межах однієї наночастки, нанореактори і наноконтейнери, а також багато іншого [2] Найбільш поширена класифікація методів – за принципом зміни розміру часток в ході отримання. Це "низхідні" (методи, засновані на явищі диспергування об'ємних матеріалів) і "висхідні" (методи, засновані на отриманні ультрадисперсних і нанорозмірних систем, в яких речовини дисперговані на молекулярному (атомному) рівні).

В даний час розроблений широкий спектр отримання низькорозмірних напівпровідникових систем [3]. Група методів диспергування ґрунтується на процесах подрібнення вихідного матеріалу, але механічне диспергування для отримання наночастинок не отримало досить широке

поширення. Найбільш ефективними є механохімічні процеси, що протікають в процесі розмолу в кульових, планетарних, вібраційних та інших млинах [4]. Середній розмір частинок матеріалу, отриманих шляхом механічного подрібнення, варіюється від 5 до 200 нм. Варіюючи умови проведення процесу, можна отримати частинки потрібного розміру. Однак розподіл часток, отриманих шляхом механічного диспергування, за розмірами часто буває досить широким [5]. Це обумовлює актуальність пошуку шляхів ефективного диспергування вихідних матеріалів. Перспективним напрямком є руйнування кристалів металів і напівпровідників шляхом електрохімічного розчинення або їх диспергування під дією електричної дуги [6, 7].

I. Методика експерименту

Об'єктом дослідження є формування мікро- та наночастинок елементарних і складних речовин під дією електричної дуги. Матеріал для електродів – кристали CdTe, вирощені методом Бріджмена і кристали кадмію і телуру високої чистоти. Як середовище для створення дисперсних систем шляхом електрохімічного руйнування кристалів використовували деіонізовану воду, а як стабілізатор дисперсних систем – тіогліколеву кислоту

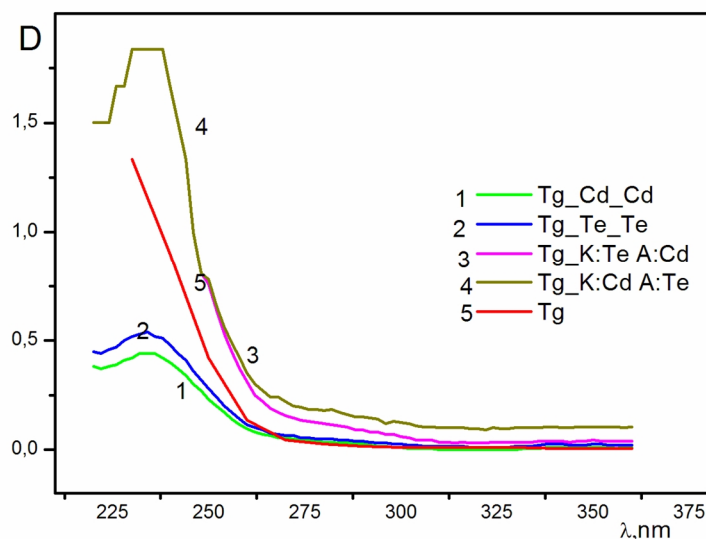


Рис. 1. Спектри поглинання отриманих систем.

(HS-CH₂-COOH).

Установка для отримання високодисперсних систем складалася з джерела струму та двох електродів занурених у розчин стабілізатора на відстані 1 ÷ 1,5 мм один від одного, на які подавалася напруга постійного струму до 320 В.

Оптичні характеристики отриманих систем знімали на спектрофотометрі СФ-46 при довжині хвилі $\lambda = 220 - 400$ нм. Для визначення дисперсної фази проводили рентгенофазовий аналіз (РФА) на порошковому рентгенівському дифрактометрі ARL X'tra (Thermo Fisher Scientific) з $\theta-\theta$ геометрією Бреґга - Брентано. Використовувалося Cu K α випромінювання. Напруга на трубці становила – 45 кВ, струм – 30 мА. Вимірювання проводились з кроком сканування 0,030° і часом набору в точці 1 секунда. Фазовий аналіз проводився з використанням бази даних ICDD, PDF-2 Release 2012. Для проведення РФА отримані колоїдні розчини диспергували, а з отриманого осаду виготовляли зразки у вигляді таблеток.

II. Обговорення результатів

Встановлено, що при різниці потенціалів 20 - 50 В при відстані 1,0 – 1,5 мм виникає електрична дуга. Після 30 секунд процесу пропускання струму на аноді візуально спостерігаються сліди електроерозійного руйнування. У випадку застосування кадмієвих електродів спостерігається опалесценція розчинів, в системах телур (Катод) – кадмій (Анод); кадмій (Катод) – телур (Анод); телур (Катод) – телур (Анод) розчин набуває жовто-коричневого забарвлення. У всіх випадках на дні комірки протягом 30 секунд утворюється шар грубодисперсних частинок чорного кольору. Спектри поглинання отриманих дисперсних систем (рис. 1) свідчать про утворення в дисперсійному середовищі мікрогетерогенних систем. Всі спектри мають смугу поглинання в області довжин хвиль 230 - 260 нм.

При зберіганні розчинів при кімнатних умовах максимум їх поглинання поступово зміщується в бік більших довжин хвиль, а інтенсивність забарвлення розчину зменшується, що говорить про проходження процесів об'єднання утворених частинок в більш масивні агрегати. Отримані системи мають високу стійкість (до 12 – 14 діб), але не виявляють фотолюмінісцентних властивостей, характерних для вихідного кадмій телуриду.

РФА показав, що отримані системи складаються з частинок різного розміру, а в окремих випадках існують в двох поліморфних модифікаціях. Особливістю дифрактограми від зразка отриманого при використанні в якості електродів металевого кадмію (рис. 2, а) є відсутність дифракційних піків. Наявність 2-х дифузних гало однозначно свідчить про наявність областей когерентного розсіювання з розмірами не більше 1 нм (аморфний стан). При використанні в якості електродів елементарного телуру хімічні реакції не відбуваються, а відбувається розпорошення телуру (рис. 2, б). У разі коли обидва електроди були виготовлені з кадмій телуриду в дисперсійній фазі присутні дві поліморфні модифікації кадмій телуриду – тетрагональна і кубічна (рис. 2, в). Питання про природу такого ходу реакції залишається поки відкритим. Відомо, що наявність високих температур в розрядних каналах і, як наслідок, утворення високотемпературних фаз є характерною особливістю плазми електрохімічного способу отримання нанокристалічних порошків. Цьому сприяють і високі швидкості охолодження при затвердінні диспергованих крапель. З іншої точки зору в [8] показано, що існує альтернативний шлях отримання високотемпературних станів – за допомогою зменшення розміру часток (кристалітів) до нанометрового масштабу. Для ZrO₂ був передбачений "критичний розмір" кристалітів (близько 20 нм), нижче якого, завдяки впливу значної поверхневої енергії, можливе існування при нормальних умовах високотемпературної тетрагональної фази.

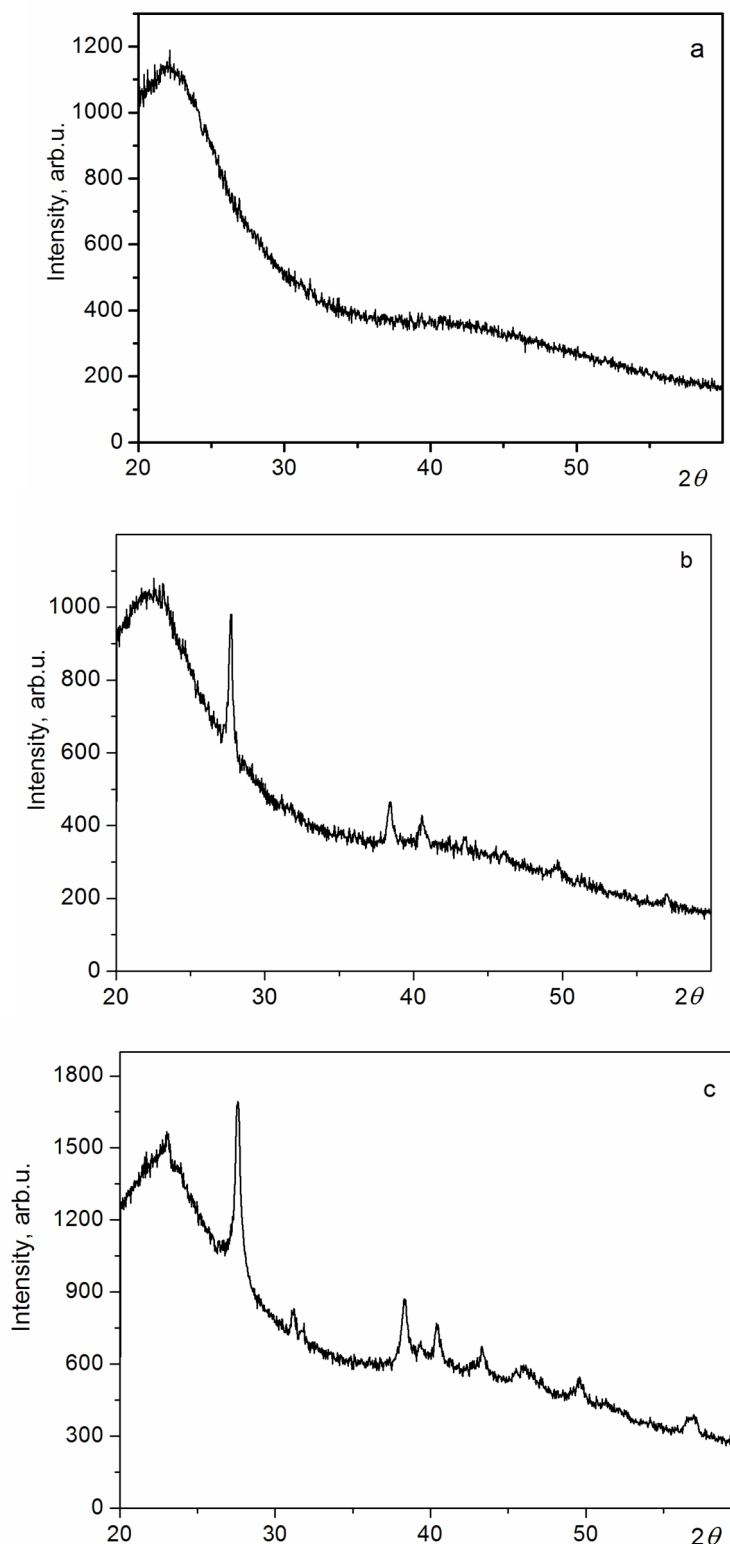


Рис. 2. Рентгенограми диспергованих зразків систем К:Сd А:Те(а), К:Те А:Сd(б), К,А:СdТе(с).

Висновки

Встановлено, що плазмоелектрохімічним методом можна отримати високодисперсні системи як на основі металічних (кадмій, телур), так і на

основі напівпровідникових матеріалів (кадмій телурид). Найбільше у високодисперсний стан переходить матеріал аноду.

Показано, що отримані таким методом матеріали можуть існувати як в аморфному, так і у кристалічному стані. Доведено наявність нанорозмірних частинок.

Борук С.Д. – кандидат хімічних наук, доцент кафедри органічної і фізичної хімії та екології хімічних виробництв;

Дремлюженко К.С. – магістр кафедри органічної і фізичної хімії та екології хімічних виробництв;

Цалий В.З. – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри професійної та технологічної освіти і загальної фізики;

Юрійчук І.М. – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри фізики напівпровідників і наноструктур;

Кладько В.П. – професор, член-кореспондент НАН України, доктор фізико-математичних наук, завідувач відділом структурного аналізу матеріалів і систем, заступник директора з наукової роботи;

Гудименко О.Й. – кандидат фізико-математичних наук, науковий співробітник відділу напівпровідникової нанофотоніки;

Капуш О.А. – кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник відділу напівпровідникової нанофотоніки;

Дремлюженко С.Г. – кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник кафедри неорганічної хімії твердого тіла та нанодисперсних матеріалів;

Будзуляк С.І. – кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник відділу напівпровідникової нанофотоніки.

- [1] Е.И. Капинус, Журн. физ. химии 85(4), 748 (2011).
- [2] Priyam, A. Chatterjee, S.K. Das, A. Saha, Res. Chem. Intermed. 31(7-8), 691 (2005).
- [3] T. Vossmeier, L. Katsikas, M. Giersig, I.G. Popovic, K. Diesner, A. Chemseddine, A. Eychmueller, H. Weller, J. Phys. Chem. 98(31), 7665 (1994).
- [4] X. Ma, G. Lu, B. Yang, Applied Surface Science 187, 235 (2002).
- [5] А.Е. Раевская, А.Л. Стрюк, С.Я. Кучмий, Теорет. и эксперим. химия 39(3), 153 (2003).
- [6] В.В. Швалагин, А.Е. Раевская, А.Л. Стрюк [и др.], Теорет. и эксперим. химия 43(3), 170 (2007).
- [7] Р.Г. Гаджимамедов, М.Б. Мурадов, Г.М. Эйвазова, JL- Химия 224 (1996).
- [8] А.Е. Раевская, А.Л. Стрюк., Г.Я. Гродзюк [и др.], Научно-теоретический журнал 46(5), 265 (2010).
- [9] Yao, G. Zhao, G. Han, Journal of materials science letters 22, 1491 (2003).
- [10] Е.В. Крупко, Г.Я. Гродзюк, Ю.Б. Халавка [и др.], Теорет. и эксперим. химия 47(2), 99 (2011).
- [11] Н.Г. Півен, Л.П. Щербак., П.І. Фейчук, Науковий вісник ЧНУ. Серія Хімія 307, 97 (2006).
- [12] G.Z. Wang, W. Chen, C.P. Liang [et. al.], Inorganic chemical communication 4, 208 (2001).
- [13] С.В. Ларионов, Т.Г. Леонова, Л.А. Глинская [и др.], Журнал неорганической химии. Координационные соединения 57(3), 431 (2012).

S.D. Boruk¹, K.S. Dremlyuzhenko¹, V.Z. Tsalyi¹, I.M. Yuriychuk¹, V.P. Kladko²,
A.Y. Gudimenko², O.A. Kapush², S.G. Dremlyuzhenko¹, S.I. Budzulyak²

Properties of Highly Dispersed Systems on The Base of Cadmium Telluride Obtained by Electrochemical Dispergation

¹Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University, 2, Kotsyubynsky Str., Chernivtsi, 58012, Ukraine,
e-mail: boruk_s@hotmail.com

²V.E. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics NAS of Ukraine, pr. Nauky, 41, Kyiv, 03028, Ukraine,
e-mail: buser@ukr.net

Physical and chemical properties of highly dispersed systems on the base of metallic (cadmium, tellurium) and semiconductor materials (cadmium telluride) obtained by the plasma-electrochemical method are studied. It is shown that obtained systems consist of particles of different sizes, and in some cases there are two polymorphic modifications of the systems.

Key words: cadmium telluride, microcrystals, nanocrystals, dispergation, dispersed systems, X-ray analysis.

В.В. Галян¹, А.Г. Кевшин¹, І.А. Іващенко², І.Д. Олексіюк², І.В. Данилюк³,
Г.П. Шаварова¹

Оптичне поглинання халькогенідних стекол $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-La}_2\text{S}_3$, легованих ербієм

¹Кафедра експериментальної фізики та інформаційно-вимірювальних технологій, Східноєвропейський національний університет імені Лесі Українки, Україна, e-mail: halyanv@ukr.net

²Кафедра неорганічної та фізичної хімії, Східноєвропейський національний університет імені Лесі Українки, Україна, e-mail: inna.ivashchenko05@gmail.com

³Кафедра екології та охорони навколишнього середовища, Східноєвропейський національний університет імені Лесі Українки, Україна, e-mail: prominchik@gmail.com

Стекла системи $\text{La}_2\text{S}_3\text{-Er}_2\text{S}_3\text{-Ga}_2\text{S}_3$ були синтезовані з розплавлених зразків які були загартовані в холодний 25% розчин NaCl. Досліджено їх спектри оптичного поглинання в інтервалі 1,2 - 2,9 еВ при 80 К. Для стекол легованих Ербієм виникають вузькі смуги поглинання із максимумами 2,53; 2,35; 2,27; 1,88; 1,54; 1,26 еВ. Збільшення вмісту La_2S_3 (30 - 40 мол.%) зумовлює зменшення ширини забороненої зони ($E_g = 2,83 - 2,73$ еВ) та зростання характеристичного параметру Урбаха ($\Delta E = 151 - 238$ меВ), що визначає структурну неупорядкованість стекол.

Ключові слова: склоподібні сплави, оптичне поглинання, правило Урбаха.

Стаття постуила до редакції 07.08.2017; прийнята до друку 05.09.2017.

Вступ

Халькогенідні стекла – перспективні матеріали в галузі оптоелектроніки, які характеризуються як хімічно стійкі склоутворюючі середовища, відрізняються низькою енергією фононів [1] та порівняно високою розчинністю металічних та рідкісноземельних домішок [2, 3, 4]. Прозорість халькогенідних стекол у видимій та інфрачервоній ділянці спектру відкриває перспективу їх застосування в якості фільтрів, середовищ для оптичного волокна та телекомунікаційних пристроїв [5].

Окремі дослідження щодо склоутворення в системі Ga-La-S були проведені А.М. Луаре-Люзак [6, 7] ще в сімдесятих роках минулого століття. Автори встановили, що при введенні Лантану варіації компонентного складу можна проводити в достатньо широких межах. Крім того, в системі $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-La}_2\text{S}_3$ існують дві сполуки $\text{La}_3\text{Ga}_{1,67}\text{S}_7$ та LaGaS_3 . $\text{La}_3\text{Ga}_{1,67}\text{S}_7$ плавиться конгруентно при 1423 К та кристалізується в гексагональній сингонії, пр. гр. $R\bar{6}_3$, $a = 1,015$ нм, $c = 0,608$ нм [7]. LaGaS_3 утворюється при 1223 К за перитектичною реакцією $L + \text{La}_3\text{Ga}_{1,67}\text{S}_7 \leftrightarrow \text{LaGaS}_3$ та кристалізується в моноклінній сингонії, пр. гр. $P2_1/c$,

$a = 1,517(8)$ нм, $b = 1,056(4)$ нм, $c = 1,282(6)$ нм, $\beta = 137,70^\circ$ [8]. Крім того, Пізніше були проведені дослідження акусто-оптичних властивостей [9] стекол в системі $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-La}_2\text{S}_3$, а також процесів склоутворення при введенні домішок Na_2S , CaS , In_2S_3 та оптичних властивостей одержаних матеріалів [10]. Застосування стекол на основі системи $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-La}_2\text{S}_3$, модифікованих різними домішками обумовлено тим, що вони є екологічно безпечними та технологічно простими при синтезі, порівняно з одержанням кристалічних аналогів.

Метою даної роботи є дослідження спектрів оптичного поглинання у видимому і близькому інфрачервоному діапазоні нових сульфідних стекол системи $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-La}_2\text{S}_3$ легованих ербієм, як перспективних матеріалів для оптоелектронної техніки.

I. Синтез матеріалів, методика експерименту

Методика синтезу стекол: для отримання стекол системи $\text{La}_2\text{S}_3\text{-Er}_2\text{S}_3\text{-Ga}_2\text{S}_3$ проводили попередній синтез зразків масою 1 - 1,5 г. Для синтезу

використовували прості речовини: Ga (99,999 мас. % основного компонента), La, Er, (99,9 мас.% основного компонента), S (99,997 мас. % основного компонента, яка додатково очищувалася перегонкою у вакуумі). Для проведення синтезу було обрано прямий високотемпературний метод, який проводили в печах шахтного типу із системою регулювання і підтримки температури з точністю ± 5 К. Спочатку здійснювали нагрівання шихти до 400 К зі швидкістю 10 К/год (витримка 48 годин), нагрівання до 720 К зі швидкістю 10 К/год (витримка 48 годин), нагрівання до максимальної температури 1370 К зі швидкістю 10 К/год (витримка 2 години), після чого зразки охолоджували до кімнатної температури зі швидкістю 20 К/год. Отримані сплави перетирали в агатовій ступці, завантажували у кварцеві контейнери з дном у вигляді сфери діаметром 1 см і відкачували до залишкового тиску $1,33 \cdot 10^{-3}$ Па. Перетерті зразки знову ступінчасто нагрівали, спочатку зі швидкістю 50 К/год до 1070 К, потім зі швидкістю 40 К/год до температури 1420 К. При максимальній температурі, при якій зразки перебували в розплавленому стані, витримка складала 3 години, після чого розплавлені зразки гартували у насичений розчин NaCl з подрібненим льодом. Отримані сплави контролювалися

рентгенофазовим (ДРОН 4-13) і мікроструктурним (мікроскоп Leica VMHT Auto) аналізами на наявність або відсутність кристалічних включень.

Спектри оптичного поглинання склоподібних сплавів досліджувались при $T = 80$ К в діапазоні 1 - 3 еВ, з допомогою монохроматора МДР-206, що обладнаний автоматичною системою синхродетектування з використанням термостата із стабілізацією і контролем температури. Приймання сигналу проводилось на основі Si фотоприймача. Зразки готувались у вигляді плоскопаралельних пластин товщиною 0,5 та 0,8 мм.

II. Результати експерименту та їх обговорення

Синтезовано стекла системи $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-La}_2\text{S}_3\text{-Er}_2\text{S}_3$, в яких компонента Ga_2S_3 є склоутворювачем, La_2S_3 – модифікатором матриці скла, а Er_2S_3 – легуючою домішкою. В склад зразків введено La_2S_3 із значеннями – 30, 35, 40 мол. %, кожен з яких містив 0, 1 або 3 мол.% Er_2S_3 . Компонентний склад кожного із зразків подано в таблиці 1.

Спектри оптичного поглинання стекол системи $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-La}_2\text{S}_3\text{-Er}_2\text{S}_3$ при температурі 80 К представлено

Таблиця 1

Компонентний склад та оптичні параметри стекол системи $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-La}_2\text{S}_3\text{-Er}_2\text{S}_3$

№	Ga_2S_3	La_2S_3	Er_2S_3	E_g еВ	ΔE меВ
	мол. %				
1	70	30	0	2,83	151
2	69	30	1	2,79	127
3	67	30	3	2,7	121
4	65	35	0	2,77	198
5	64	35	1	2,72	180
6	62	35	3	2,68	166
7	60	40	0	2,73	238
8	59	40	1	2,70	216
9	57	40	3	2,68	191

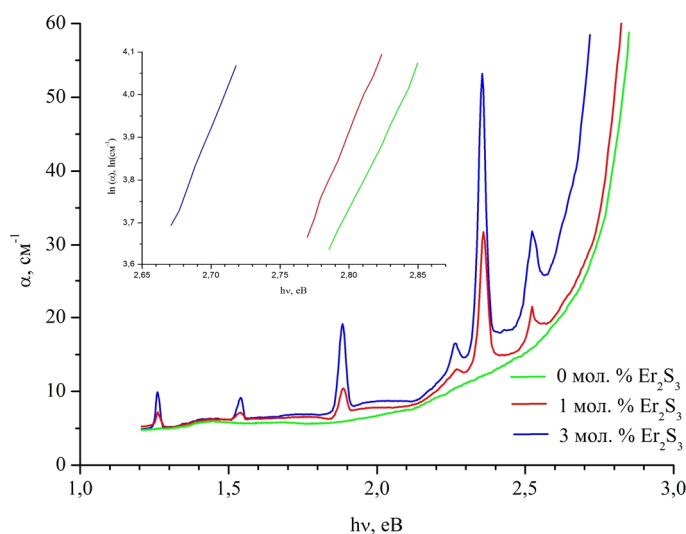


Рис. 1. Спектри оптичного поглинання стекол Ga_2S_3 – (30 мол. %) La_2S_3 – Er_2S_3 .

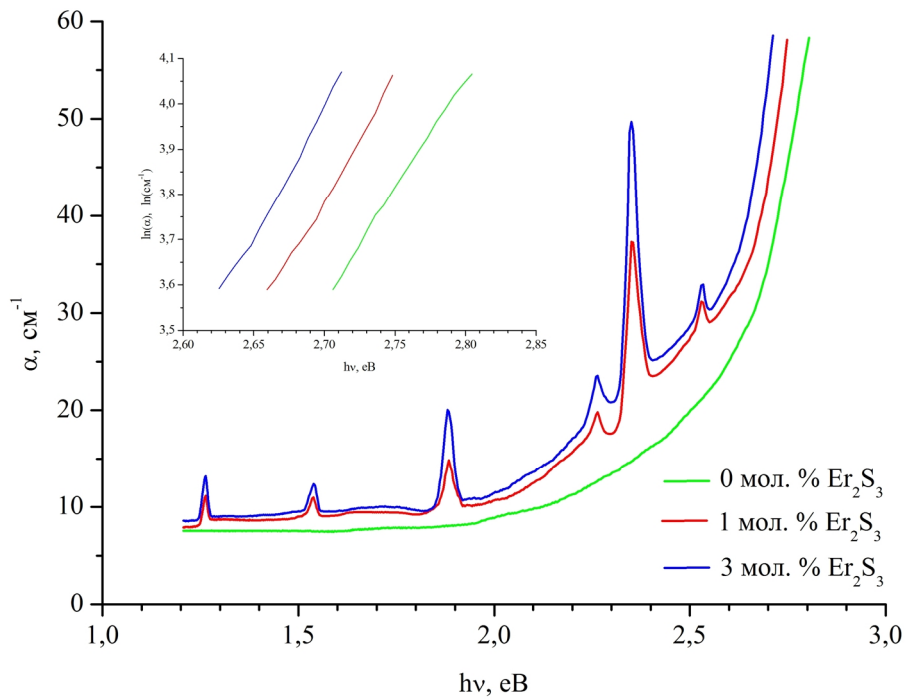


Рис. 2. Спектри оптичного поглинання стекел $\text{Ga}_2\text{S}_3 - (35 \text{ мол. \%}) \text{La}_2\text{S}_3 - \text{Er}_2\text{S}_3$

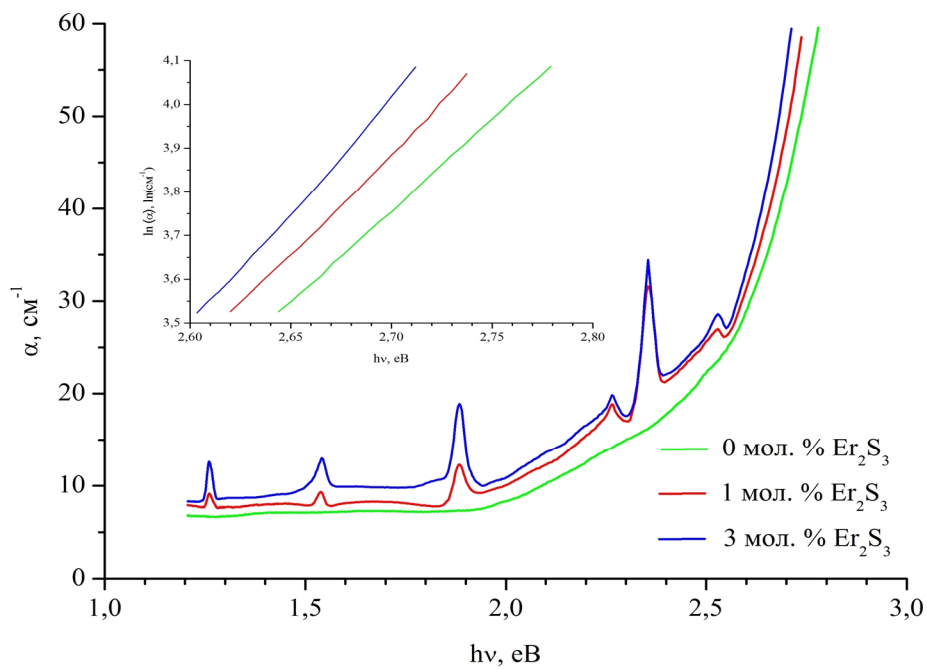


Рис. 3. Спектри оптичного поглинання стекел $\text{Ga}_2\text{S}_3 - (40 \text{ мол. \%}) \text{La}_2\text{S}_3 - \text{Er}_2\text{S}_3$

на рис. 1, 2 і 3.

На вставці зображено край оптичного поглинання в напівлогарифмічному масштабі. Лінійна залежність $\ln(\alpha) = f(h\nu)$ на вставках свідчить, що край поглинання описується відомим правилом Урбаха, що характерно для некристалічних твердих тіл [11]:

$$a(h\nu) = a_0 \exp\left(\frac{h\nu - E_g}{\Delta E}\right) \quad (1)$$

де α_0 - сталий коефіцієнт; E_g - ширина забороненої зони; $\Delta E = \frac{\Delta(h\nu)}{\Delta(\ln a)}$ - параметр, що характеризує

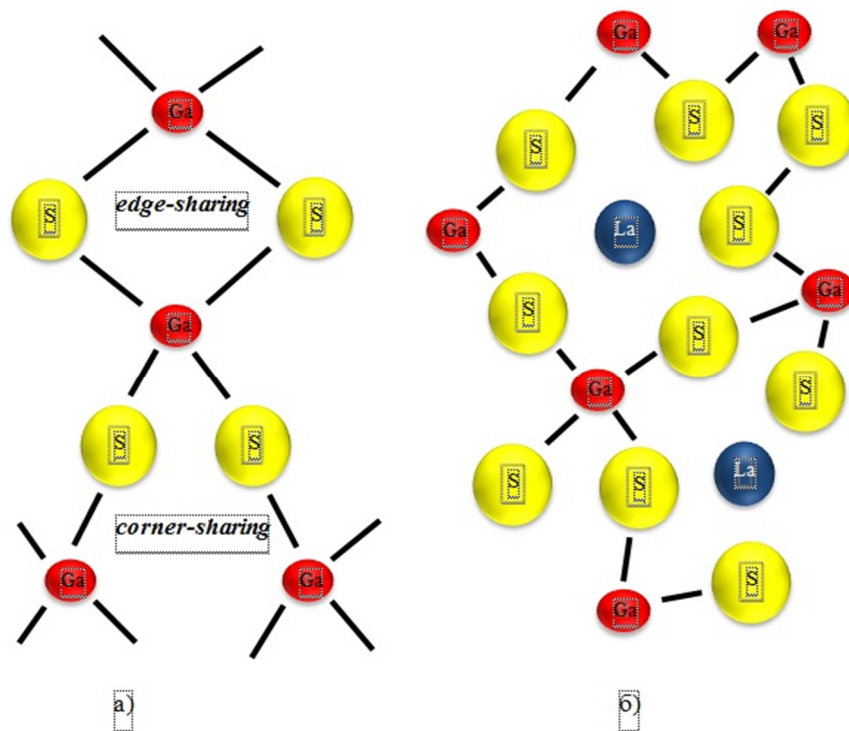


Рис. 4. Модель структури скла: а) утвореного з тетраедрів $[\text{GaS}_4]$; б) утвореного з тетраедрів $[\text{GaS}_4]$, модифікованого La.

розмиття краю поглинання.

При 50 cm^{-1} оцінено ширину забороненої зони стекел (табл. 1). Для Er-нелегованих стекел із збільшенням вмісту La_2S_3 зменшується ширина забороненої зони – від 2,83 eV (в зразку 70 мол. % Ga_2S_3 – 30 мол. % La_2S_3) до 2,73 eV (в зразку 60 мол. % Ga_2S_3 – 40 мол. % La_2S_3). Крім того, збільшення концентрації Лантану призводить до зростання розмиття краю поглинання і, відповідно, до росту непорядкованості склоутворюючої матриці. При цьому коефіцієнт поглинання зростає у всьому спектральному діапазоні, що пов'язано зі збільшенням дефектних центрів, які створюють в забороненій зоні енергетичні рівні.

В зразках, що леговані ербієм зафіксовано вузькі смуги поглинання із максимумами 2,53, 2,35, 2,27, 1,88, 1,54, 1,26 eV, що відповідають внутрішньоцентровим переходам із основного $^4I_{15/2}$ в збуджені стани $^4F_{7/2}$, $^2H_{11/2}$, $^4S_{3/2}$, $^4F_{9/2}$, $^4I_{9/2}$, $^4I_{11/2}$ в іонах Er^{3+} . Збільшення вмісту ербію не змінює розташування смуг поглинання, але призводить до зростання їх інтенсивності. При цьому спостерігається зміщення краю оптичного поглинання у напрямку менших енергій (рис. 1-3).

Відомо [1, 2], що склоутворююча сітка на основі $\text{Ga}(\text{Ge})_2\text{S}_3$ створена з тетраедрів $[\text{Ga}(\text{Ge})\text{S}_4]$, які “об’єднані через кут” (corner-sharing) або “ребро” (edge-sharing). Моделі тетраедрів зображені на рис. 4.

При додаванні La_2S_3 тетраедри “об’єднані через ребро” трансформуються, переходячи в “об’єднані через кут” тетраедри [2] на основі $[\text{GaS}_4]$ з утворенням немісткової сірки. При цьому іони La^{3+} відіграють роль зарядового компенсатора. Зауважимо, що іонний радіус La^{3+} (1,15 Å [12])

значно більший за Ga^{3+} (0,62 Å [12]), тому склоутворююча матриця деформується, внаслідок чого виникають дефекти, які обумовлюють зростання параметру ΔE та збільшення коефіцієнта поглинання в склоподібних сплавах.

В структурі скла іони Er^{3+} можуть займати ті ж позиції, що й La^{3+} . Крім того, легування Ербієм зменшує число $[\text{S}_3\text{Ga-GaS}_3]$ етаноподібних одиниць (характерних для стекел з дефіцитом халькогену) [1, 13], які трансформуються в молекулярні одиниці $[\text{GaS}_4]$. На спектрі поглинання це проявляється в зменшенні розмитості краю поглинання (зменшення ΔE , табл. 1) для стекел із фіксованим вмістом La_2S_3 .

Висновки

Досліджено спектри оптичного поглинання стекел $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{Er}_2\text{S}_3$ при температурі 80 K, в діапазоні 1,2 -2,9 eV. Встановлено, що край оптичного поглинання характеризується експоненційною залежністю. Оцінено ширину забороненої зони стекел та її залежність від компонентного складу. Додавання Er_2S_3 та La_2S_3 зменшує заборонену зону від 2,83 до 2,68 eV. Збільшення Ербію, при фіксованому вмісті інших компонентів, приводить до зменшення параметру ΔE (для 30 мол. % La_2S_3 на 30 меВ; 35 мол. % La_2S_3 – 32 меВ; 40 мол. % La_2S_3 – 47 меВ). Зміни оптичних параметрів халькогенідних стекел пов'язуємо із трансформаціями в формуванні структурних одиниць, що обумовлено введенням домішок рідкісноземельних металів.

Галян В.В. - доцент кафедри експериментальної фізики та інформаційно-вимірювальних технологій;
Кевшин А.Г. - кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри експериментальної фізики та інформаційно-вимірювальних технологій;
Іващенко І.А. - кандидат хімічних наук, доцент кафедри неорганічної та фізичної хімії;

Олексеюк І.Д. - професор, доктор хімічних наук, завідувач кафедри неорганічної та фізичної хімії;
Данилюк І.В. - кандидат хімічних наук, старший викладач кафедри екології та охорони навколишнього середовища..

- [1] V.V. Halyan, V.V. Strelchuk, V.O. Yukhymchuk, A.H. Kevshyn, G.Ye. Davydyuk, M.V. Shevchuk, S.V. Voronyuk, *Physica B*. 411, 35 (2013).
- [2] Jong Heo, Joong Min Yoon, Sun-Youn Ryou, *J. Non-Cryst. Sol.* 238 (1-2), 115 (1998).
- [3] V.V. Halyan, M.V. Shevchuk, G.Ye. Davydyuk, S.V. Voronyuk, A. H. Kevshyn, V.V. Bulatetsky, *Sem. phys, quantelect. and optoelect.* 12 (2), 138 (2009).
- [4] А.Г. Кевшин В.В. Галян, Г.Е. Давидюк, О.В. Парасюк, И.И. Мазурец, *Физ. и хим. Стекла.* 36 (1), 37 (2010).
- [5] J. Sanghera, D. Gibson, *Chalcogenide Glasses* 113 (2014).
- [6] A.M. Loireau-Lozac'h, M. Guittard, J. Flahaut, *Mater. Res. Bull.* 11 (12), 1489 (1976).
- [7] A.M. Loireau Lozac'h, M. Guittard, J. Flahaut, *Mater. Res. Bull.* 12 (9), 881 (1977).
- [8] M. Julien-Pouzol, S. Jaulmes et C. Dagrone, *Acta Cryst.* 38, 1566 (1982).
- [9] I. Abdulhalim, C. N. Pannell, R. S. Deol, D. W. Hewak, G. Wylangowski, D. N. Payne, *J. Non-Cryst. Sol.* 164-166 (2), 1251 (1993).
- [10] J. Wang, D. Hewak, W.S. Brocklesby, D.N. Payne, 10th International Non-oxide Glass Conference (United States, 1996), p. 8.
- [11] F. Urbach, *Phys. Rev.* 92 (5), 1324 (1953).
- [12] У Пирсон, *Кристаллохимия и физика металлов и сплавов* (Мир, Москва, 1977).
- [13] X.F. Wang, S.X. Gu, J.G. Yu, X.J. Zhao, H.Z. Tao, *Solid State Commun.* 130 (7), 459 (2004).

V.V. Halyan¹, A.H. Kevshyn¹, I.A. Ivashchenko², I.D. Olekseuk²,
I.V. Danyliuk³, G.P. Shavarova¹

Optical Absorption of Chalcogenide Glass Ga₂S₃-La₂S₃ Doped with Erbium

1Department of Experimental physics and technologies information measuring of Lesya Ukrainka Eastern European, 13 prospect Voli, 43009 Lutsk, Ukraine, e-mail: halyanv@ukr.net

2Department of Inorganic and Physical Chemistry of Lesya Ukrainka Eastern European, 13 prospect Voli, 43009 Lutsk, Ukraine, e-mail: inna.ivashchenko05@gmail.com

3Department of Ecology and Environmental Protection of Lesya Ukrainka Eastern European, 13 prospect Voli, 43009 Lutsk, Ukraine, e-mail: prominchik@gmail.com

The glasses of the La₂S₃-Er₂S₃-Ga₂S₃ system were synthesized from the melted samples which were quenched in to the cold 25-% solution of NaCl. Their optical absorption spectra were studied in the range of 1.2-2.9 eV at 80 K. For doped erbium glasses, there are narrow absorption bands with maxima at 2.53, 2.35, 2.27, 1.88, 1.54, 1.26 eV. With increasing of the content of La₂S₃ (30-40 mol. %) the bandgap width decreases (E_g = 2.83 - 2.73 eV) and the Urbach parameter increases (ΔE = 151-238 meV). These changes are determined by the structural disorder in the glasses.

Keywords: glassy alloys, optical absorption, Urbach's rule.

В.Ф. Зінченко, І.Р. Магунов, Г.В. Нечипоренко, І.В. Стоянова, Л.В. Садковська

Спектроскопічне дослідження взаємодії у системах $\text{Ge-In}_2\text{O}_3\text{-M}_x\text{O}_y$ (M-Sn(IV), La, Sm, Eu)

Фізико-хімічний інститут ім. О.В. Богатського НАН України, 86 Люстдорфська дорога, м. Одеса,
65080, Україна, vfinchenko@ukr.net

Методами спектроскопії пропускання у діапазоні 1200 - 200 cm^{-1} та спектроскопії дифузного відбиття у діапазоні 200-2500 нм досліджено характер взаємодії у системах $\text{Ge-In}_2\text{O}_3$, $\text{Ge-In}_2\text{SnO}_5$, Ge-LnInO_3 (Ln – La, Sm, Eu). Встановлено суттєву зміну у спектральних характеристиках систем з появою нових смуг та зникненням попередніх при прожарюванні композитів складу германій – оксид металу, що підтверджує факт окисно-відновної взаємодії між компонентами з утворенням летких продуктів, переважно In_2O та GeO . Термодинамічні розрахунки задовільно збігаються з експериментально встановленими значеннями умовних температур випаровування. Системи є перспективними для одержання тонкоплівкових покриттів інтерференційної оптики ІЧ діапазону спектра.

Ключові слова: системи Германій – оксид металу, спектральні характеристики, взаємодія, термічне випаровування.

Стаття постуила до редакції 30.06.2017; прийнята до друку 05.09.2017.

Вступ

Системи складу Германій – халькогенід (оксид) металу останнім часом досліджуються в якості перспективних матеріалів для інтерференційної оптики ІЧ діапазону спектра [1-3]. Справа у тім, що багато з них виявляють властивості т.зв. CVD ("Chemical Vapor Deposition") – композитів, тобто є схильними до взаємодії у твердому стані з утворенням летких продуктів у вакуумі з наступною конденсацією на підкладці та утворенням наноструктурованого покриття. Детально CVD-механізм випаровування та конденсації таких систем розглянуто раніше [4]. Серед компонентів CVD-композитів, зокрема, оксидів металів було запропоновано GeO_2 , SnO_2 , ZnO [3, 5]. Одним з найперспективніших також видаються оксид Індію та сполуки на його основі через здатність до відновлення з утворенням летких оксидів In_2O та, ймовірно, InO [6].

Слід зазначити, що у багатьох випадках при взаємодії у CVD-композитах утворюються рентгеноаморфні продукти, які важко ідентифікувати стандартними методами, наприклад, рентгенівським фазовим аналізом (РФА). До таких, зокрема, відноситься й оксид Германію складу GeO , у якому Германій перебуває у формальному ступені

окиснення +2. Проте, насправді, він у твердому стані є метастабільним і, як правило, диспропорціонує на рентгеноаморфний германій й склоподібну матрицю GeO_2 . Тому доцільно такого роду об'єкти досліджувати спектроскопічними методами, зокрема, методами ІЧ спектроскопії пропускання та (або) спектроскопії дифузного відбиття. Слід зазначити, що вихідні сполуки, а саме, індати лантанідів раніше [7] досліджено саме спектроскопічними методами. У рентгеноаморфних системах зазвичай спостерігається уширення й певний зсув (як правило, батохромний) смуг поглинання у ІЧ діапазоні. Крім того, в окремих випадках за сприятливого збігу розмірів часток та оптичних параметрів речовини композиту та матриці (KBr та CsI) виявляються осциляції на спектральних кривих поки що незрозумілої природи.

I. Методики синтезу та експериментального дослідження

Оксид Індію (III), In_2O_3 – це сполука світло-жовтого кольору, кристалізується у кубічній структурі. Сполуку In_2SnO_5 одержували спільним осадженням амоніаком з розчину нітратів $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ та $\text{Sn}(\text{NO}_3)_4$ з наступним прожарюванням при 600 - 700°C [8]; структуру сполуки не вивчено. Індати

лантанідів складу LnInO_3 (Ln - La, Sm, Eu) одержували спільним осадженням амоніаком з розчину нітратів, $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ та $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ з наступним прожарюванням одержаних гідроксидів при 1200°C . Всі сполуки кристалізуються у структурі ромбічного перовськіту ($D_{2h}^{16}-Pbnm$). Параметри комірок закономірно зменшуються від LaInO_3 ($a = 0,5772$ нм) до EuInO_3 ($a = 0,5567$ нм) [9] через зменшення йонних радіусів Ln^{3+} (т.зв. лантанідне стиснення).

CVD-композиції на основі систем Германію та зазначених оксидів готували шляхом спікання тонко розмелених порошків германію та відповідного оксиду у наступних співвідношеннях: $\text{Ge}:\text{In}_2\text{O}_3 = 2:1$; $\text{Ge}:\text{In}_2\text{SnO}_5 = 3:1$; $\text{Ge} - \text{LnInO}_3$ (Ln - La, Sm, Eu) = 1:1 при температурі, за якої процес вилітання летких компонентів щойно розпочався; термін витримки становив ~ 1 год. Прожарювання проводили у середовищі додатково очищеного аргону, причому зразок вміщувався у трубу з кварцового скла в одному й тому ж місці, яку, в свою чергу, поміщали у горизонтальну піч RHTC80-450 (виробництво фірми Nabetherm, Германия) з регульованим нагріванням.

ІЧ спектри пропускання зразків, запресованих у матрицю попередньо зневодненого нагріванням при 180°C CsI кваліфікації *ос.ч.* (виробництво Інституту монокристалів НАН України, м. Харків) у масовому співвідношенні зразок : матриця, рівному 1:20, записували у діапазоні хвильових чисел ($\tilde{\nu}$) $1200 - 200$ cm^{-1} . Запис спектрів проводили на спектрофотометрі з Фур'є – перетворенням Frontier (Perkin-Elmer, США).

Спектри дифузного відбиття (ДВ) у діапазоні довжин хвиль $200 - 2500$ нм записували в координатах $F(R) = f(\lambda)$, де $F(R)$ – функція Кубелки-Мунка, що описується рівнянням:

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} = \frac{k}{s}, \quad (1)$$

де R – відносне відбиття зразка, k - коефіцієнт поглинання, s - коефіцієнт розсіювання, на

спектрофотометрі Lambda 9 (Perkin Elmer, США) зі спеціальною приставкою у кюветах з товщиною шару досліджуваного порошкоподібного матеріалу 3 мм відносно зразка порівняння (MgO) в інтервалі довжин хвиль (λ) $200 - 2200$ нм. Усі матеріали розтирали в агатовій ступці безпосередньо перед записом спектрів ДВ.

Термодинамічну оцінку процесів випаровування летких компонентів, що утворюються при прожарюванні, проводили за допомогою рівняння:

$$G_T^0 = \Delta H_T^0 - T_{\text{ум.}} \Delta S_T = 0, \quad (2)$$

де $T_{\text{ум.}}$ – умовна температура.

Значення ΔH_T^0 та ΔS_T , у свою чергу, розраховували за рівнянням:

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_0^T \Delta C_p^0 dT, \quad (3)$$

$$\Delta S_T = \Delta S_{298}^0 + \int_0^T \frac{\Delta C_p^0(T)}{T} dT - R \ln \prod_{i=1}^n P_i^{\nu_i}, \quad (4)$$

де ΔH_T^0 , ΔS_T , ΔG_T – відповідно, ентальпія, ентропія та вільна енергія Гіббса процесу випаровування, ΔC_p^0 – алгебраїчна сума теплоємностей продуктів (газуватих) та вихідних компонентів (твердих) CVD-комpositу, P_i – парціальні тиски газуватих продуктів випаровування при умові, що $\sum_{i=1}^n P_i \approx 10^{-5}$.

Експериментальне значення $T_{\text{ум.}}$ визначали як середнє арифметичне значення між температурою, за якої почалася явна конденсація нальоту на холодних стінках реактора, та нижчою на 10°C температурою, за якою проводилося спікання.

II. Результати та їх обговорення

Система Ge-In₂O₃.

Смуга поглинання в ІЧ діапазоні In_2O_3 займає інтервал хвильових чисел $200 - 550$ cm^{-1} (рис. 1, а, табл. 1). Після взаємодії між германієм та In_2O_3 при температурі $740 - 750^\circ\text{C}$ зазначена смуга майже

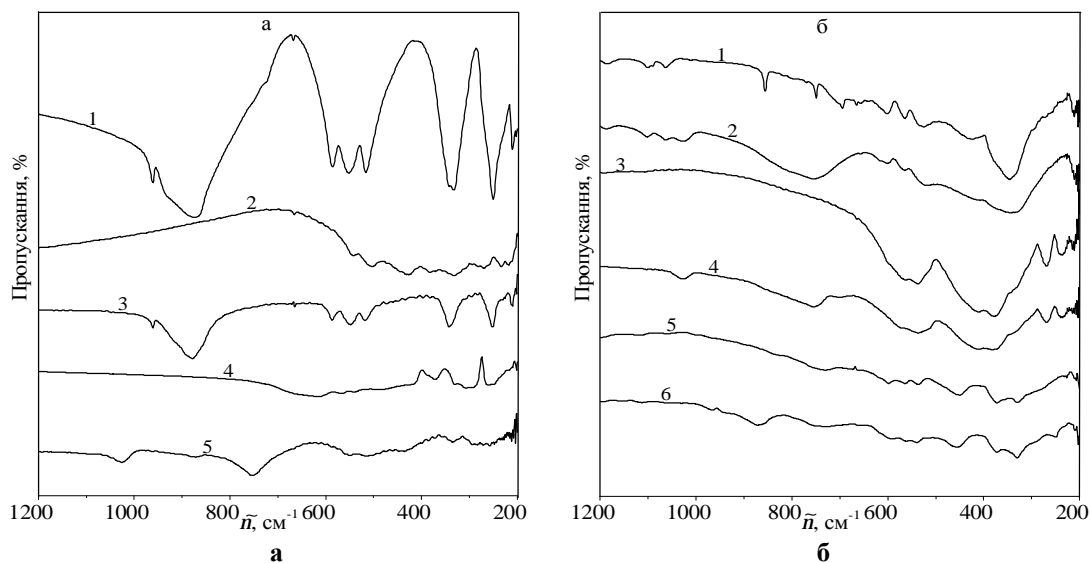


Рис. 1. ІЧ спектри пропускання систем Германій-оксид металу у середньому й далекому ІЧ діапазонах спектру: **а:** 1 – GeO_2 , 2 – In_2O_3 , 3 – $\text{Ge-In}_2\text{O}_3$, 4 – In_2SnO_5 , 5 – $\text{Ge-In}_2\text{SnO}_5$; **б:** 1 – LaInO_3 , 2 – Ge-LaInO_3 , 3 – SmInO_3 , 4 – Ge-SmInO_3 , 5 – EuInO_3 , 6 – Ge-EuInO_3 .

Таблиця 1

Положення смуг поглинання у ІЧ спектрах систем Германій – оксид

Оксид, система	$\tilde{\nu}$, cm^{-1}															
In ₂ O ₃							666.6		540.1	502.9	427.3	383.0	332.7	270.3	234.5	219.3
Ge-In ₂ O ₃		960.3	878.1				664.9	586.9	548.7	518.2	512.4		343.5		251.6	210.2
GeO ₂		961.3	875.1				668.0	586.2	552.1	516.8			333.5		251.1	210.8
In ₂ SnO ₅							614.5	566.0	539.1		485.9	371.4	329.8	307.0	261.7	
Ge-In ₂ SnO ₅	1025.1	961.5	873.8	754.4					549.2	512.4	440.8	434.8	334.9			214.9
LaInO ₃	1063.3		855.0	749.5	694.8	655.1	601.6	564.1	524.1			422.7	346.8			
Ge-LaInO ₃	1026.5		859.2	755.3			600.9	564.2		518.9	413.7	343.1	335.1			207.1
SmInO ₃							573.8	564.2	537.8		410.0	378.9	335.5	267.5	238.9	207.1
Ge-SmInO ₃	1026.3			755.5	699.7		573.2		536.0		410.9	383.0	341.5	267.3	238.9	227.1
EuInO ₃				730.8	675.6		597.3	536.4	539.6		450.9	368.6			230.1	207.2
Ge-EuInO ₃		961.5	871.9	726.8		657.5	597.3	564.2	539.6		455.5	368.6			227.1	210.2

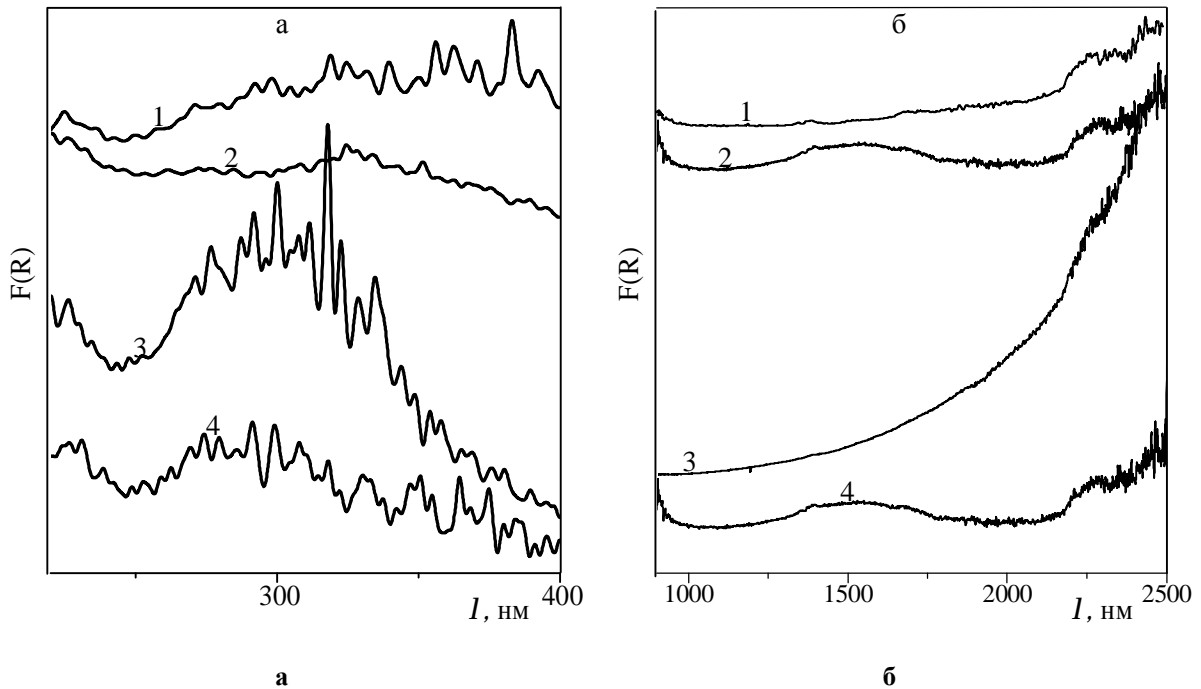


Рис. 2. Спектри дифузного відбиття систем Германій-оксид металу в УФ (а) та ближньому ІЧ (б) діапазонах спектру: 1 – In_2O_3 , 2 – $\text{Ge-In}_2\text{O}_3$, 3 – In_2SnO_5 , 4 – $\text{Ge-In}_2\text{SnO}_5$.

цілковито зникає і замінюється на спектр, дуже схожий на такий для GeO_2 гексагональної модифікації (рис. 1, криві 1, 3) з характерними смугами при $\tilde{\nu} \sim 880 \text{ cm}^{-1}$ (валентні коливання зв'язків Ge-O), а також при $450 - 550 \text{ cm}^{-1}$ (деформаційні коливання зв'язків Ge-O). Очевидно, це є результатом взаємодії за схемою:



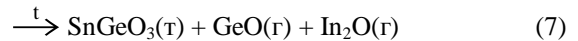
Також може відбуватися додатковий процес за іншим рівнянням:



Підтвердженням можливості останньої схеми є поява у ІЧ спектрі продуктів реакції характерних для GeO осциляцій у діапазоні $200 - 600 \text{ cm}^{-1}$. До речі, схема (5) є ближчою до типового CVD - процесу. На користь перебігу реакцій свідчать спектри дифузного відбиття (рис. 2, а). Дійсно, замість спектра In_2O_3 з "хвостом" у синій області ($450 - 500 \text{ nm}$), у видимому й ближньому ІЧ діапазонах $F(R)$ продуктів з'являється слабо структурована смуга суцільного поглинання.

Система Ge-In₂SnO₅

ІЧ спектр пропускання In_2SnO_5 являє собою широку, суцільну область зі смугами поглинання, що поєднують у собі спектральні характеристики In_2O_3 та SnO_2 (рис. 1, а). Проте, після прожарювання суміші компонентів (температура є дещо нижчою, ніж у попередній системі, а саме, $720 - 730 \text{ }^\circ\text{C}$) спектр суттєво змінюється: з'являються нові смуги, зокрема, з максимумами при 1025 та 754 cm^{-1} , які не належать жодній модифікації GeO_2 . Їх розташування є більш властивим для германатів (скоріш за усе, метагерманатів). Тому можна записати схему процесу у наступному вигляді:



Про наявність GeO у продуктах реакції свідчать характерні осциляції на ІЧ спектрі у діапазоні $200 - 600 \text{ cm}^{-1}$. Таким чином, у даній реакції, ймовірно має місце окиснення Ge до Ge(IV) та Ge(II) й відновлення In(III) до In(I) та Sn(IV) до Sn(II). За стехіометрією та фазовим станом продуктів взаємодії зазначена система частково відповідає вимогам, що ставляться до CVD - композитів.

Спектр дифузного відбиття системи відображує багатокомпонентний склад і розмаїття валентних станів продуктів взаємодії і є малоінформативним (рис. 2, а).

Системи Ge-LnInO₃ (Ln – La, Sm, Eu).

Система Ge-LaInO₃

В ІЧ спектрах пропускання вихідної сполуки, LaInO_3 проявляються смуги поглинання в області $750 - 1060 \text{ cm}^{-1}$, зобов'язані своєю появою валентним коливанням зв'язків Si-O та деформаційним коливанням зв'язків C-O у CO_3^{2-} - групах, що є домішковими до основної фази. Смуги у діапазоні $520 - 695 \text{ cm}^{-1}$, скоріш за усе, відображають валентні коливання зв'язків In-O, у той час, як смуги при 347 та 423 cm^{-1} – валентні коливання зв'язків La-O. Взаємодія з Германієм не вносить суттєвих змін у загальну спектральну картину, лише виникають характерні смуги при 755 та 1026 cm^{-1} , що проявляються й у системі Ge-SmInO_3 (рис. 1, б, табл. 1). Спектр ДВ системи є маловиразним в усьому діапазоні; виняток, як й для решти систем, становить УФ діапазон, у якому виявляються інтенсивні смуги поглинання завдяки електронним переходам $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{In}^{3+}$ та $\text{In}^+ \rightarrow \text{In}^{3+}$ (рис. 3).

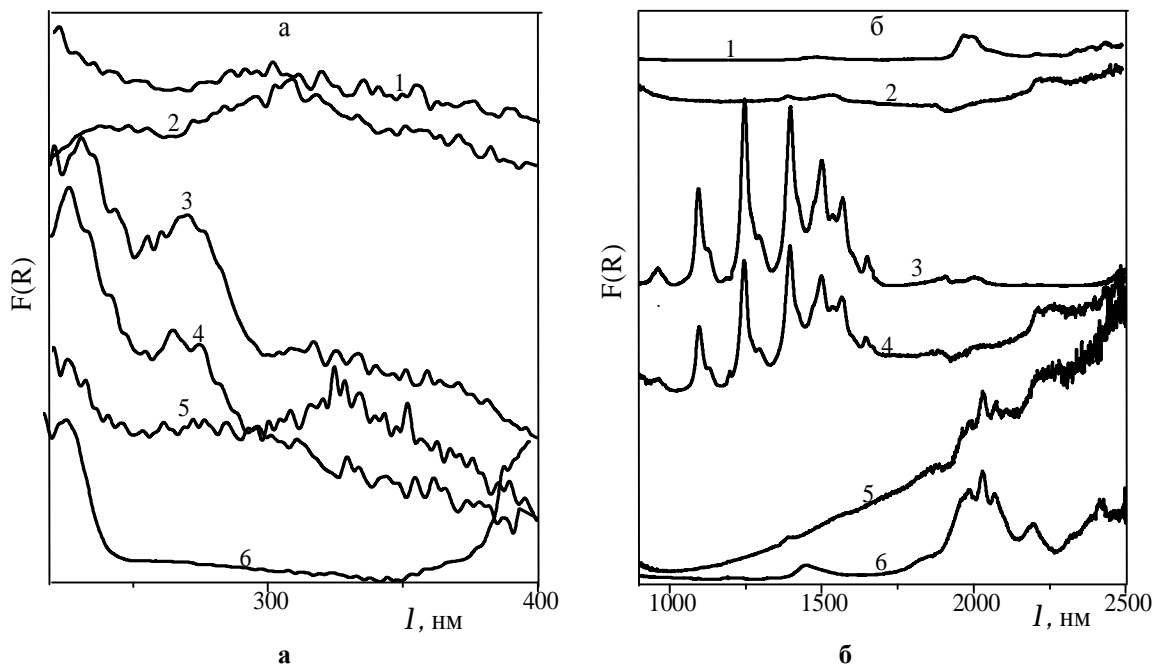


Рис. 3. Спектри дифузного відбиття систем Германій-індат лантаніду в УФ (а) та ближньому ІЧ (б) діапазонах спектру: 1 – LaInO₃, 2 – Ge-LaInO₃, 3 – SmInO₃, 4 – Ge-SmInO₃, 5 – EuInO₃, 6 – Ge-EuInO₃

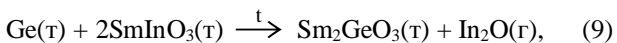
У даній системі, очевидно, відбуваються частково окисно-відновні процеси за схемою:



із збереженням значної частини вихідних компонентів.

Система Ge-SmInO₃

ІЧ спектр вихідної сполуки, SmInO₃, на відміну від LaInO₃, не мстить смуг, що відповідають домішковим фазам, в області 600-1060 см⁻¹ (рис. 1, б). Натомість смуги, зумовлені валентними коливаннями зв'язків In–O (410 – 574 см⁻¹) та Sm–O (239 – 379 см⁻¹), зберігаються й після взаємодії між Ge та SmInO₃. В останньому має місце виникнення нових смуг поглинання при 755 та 1026 см⁻¹, очевидно, через утворення ортогерманату складу Sm₂GeO₅ за схемою, аналогічною попередній:

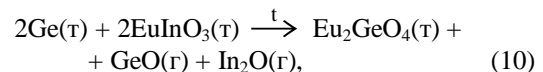


Досить виразними є спектри ДВ (рис. 3) даної системи у видимому й, особливо, ближньому ІЧ діапазонах спектру. На них чітко виявляються смуги поглинання при довжинах хвиль 450 нм та 900 – 1700 нм, що своєю появою зобов'язані внутрішньоцентровим 4f–4f переходам у йонах Sm³⁺. Спостерігається суттєве (~ у 1,5 рази) зниження інтенсивності зазначених смуг, ймовірно, через розведення вихідної сполуки германієм при суттєвому зростанні фонового поглинання. Слід зазначити факт виникнення додаткових смуг при 850 та 2200 – 2300 нм, можливо, за рахунок появи незначної кількості Sm²⁺ [10] (рис. 3, б).

Система Ge-EuInO₃

Характерною особливістю ІЧ спектрів зразків даної системи, крім наявності смуг поглинання за

рахунок валентних коливань зв'язків In–O (450 – 675 см⁻¹) та Eu–O (369 см⁻¹), є смуги поглинання завдяки деформаційним коливанням С–О (групи CO₃²⁻) при 727 – 731 см⁻¹, які не зникають й після термообробки (рис. 1, б). У той же час, певною несподіванкою виглядає поява двох смуг при 962 та 872 см⁻¹, характерних для GeO₂ (гекс.), після взаємодії між Ge та EuInO₃. Додаткову інформацію надають спектри ДВ зразків системи (рис. 3). Особливо виразними виглядають зміни, що відбуваються після взаємодії з Германієм, в УФ діапазоні спектру: замість характерної для індатів лантанідів достатньо розмитої смуги виникають дві добре розділені смуги поглинання при довжинах хвиль 210 – 250 нм та 350 – 450 нм (з максимумом поблизу 400 нм). Така картина є характерною для оксидних сполук Eu(II), зокрема, Eu₂SiO₄ [9]. Вона обумовлена 4f–5d електронними переходами у йонах Eu²⁺ в оксидній матриці. Суттєві зміни спостерігаються й у ближньому ІЧ діапазоні спектра. Те, що суттєво зростає загальний фон поглинання, не є дивним через наявність германію. У той же час значно (~ у 2 - 2,5 рази) знижується інтенсивність смуг, що завдячує внутрішньоцентровим 4f–4f електронним переходам у йонах Eu³⁺ в області 2100 - 2400 нм. Крім власне розведення за рахунок добавки германію, важливу роль у даному випадку, очевидно, відіграє процес відновлення йонів Eu³⁺ до Eu²⁺ за можливою схемою:



За аналогією до Eu₂SiO₄, що має гексагональну структуру, можна вважати певну структурну

Таблиця 2

Термодинаміка процесів у системах Германій – оксид металу

Система	Рівняння реакції	$T_{ум.}$ (пооява нальоту), °C	ΔH_{298}° , кДж/моль	ΔS_{298}° , Дж/моль К	$T_{розр.}$, °C
Ge-In ₂ O ₃ (2:1)	$Ge(T) + In_2O_3(T) \xrightarrow{t} In_2O(T) + GeO_2(T)$	745	316	308	753
Ge-In ₂ SnO ₅ (3:1)	$2Ge(T) + In_2SnO_5(T) \xrightarrow{t} In_2O(T) + GeO(T) + SnGeO_3(T)$	725	365	366	724
Ge-LaInO ₃ (1:1)	$Ge(T) + 2LaInO_3(T) \xrightarrow{t} In_2O(T) + La_2GeO_5(T)$	715	291	309	710
Ge-SmInO ₃ (1:1)	$Ge(T) + 2SmInO_3(T) \xrightarrow{t} In_2O(T) + Sm_2GeO_5(T)$	765	322	309	769
Ge-EuInO ₃ (1:1)	$2Ge(T) + 2EuInO_3(T) \xrightarrow{t} Eu_2GeO_4(T) + In_2O(T) + GeO(T)$	705	357	362	713

подібність Eu₂GeO₄ до GeO₂ (гекс.) й за ІЧ спектром. Таким чином, взаємодія у системі Ge-EuInO₃ має суттєво відрізнитися від такої у аналогічних системах з індатами лантанідів.

Температури вилітання ($T_{ум.}$), визначені експериментально (за конденсацією пари чорнобурого кольору на прохолодних ділянках реактора), лежать у межах 700-770°C. При цьому найвищим є значення температури у випадку системи Ge-SmInO₃, а найнижчим – для системи Ge-EuInO₃. Цей факт видається досить дивним, оскільки Sm і Eu є сусідніми елементами у лантанідному ряді. Суть полягає у різній здатності сполук лантанідів у ступені окиснення +3 до відновлення. Так, Eu(III) здатен достатньо легко відновлюватися до Eu(II). Натомість для відновлення Sm(III) потрібен достатньо потужний відновник. У свою чергу, елементний германій окиснюється, як правило, за цих умов до Ge(IV), у той час, як In(III) завжди відновлюється до In(I).

За здатністю до утворення складних оксидів металів та Ge(IV) можна записати ряд [11]: Eu(II) > La(III) > Sm(III) > Sn(II). Оскільки у випадку системи Ge-EuInO₃ (як, до речі, й для системи Ge-In₂SnO₅) до того ж має утворюватися дві легкі сполуки (GeO та In₂O), то дана система, очевидно, матиме переваги щодо легкості компонентів. Дійсно, $T_{ум.}$ для неї є найнижчою серед усіх систем даного типу (табл. 2). Дещо нижчий за легкість і вищий за $T_{ум.}$ щабель посідає система Ge-LaInO₃. Термодинамічні розрахунки дають значення температур, вельми близькі до експериментальних величин.

Висновки

1. Проведено дослідження систем Ge – оксид металу на предмет виявлення перспективних CVD - композитів для нанесення покриттів інтерференційної оптики ІЧ діапазону спектру.

2. Спектроскопічними методами (ІЧ спектроскопія пропускання та електронна спектроскопія дифузного відбиття) встановлено характер взаємодії у системах Ge-(In₂O₃, -In₂SnO₅, -LnInO₃ (Ln – La, Sm, Eu), що полягає у окисно-відновних реакціях між компонентами систем та наступній взаємодії між продуктами з утворенням нових складних оксидів та легких сполук.

3. Оцінка легкості утворених сполук (In₂O та GeO) та зсуву рівноваги за умовною температурою вказує на перспективність системи Ge – EuInO₃ для застосування в якості матеріалу для ІЧ оптики.

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

Магунов І.Р. – кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник відділу хімії функціональних неорганічних матеріалів;

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

Стоянова І.В. - кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник відділу аналітичної хімії та фізико-хімії координаційних сполук;

Садковська Л.В. – провідний інженер відділу хімії функціональних неорганічних матеріалів.

- [1] В.Ф. Зінченко, Г.І. Кочерба, І.Р. Магунов, О.В. Мозкова, В.П. Соболев, Н.М. Белявіна, Фізика і хімія твердого тіла 12(2), 433(2011).
- [2] В.Ф. Зінченко, В.Е. Чигринов, О.В. Мозкова, І.Р. Магунов, Є.В. Тімухін, Л.В. Садковська, Фізика і хімія твердого тіла 13(3), 785(2012).
- [3] V.F. Zinchenko, V.E. Chygrynov, O.V. Mozkova, I.R. Magunov, I.P. Kovalevska, Physics and Chemistry of Solid State 15(3), 579(2014).
- [4] В.Ф. Зінченко, В.Е. Чигринов, Є.В. Тімухін, Фізика і хімія твердого тіла 16(2), 307(2015).
- [5] В.Ф. Зінченко, В.Е. Чигринов, О.В. Мозкова, І.Р. Магунов, Л.В. Садковська, Український хімічний журнал 79(9), 91(2013).
- [6] П.И. Федоров, М.В. Мохосоев., Ф.П. Алексеев, Химия галлия, индия и таллия (Новосибирск, Наука, 1977).
- [7] Н.В. Поротников, О.И. Кондратов, К.И. Петров, О.В. Сидорова, Журнал неорганической химии 25(12), 3224(1980).
- [8] М.Б. Варфоломеев, А.С. Миронова, Ф.Х. Чибирова, В.Е. Плющев, Известия АН СССР, Неорганические материалы 11(12), 2242(1975).
- [9] К.И. Портной, Н.И. Тимофеева, Кислородные соединения редкоземельных элементов. Справочное издание (Металлургия, Москва, 1986).
- [10] Д.Т. Свиридов, Р.К. Свиридова, Ю.Ф. Смирнов, Оптические спектры ионов переходных металлов в кристаллах (Наука, Москва, 1976).
- [11] В.Ф. Зінченко, В.В. Менчук, В.П. Антонович, Е.В. Тімухін, Кислотно-основные свойства неорганических соединений (Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова, Одесса, 2016).

V.F. Zinchenko, I.R. Magunov, G.V. Nechyporenko, I.V. Stoyanova, L.V. Sadkovska

Spectroscopic research of interaction in the systems Ge-In₂O₃-M_xO_y (M-Sn(IV), La, Sm, Eu)

A.V. Bogatsky Physico-Chemical Institute of NAS of Ukraine, 86 Lustdorfska Doroga Str., 65080, Odesa, Ukraine, e-mail: vfzinchenko@ukr.net

Methods of IR transarency spectroscopy in a range of 1200-200 cm⁻¹ and diffuse reflectance spectroscopy in a range of 200-2500 nanometers investigated character of interaction in the systems Ge-In₂O₃, Ge-In₂SnO₅, Ge-InInO₃ (Ln - La, Sm, Eu). These methods are most used ones in a case of CVD (Chemical Vapor Deposition) composite and coatings obtained from them and which have predominantly x-ray amorphous nature. Essential change in spectral characteristics of systems with the appearance of new bands and disappearance of previous ones is established at annealing of composites Germany - metal oxide composition which confirms the fact of oxidation-reduction interaction between components with formation of volatile products, mainly In₂O and GeO. Besides, in the system Ge-In₂O₃ formation of Eu(II) compound, presumably, Eu₂GeO₄ is revealed. The last exhibits itself due to two narrow bands in an UV-visible (220 and 400 nm) intervals of spectrum characteristic for complex oxide Eu(II) compounds. Residual amounts of Eu(III) reveals due to slightly expressed bands in a near IR interval (1900-2400 nm) of a spectrum, their intensity being significantly decreased after thermal annealing. Experimentally observed and thermodynamically calculated values of T_c, where T_c is conditional temperature of the obvious beginning of evaporation of the samples, well coincide one with another (700-750°C). Systems are perspective for obtaining thin-film coatings for interference optics of an IR range of a spectrum.

Keywords: the system Germany - metal oxide, spectral characteristics, interaction, thermal evaporation.

Л.Р. Бабчук

Харчовий керамічний посуд як джерело кадмієвої інтоксикації людського організму

ДВНЗ «Івано-Франківський національний медичний університет», вул. Галицька, 2, м. Івано-Франківськ, 76000, Україна, e-mail: telure@ukr.net

Важкий метал кадмій віднесений Всесвітньою організацією охорони здоров'я до найбільш небезпечних речовин для здоров'я людини. Одним з основних шляхів надходження кадмію в людський організм є потрапляння через кишково-шлунковий тракт під час прийому їжі.

Метою роботи є дослідження харчового керамічного посуду як об'єкта, що може стати джерелом надходження кадмію в людський організм. Під час досліджень розглянуто різні види харчових керамічних виробів, що можуть містити пігменти на основі сполук кадмію.

В результаті проведених досліджень визначено елементи харчового керамічного посуду, які можуть бути джерелом надходження в організм людини токсичного металу кадмію. Встановлено, що кадмій сульфід може бути складовою частиною підполивної чи надполивної керамічної фарби, поливи, керамічної маси та люстру.

Виявлено, що найінтенсивніше вивільнення кадмію з поверхні керамічного виробу відбувається з надполивної фарби та керамічної маси, що й несе найбільшу небезпеку щодо забруднення цим важким металом людського організму. Процес отруєння людського організму сполуками кадмію може тривати роками, кадмій має властивість накопичуватися в організмі протягом тривалого часу. Тому використання зовні красивого, але шкідливого по хімічному складу, кольорового керамічного посуду небезпечно для здоров'я людини.

Ключові слова: керамічний посуд, важкий метал кадмій, кадмій сульфід, керамічні фарби, полива, люстр.

Стаття поступила до редакції 07.05.2017; прийнята до друку 05.09.2017.

Вступ

Несприятлива екологічна ситуація в останні десятиліття є причиною значного токсично-хімічного навантаження на біосферу, що призводить до виникнення нових форм патології людини.

Особливе місце серед токсикантів посідають важкі метали. Найбільш небезпечними серед яких є свинець та кадмій. Харчовий керамічний посуд може стати джерелом надходження кадмію в людський організм.

Важкий метал кадмій віднесений Всесвітньою організацією охорони здоров'я до речовин найбільш небезпечних для здоров'я людини [1].

Кадмій знижує активність ряду ферментів, уражає печінку, нирки, підшлункову залозу та акумулюється в цих органах. Органами-мішенями при інтоксикації кадмієм є нирки, кістковий мозок, печінка, частково селезінка та інші органи. При хронічній інтоксикації кадмієм відбувається

ураження нирок (некроз епітеліальних клітин, уповільнення фільтрації у ниркових каналах, зниження реабсорбції, наявність кадмію у сечі, підвищена екскреція з сечею бета-2-мікроглобуліну, білково-зв'язаного ретинолу). У ряді випадків вплив кадмію проявляється суттєвим збільшенням кількості хворих із протеїнурією. Порушення процесів реабсорбції призводить до ураження кісткової системи (підвищена ламкість кісток, множинні переломи кінцівок).

За середнім вмістом в організмі людини кадмій зараховують до мікроелементів. Цей хімічний елемент практично відсутній в організмі новонароджених, а з віком акумулюється людським тілом та може перевищувати допустиму норму. Дослідження, що проводилися останніми роками, виявили непоодинокі факти наявності в організмі дітей перевищення біологічно допустимих рівнів ряду токсичних металів, серед яких значне місце займає накопичення кадмію [2, 3].

Солі важкого металу кадмію мають

несприятливий вплив на імунітет. Кадмій має канцерогенні властивості та збільшує ризик розвитку атеросклерозу та гіпертензії. Хронічне отруєння кадмієм руйнує печінку, спричиняє сильні болі в спині і ногах, призводить до ламкості кісток, викликає порушення роботи нирок і веде до смерті.

В результаті проведення досліджень встановлено три основних шляхи надходження кадмію в організм людини: повітря, вода, харчові продукти [4, 5].

Одним з основних шляхів надходження кадмію в людський організм є потрапляння через кишково-шлунковий тракт під час прийому їжі. Сполуки кадмію часто потрапляють в харчові продукти через атмосферу та ґрунт. Проте, дані небезпечні сполуки можуть потрапити в їжу і під час їх переміщення з сільськогосподарських та харчових підприємств до кінцевого споживача та в процесі приготування чи споживання їжі людиною [6, 7].

I. Головна частина

Метою даної роботи є дослідження харчового керамічного посуду, як об'єкта, який може стати джерелом надходження важкого металу кадмію в організм людини. Основним завданням дослідження є визначення елементів керамічних виробів, які використовуються як посуд для прийому їжі чи її зберігання і в складі яких можуть бути сполуки токсичного металу кадмію.

Використання неорганічних пігментів – сполук металів для виготовлення та художнього оформлення керамічних виробів відомо з давніх часів. Було розглянуто різні види харчових керамічних виробів, які є предметами щоденного використання багатьох людей і можуть містити пігменти на основі сполук кадмію.

На ринку України представлено харчовий кольоровий керамічний посуд різних видів. Через потяг до естетики людина інтуїтивно хоче вибрати керамічний виріб яскравого кольору або з красивим малюнком. Не завжди дуже красивий ззовні чи яскравий керамічний посуд є безпечним до використання і сумісним з харчовими продуктами.

Сульфід кадмію і селенід кадмію застосовуються як відповідно жовтий і червоний барвники у виробництві керамічних фарб. Керамічні фарби – це мінеральні пігменти, тобто фарби на основі мінеральних барвників – зафарбованих оксидів чи солей металів. Колір керамічних пігментів утворюється завдяки сполукам хімічних елементів внаслідок поглинання світла за рахунок d-d-переходів електронів або ж за рахунок перенесення заряду.

Щоб отримати яскраві відтінки жовтого кольору, як компонент керамічних фарб, використовують забарвлені солі кадмій сульфід. Для одержання на керамічному посуді покриття чи малюнків у барвистих відтінках червоного – від жовтогарячого до вишнево-червоного може використовуватись добавка селену до сульфід кадмію (таблиця 1).

Таблиця 1

Кольори кадмієвих пігментів та температури їх використання

Колір пігменту	Хімічно-елементний склад пігменту	Температура використання пігменту
жовтий	Cd-S-Zn	850°C
помаранчевий	Cd-S-Se-Zn	850°C
вишнево-червоний	Cd-S-Se	850°C
яскраво-червоний	Cd-S-Se-Al	850°C
інтенсивно-червоний	Cd-S-Se	850°C
темно-червоний	Cd-S-Se-Zr-Si	1000°C

Керамічні фарби на основі самого сульфід кадмію чи з добавкою селену використовують для розмальовування керамічних виробів, виготовлення поливи керамічних виробів. Для кращого приплавлення сульфід кадмію до поливи або до основного керамічного матеріалу його змішують з сортами спеціального легкоплавкого скла (флюсами) або з відповідною поливою, польовим шпатом, каоліном.

За характером застосування керамічні фарби підрозділяються на надполивні і 355підполивні. Надполивні фарби наносяться на випалений керамічний виріб, попередньо политий поливою, з наступним закріпленням їх на цьому виробі декоративним випалом. Підполивні керамічні фарби наносяться на неполиваний керамічний виріб, який після висихання покривають поливою і випалюють.

Надполивні фарби являють собою дрібнодисперсну суміш пігментів з флюсами. Флюси - суміш безбарвних мінеральних оксидів та солей кременію, натрію, калію, бору. Флюсами для надполивних фарб служать спеціальні легкоплавкі скла. Призначення флюсів зводиться до закріплення керамічних фарб на глазурованій поверхні виробу, а також для надання їм відповідного блиску.

Змішування флюсів з пігментами дозволяє отримувати при нагріванні кольорові розплави, практично аналоги кольорового скла якщо вони прозорі або смальти якщо вони непрозорі. Звичайні керамічні фарби виходять шляхом помелу в кульових млинах охолодженого спеціальним чином розплаву мінеральних компонентів - фрити. Дисперсність помелу (середня величина часточок фарби) становить 4 – 8 мкм, що дозволяє застосовувати керамічні фарби для всіх використовуваних сьогодні методів нанесення.

Сучасне різноманіття харчового декорованого керамічного посуду може бути досягнуте з допомогою трафаретного друку, де керамічна фарба

використовується чи у вигляді сухої порошкової форми чи у вигляді пасти. Такі ж форми керамічної фарби дозволяють друкувати деколі, здійснювати напилення, відведення, робити штампи та використовувати їх для ручного розпису.

Надполивні фарби в порівнянні з підполивними відрізняються меншим блиском і стираються при довгій службі. В процесі використання керамічного виробу, розфарбованого керамічною фарбою на основі сполук кадмію, важкий метал кадмій легко і систематично переходить у людський організм. Підполивні фарби, які не піддаються безпосередній дії атмосферних і інших агентів (будучи захищеними шаром поливи), є порівняльно довговічними. Та в процесі експлуатації при появі уже мікротріщин у поливі вивільнення кадмію відбуватиметься легко і постійно.

Характер нанесення фарб (надполивні, підполивні, міжполивні) залежить від співвідношення пігмент-флюс. У високотемпературній області надполивного декорування в фарбах більше пігменту, а отже і сполук кадмію і менше флюсу (зразкове співвідношення - близько 80% пігменту і близько 20% флюсу). Таке декорування несе найбільшу частку кадмію. Для міжполивних, надполивних фарб це співвідношення послідовно змінюється таким чином, що частка пігменту зменшується. Фарби для тонкостінного посуду, навпаки, містять близько 80% флюсу і близько 20% пігменту. Відповідно, чим більше пігменту і менше флюсу, тим вища температура випалу фарби і її покривна здатність. Пігменти однієї області застосування можуть змішуватися один з одним. Кількість пігменту, що вводиться у флюси, поливи, керамічні маси і т.п. залежить від виду керамічного виробу і художнього задуму виробника.

Для зручності декорування керамічні фарби об'єднані в колекції. Використання колекцій фарб дозволяє обпалювати багатобарвний виріб в один випал. Для отримання проміжних відтінків керамічні фарби змішують. Змішуваність використовується часто, але вона не універсальна. З точки зору змішуваності керамічні фарби діляться на дві групи: кадмієві (червоні, помаранчеві, теплі жовті тони) і безкадмієві (всі інші кольори). В середині кожної з груп фарби змішуються універсально, тобто в будь-яких співвідношеннях. Змішування кадмієвих фарб з безкадмієвими можливо тільки обмежено, але можливо і застосовується. Це обумовлено тим, що кадмієві фарби менш вогнестійкі. Змішування фарб між групами ще більше знижує вогнестійкість суміші. Тому конкретні співвідношення при змішуванні залежать від температури випалу. Змішування кадмієвих фарб з безкадмієвими в рівних частках, як правило, веде до утворення брудно-сірого відтінку, але в інших пропорціях дає велику гаму кольорів від усіх відтінків зеленого до яскравих відтінків фіолетового.

Було досліджено, що нешкідливою може бути керамічна фарба наступних кольорів: кремового, білого, сіро-блакитного, чорного і синього. Всі інші кольори, особливо яскраві, можуть містити сполуки

кадмію [8].

Використання кадмієвих фарб і / або їх сумішей можливо тільки при щільному накладанні. Історично вважалося, що внаслідок зниженою вогнестійкості використання кадмієвих фарб в високотемпературній (понад 950°C) області неможливо (таблиця 1). Однак, з появою близько 50 років тому так званих «включених» пігментів ця проблема була вирішена. «Включеним» називається фарбувальний пігмент, укладений в прозору оболонку з оксиду цирконію. Це дозволило використовувати кадмієві пігменти при температурах до 1350°C в міжполивній і підполивній областях декорування, а також при фарбуванні керамічних мас. Таким чином у багатьох виробників керамічної продукції з'явилося більше можливостей створювати нові колекції і активно застосовувати кадмієві керамічні фарби.

Крім яскравого декору, кольорової поливи, харчовий керамічний виріб може бути оздоблений люстром. Люстрами називають розчини металів або їх сполук в ефірних оліях. Нанесений на поливану поверхню керамічних виробів люстр утворює тонку плівку з характерним металічним блиском і перламутровим відтінком. Металічний відблиск люстра є результатом дифузії найдрібніших частинок металу в поверхневий шар розм'якшеної поливи. Різниця коефіцієнтів заломлення світла і поверхневої люстрової плівки приводить до розкладання світлових променів. Серед усіх видів люстрів розрізняють і безкольорові (вісмуткові, глиноземні, свинцеві, цинкові) і зафарбовані (залізни, хромові, кобальтові, мідні, кадмієві) та металічні (з вмістом благородних металів – срібла, золота, платини). Тому люстри також можуть бути джерелом кадмієвої інтоксикації людського організму.

Виявлення кадмію в керамічних матеріалах проводилось методом прискореного виділення [9], згідно методики експерименту та методом атомно-адсорбційної спектроскопії з використанням муфельної печі та спектрофотометру С-115ПК, довжина хвилі Cd – 228,8 нм, чутливість приладу не менше 0,05 мг/л кадмію.

Висновки

Досліджено різні види харчового керамічного посуду. Усі вироби, при виготовленні яких використовувались сполуки кадмію, можуть стати джерелом кадмієвої інтоксикації людського організму. До них, насамперед, належать керамічні вироби, виготовлені з використанням надполивних фарб на основі мінерального пігменту кадмій сульфід, зафарбовані кадмій сульфідом керамічні маси, підполивні фарби, поливи, до складу яких входять сполуки кадмію та люстри, компонентом яких є сполуки, що містять хімічний елемент кадмій.

Виявлено, що найінтенсивніше вивільнення кадмію з поверхні керамічного виробу відбувається з надполивної фарби та керамічної маси, що й несе найбільшу небезпеку щодо забруднення цим важким металом людського організму. Процес отруєння може тривати роками, сполуки кадмію мають

властивість накопичуватися в організмі протягом тривалого часу. Тому використання красивого ззовні кольорового керамічного посуду, але шкідливого за хімічним складом, може бути небезпечним для здоров'я людини, яка використовуватиме такий посуд з харчовою метою.

В подальшому дослідження будуть спрямовані на визначення частки керамічних виробів вироблених в

Україні та імпортного походження, які несуть небезпеку для здоров'я громадян України через вміст у них важкого металу кадмію, та визначення найбільш оптимальних методів їх ідентифікації.

Бабчук Л.Р. - асистент кафедри біологічної та медичної хімії ім. Г.О. Бабенка.

- [1] International programme on chemical safety and environmental health criteria 134 Cadmium (WHO, Geneva, 1992).
- [2] S.V.Zalavina, A.V. Skalnyiy, S.V. Efimov, E.A., Vaskina, *Mikroelementy v meditsyne*, 8(4), 25 (2007).
- [3] K. Krupka, S. Puczkowski, *Laboratorium pierwiastkow nieznachney ilosci* (Lodz, 2004).
- [4] L.R. Babchuk , *Nauchnyie trudyi SWorld*. 30(3), 13 (2014)
- [5] S.M. Babchuk, L. R. Babchuk, *Vostochno-evropeyskiy zhurnal peredovyih tehnologiy*, 62(2/10), 18 (2013).
- [6] S.M.Babchuk, L. R. Babchuk , *Vostochno-evropeyskiy zhurnal peredovyih tehnologiy* , 60(6/2) , 14 (2012).
- [7] L.R. Babchuk, *Desyata mizhnarodna naukovo-praktychna konferentsiya «Rozvytok naukovyih doslidzhen – 2014»* (InterGrafika, Poltava, 2014), s. 67.
- [8] L.R. Babchuk, *Naukovo-praktychna konferentsiya z mizhnarodnoyu uchastyu «BabchenkivskI chytannia»* (IFNMU, Ivano-Frankyivsk, 2013), s. 16.
- [9] S.M. Babchuk, L. R. Babchuk Patent na korysnu model № 83550 «Sposib vydilennia kadmiu z keramichnoho posudu», Derzhavnyi reiestr patentiv Ukrainy na korysni modeli vid 10.09.2013.

L.R. Babchuk

Food's Ceramic Pot Source of Cadmium's Intoxication the Body Human

SHEE "Ivano-Frankivsk National Medical University", st. Galytska, 2., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine, e-mail: telure@ukr.net

Heavy metal cadmium is classified to the World Health Organization to the most hazardous substances for human health. The aim is to study the food pottery as an object that can be a source of cadmium in the human body. Considered various kinds of food ceramic products, which may contain pigments based on cadmium compounds. It was found that the cadmium sulfide can be an integral part of underglaze or onglaze ceramic paints, glazes, ceramic mass and a chandelier. The most intense release of cadmium comes with glaze and paint ceramic mass and carries the greatest risk in respect of these heavy metal pollution of the human body. Process cadmium poisoning human body compounds can last for years, cadmium tends to accumulate in the body for a long time. Therefore, the use of externally beautiful, but the harmful chemical composition, color of ceramic tableware harmful to human health.

Key words: ceramic tableware, heavy metal cadmium, cadmium sulfide, ceramic colors, glazes, chandelier.

О.О. Васильєв^{1,2}, В.Б. Муратов¹, Т.І. Дуда²

Термодинамічний аналіз перспективних реакцій отримання додекабориду алюмінію AlB_{12} із промислово-доступних безкисневих вихідних речовин

¹Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, Київ-142, Україна, 03680, вул. Кржижановського 3, email: vasalexandr@gmail.com

²Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені І. Сікорського», м.Київ-56, Україна, 03056, проспект Перемоги, 37, email: o.vasiliiev@kznh.kpi.ua

В роботі здійснений аналіз термодинаміки перебігу реакцій синтезу додекабориду алюмінію із безкисневих промислово доступних реагентів, взаємодією алюмінію в конденсованому та газоподібному стані із нітридом та карбідом бору. Показано, що обидві реакції є термодинамічно вигідними за низьких температур в більшій мірі, аніж за високих, і ймовірність їх перебігу суттєво зростає при використанні алюмінію у газоподібному стані у порівнянні з конденсованим алюмінієм. Розраховані значення та аналіз внесків, які формують величину енергії Гіббса та констант рівноваги однозначно демонструють переваги реакції алюмінію з нітридом бору. Обмеження, що накладаються можливим поліфазним складом продукту за рахунок утворення дибориду алюмінію за температур нижче 970°C, вимагають застосування температури синтезу понад 1000 °С. Запропоновані гіпотетичні механізми взаємодії алюмінію з боромісними сполуками за двома реакціями відрізняються місцем взаємодії — будь-яка точка поверхні кожного шару при використанні BN або тільки відкрита поверхня для B_4C — та характером транспорту учасників реакції в реакційній зоні. З результатів аналізу запропоновані орієнтовні технологічні умови синтезу: вакуумний термічний синтез для забезпечення безкисневого середовища та температура понад 1000 °С, для уникнення утворення дибориду алюмінію AlB_2 .

Ключові слова: термодинамічний аналіз, енергія Гіббса, константа рівноваги, ентальпія, ентропія, додекаборид алюмінію, алюміній, нітрид бору, карбід бору, диборид алюмінію.

Стаття постуила до редакції 02.08.2017; прийнята до друку 05.09.2017.

Вступ

Сполуки бору, у яких він утворює структурні елементи у вигляді ікосаедрів B_{12} , викликають до себе значний інтерес, адже така просторова орієнтація атомів зумовлює ряд унікальних властивостей. Вважають, що саме ікосаедрична конфігурація бору є причиною високих значень твердості цих речовин або матеріалів на їх основі й зумовлює їх приналежність до надтвердих матеріалів. Звідси і основні напрямки їх застосування — ударостійкі та броньові матеріали [1], абразивні системи [2, 3], керамічні наповнювачі в метал-матричних композитах [4] та ін. Високий вміст бору, ізотоп ^{10}B якого володіє значним перетином захоплення теплових нейтронів, робить їх незамінними матеріалами у атомній енергетиці. Зокрема, карбід бору B_4C широко використовується в стержнях контролю ядерних реакторів [5-7]. До

даного часу отримано цілу низку таких речовин: це і орторомбічний бор (γ -бор) і різноманітні хімічні сполуки, зокрема карбід бору B_4C ($B_{12}C_3$), субоксид бору B_6O , гексаборид кремнію B_6Si (Si_2B_{12}), B_4Si (аналог B_4C), додекаборид алюмінію AlB_{12} та інші.

Додекаборид алюмінію є типовим представником ікосаедричних сполук бору, і йому притаманні всі зазначені властивості; однак, підвищену цікавість викликають його специфічні властивості. Він володіє значеннями твердості, співставними з такими для карбіду бору [8], але очікується, що матеріали на його основі можуть мати кращу стійкість при динамічному навантаженні, яка є визнаною вадою B_4C при його використанні у якості ударостійкого матеріалу [9]. Вміст бору у AlB_{12} , близько 83 % за масою, один із найбільших серед сполук бору (у карбіді бору теоретичний вміст 78 % за масою важко досягнути, через вміст рівноважного вільного вуглецю), що є важливою характеристикою при

застосуванні у атомній енергетиці. Розчинність AlB_{12} у розплаві алюмінію (див. діаграму стану [10]) зумовлює особливі перспективи його використання в алюмоматричних композитах, оскільки це дозволяє контролювати розміри та розподіл частинок керамічної фази у металічній матриці.

Перешкодою для широкого використання AlB_{12} є відсутність продуктивного та раціонального з технологічної та економічної точки зору способу синтезу. Синтез із простих речовин бору та алюмінію може бути реалізований нагріванням суміші у евакуюваній ампулі або додаванням бору до розплаву алюмінію [11]. Ці способи не вирізняються ані простотою, ані продуктивністю і можуть розглядатись лише в якості лабораторних технологій. Окрім того, висока вартість та дефіцитність бору у вигляді простої речовини далі знижує їх привабливість. Синтез із кисневмісних сполук бору, таких як боровмісні мінерали або борний ангідрид [11], є надзвичайно привабливим з економічної точки зору — такі вихідні речовини доступні у промислових масштабах і мають невисоку вартість. Але в такому випадку виникає проблема утворення супутніх продуктів синтезу, особливо оксиду алюмінію Al_2O_3 , утворення якого термодинамічно вигідне практично у будь якій реакції за участю алюмінію в присутності кисню. Відділення корисного продукту від супутніх становить складну технологічну задачу, що полягає в проведенні багаточисельних механічних та фізико-хімічних операцій, які, в свою чергу, теж забруднюють корисний продукт, і тому потребують окремого фізико-хімічного контролю. Стає очевидним, що раціональним може бути лише спосіб синтезу додекабориду алюмінію із боромісних безкисневих сполук у безкисневому середовищі. Відомі методи синтезу із борофторидів лужних металів $MeBF_4$ (Me – лужний метал) та галогенідів бору (наприклад, BF_3 , BCl_3) мають певні перспективи промислового використання, які, однак, обмежені високою вартістю відповідних вихідних та екологічними небезпеками. Таким чином, найбільш привабливими реагентами для реакцій з точки зору продуктивного синтезу AlB_{12} є безкисневі сполуки бору, які є масовим промисловим продуктом, зокрема нітрид бору BN та карбід бору B_4C .

Складність розробки способів синтезу з використанням нітриду та карбіду бору визначається надзвичайною термодинамічною стійкістю цих сполук. Так, наявні в літературі результати дослідження взаємодії карбіду бору із алюмінієм [12, 13] вказують на повільний характер протікання реакцій, малі ступені перетворення та поліфазний склад продуктів взаємодії, навіть за високих температур синтезу (1000-1500 °C). У випадку використання нітриду бору ситуація з фазовим складом може бути простішою, але інші недоліки, ймовірно, будуть подібними.

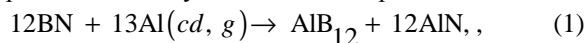
Зазначені роботи є цінними з точки зору експериментальних результатів, які вказують на серйозні перешкоди для застосування B_4C для синтезу боридів алюмінію. Однак, у кожній з них відсутній глибокий термодинамічний аналіз умов, у

яких можуть відбуватись досліджені взаємодії, а він може бути ключовим для пошуку шляхів прискорення бажаних реакцій та підвищення ступеня перетворення.

Очевидна необхідність розуміння термодинамічних умов хімічних взаємодій, перспективних для синтезу додекабориду алюмінію із доступних безкисневих боровмісних сполук, зумовила мету даної роботи: здійснити термодинамічний аналіз реакцій взаємодії нітриду бору BN та карбіду бору B_4C з алюмінієм та оцінити перспективи використання цих реакцій в якості ключових процесів продуктивного методу синтезу додекабориду алюмінію AlB_{12} .

I. Методика розрахунку

Термодинамічний аналіз здійснювали для реакцій між нітридом та карбідом бору та простою речовиною алюмінію з утворенням додекабориду та продукту повної взаємодії алюмінію із атомами інших хімічних елементів, які входять до вихідних боровмісних сполук відповідно до реакцій:



Для кожної взаємодії розглядали два варіанти реалізації — із конденсованим (cd) та газоподібним (g) алюмінієм.

Температурні залежності вільної енергії Гіббса реакцій (1) та (2) розраховували із взаємозв'язку основних термодинамічних ізобарних потенціалів:

$$\Delta G(T) = \Delta H(T) - T\Delta S(T), \quad (3)$$

де $\Delta H(T)$ та $\Delta S(T)$ температурні залежності ентальпії та ентропії відповідної хімічної реакції. Останні були розраховані як функції стану системи за кожної окремої температури:

$$\Delta H(T) = \sum_i n_i \Delta_f H^\circ(P_i, T) - \sum_i n_i \Delta_f H^\circ(R_i, T), \quad (4)$$

$$\Delta S(T) = \sum_i n_i S^\circ(P_i, T) - \sum_i n_i S^\circ(R_i, T), \quad (5)$$

де $\Delta_f H^\circ(P_i, T)$ та $\Delta_f H^\circ(R_i, T)$ – ентальпія утворення продуктів та вихідних речовин за температури T відповідно; $S^\circ(P_i, T)$, $S^\circ(R_i, T)$ – абсолютні значення ентропії продуктів та вихідних речовин за температури T ; n_i – стехіометричний коефіцієнт при i -му учаснику реакції. Ентальпії утворення учасників реакції за необхідної температури розраховували як суму стандартних ентальпій утворення та приросту ентальпії речовини від стандартної температури до температури, для якої здійснюється розрахунок

$$\Delta_f H^\circ(T) = \Delta_f H^\circ(298,15 K) + (H^\circ(T) - H^\circ(298,15 K)), \quad (6)$$

Значення та температурні залежності термодинамічних функцій, необхідних для здійснення розрахунку, наявні у оригінальних публікаціях, а також у довідникових джерелах. Дані довідників та баз даних термодинамічних властивостей являють собою результати статистичної оцінки та узагальнення відомостей із оригінальних

публікацій, тому, за умов наявності таких даних, використовували саме їх. Значення стандартної ентальпії, ентальпії та ентропії речовин за необхідних для розрахунку температур для BN, Al, AlN та Al₄C₃ були залучені із довідника [14]; джерелом термодинамічних даних для AlB₁₂ є довідник [15].

Порядки величин констант рівноваги реакцій розраховували за співвідношенням константи рівноваги із енергією Гіббса :

$$\ln K = \frac{-\Delta G}{RT}, \quad (7)$$

де R – універсальна газова стала, T – абсолютна температура.

II. Результати та обговорення

Розраховані температурні залежності енергії Гіббса взаємодії нітриду бору та карбіду бору з

алюмінієм у конденсованому та газоподібному стані відповідно до реакцій (1) та (2) демонструють (рис. 1), що обидва процеси є термодинамічно вигідними у всьому аналізованому температурному інтервалі. Абсолютне значення енергії Гіббса, або потенціал реакції, є найбільшим за низьких температур і монотонно зменшується зі зростанням температури, що є звичайним при екзотермічних процесах.

Такий характер температурної залежності зумовлений зниженням ентропії систем в ході реакції. Обидві реакції екзотермічні ($\Delta H < 0$), і в умовах низьких температур їх тепловий ефект визначає знак і абсолютне значення ΔG реакцій. Однак внаслідок утворення продукту із високим ступенем організації атомів у кристалічній ґратці за рахунок формування псевдомолекул B₁₂, реакції відбуваються з пониженням ентропії. З підвищенням температури роль ентропійного внеску ($-T\Delta S$) у енергію Гіббса хімічної реакції зростає, що знаходить відображення у зменшенні абсолютних значень

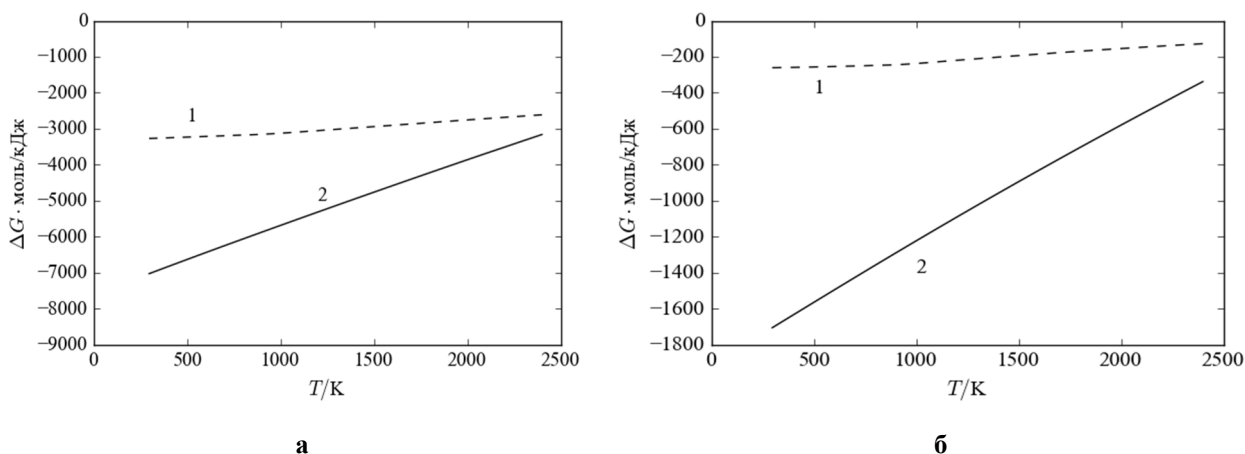


Рис. 1. Температурні залежності енергії Гіббса реакцій нітриду бору (а) та карбіду бору (б) із алюмінієм у конденсованому (1) та газоподібному (2) стані.

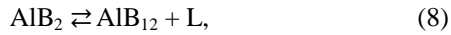
Таблиця 1

Розраховані термодинамічні характеристики взаємодій BN та B₄C із конденсованим та газоподібним алюмінієм за температур, що становлять найбільший технологічний інтерес (на моль AlB₁₂)

Реагент 1	Реагент 2	T/K	ΔG/кДж	ΔH/кДж	ΔS · K/кДж	ln K
BN	Al(cd)	1300	-3018,5	-3499,3	-0,36	279
		1500	-2944,1	-3504,1	-0,37	236
		1700	-2869,5	-3504,0	-0,37	203
	Al(g)	1300	-5135,1	-7531,8	-1,84	475
		1500	-4768,1	-7508,1	-1,826	382
		1700	-4404,5	-7479,6	-1,808	312
B ₄ C	Al(cd)	1300	-211,0	-325,7	-0,09	20
		1500	-193,7	-320,2	-0,08	16
		1700	-177,3	-312,8	-0,08	13
	Al(g)	1300	-1025,0	-1876,6	-0,66	95
		1500	-895,2	-1860,2	-0,64	72
		1700	-767,7	-1841,8	-0,63	54

потенціалів реакцій. Таким чином, для синтезу додекабориду за реакціями (1) та (2) сприятливими є низькі температури.

З іншого боку, діаграма стану Al–B передбачає існування двох сполук: дибориду алюмінію AlB_2 та додекабориду алюмінію AlB_{12} . Достовірно встановлено, що за температури близько $970\text{ }^\circ\text{C}$, відбувається взаємоперетворення зазначених боридів алюмінію [10, 11]:



де L – рідина змінного складу, яка містить розплав алюмінію та бор. Існує принципова згода щодо перебігу реакції (8) при підвищенні температури — відбувається інконгруентне плавлення дибориду алюмінію. Аналіз перетворення при охолодженні неоднозначний. Міркович зі співавторами [10] продемонстрував експериментально, що навіть при малих швидкостях охолодження (близько $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{хв}$) слідів AlB_2 у продуктах взаємодії не виявлено, тобто перитектичне перетворення (8) за даних умов не відбувається. Утворення дибориду, однак, відбувається при здійсненні процесу охолодження в рівноважних умовах. Тому будь-який спосіб синтезу однофазного додекабориду алюмінію повинен враховувати ймовірність утворення домішкового AlB_2 і передбачати проведення синтезу за температур понад $1000\text{ }^\circ\text{C}$.

Агрегатний стан алюмінію у реакційній суміші, як демонструє рис. 1, має критичний вплив на значення ΔG хімічної реакції. Взаємодія у випадку обох реакцій термодинамічно імовірна як із конденсованим, так і з газоподібним алюмінієм, але важливим у даному випадку є не знак термодинамічного потенціалу реакції, а порядок величини константи рівноваги K, яка пов'язана із енергією Гіббса співвідношенням (7). Згідно з даними табл. 1, здійснення взаємодії з газоподібним алюмінієм дозволяє кардинально підвищити константу рівноваги, а значить і продуктивність реакції B у умовах реальної реакції за участю твердих речовин, де суттєвий вплив мають не лише термодинамічні, але й кінетичні фактори (наприклад, дифузія), високі значення константи рівноваги не гарантують повноти протікання процесу. Тому зазначена різниця між константами реакцій із конденсованим та газоподібним алюмінієм може бути ключовою для отримання продукту, який не містить вихідних речовин або містить їх у прийнятних кількостях. Важливо, що абсолютне значення енергії Гіббса і константи рівноваги взаємодії із $Al(g)$ навіть за високих температур є більшим від відповідних значень для $Al(cd)$ за низьких температур. Тобто будь-яке варіювання умов синтезу, яке веде до взаємодії із алюмінієм в газоподібному стані, є бажаним, не зважаючи на можливе відносне зростання енергії Гіббса реакції та зниження константи рівноваги реакції. З кінетичної точки зору, індивідуальні атоми алюмінію мають набагато більшу рухливість та здатність проникати у відкриті пори твердого реагенту, що забезпечує фронт протікання реакції по усій відкритій поверхні матеріалу, а не лише у зоні контакту двох конденсованих фаз. Таким чином, і термодинамічні

розрахунки, і кінетичні міркування вказують на суттєві переваги використання газоподібного алюмінію для здійснення реакцій (1) та (2).

З рис. 1 та табл. 1 є очевидним, що підвищення температури синтезу веде до пригнічення протікання процесу та зменшує константу рівноваги реакцій, а тому не є бажаним. З іншого боку, єдиним практичним способом отримання алюмінію в газоподібному стані є його випаровування, інтенсивність якого зростає з температурою. Тому контроль температурного режиму під час синтезу AlB_{12} за реакціями (1) та (2) повинен забезпечувати баланс між максимальним значенням константи рівноваги та достатнім рівнем випаровування алюмінію.

Якісно, тобто в контексті загальних закономірностей термодинамічних параметрів реакцій, взаємодії алюмінію з нітридом та карбідом бору є подібними. Суттєві відмінності, однак, виявляються при порівняльному аналізі абсолютних значень енергій Гіббса та констант рівноваги. Будучи від'ємними для обох реакцій, абсолютні значення ΔG за розглянутих температур відрізняються у 3-5 разів в бік вищих значень у випадку взаємодії із BN, що робить її набагато більш привабливою для реалізації синтезу додекабориду алюмінію. Те ж стосується і константи рівноваги — при взаємодії карбиду бору з алюмінієм ймовірність виявлення вихідних речовин у продукті синтезу є набагато вищою, аніж у випадку нітриду бору. Навіть за умов здійснення взаємодії із газоподібним алюмінієм можна очікувати, що результати будуть, певною мірою, подібні до [12], де взаємодію алюмінію в конденсованому стані (розплав) із карбідом бору здійснювали протягом 160 годин, для забезпечення рівноважних умов. Колосальна різниця значень констант рівноваги є підставою сподіватись, що для системи $Al(g)$ –BN подібні явища будуть характерні в меншій мірі.

Детальний аналіз внесків, які формують величину енергії Гіббса реакцій (1) та (2) дозволяє поглибити розуміння ключових причин їх протікання, а також прогнозувати очікуваний результат. Оскільки в ході обох реакцій відбувається зниження ентропії, екзотермічний тепловий ефект, тобто ентальпійний фактор, є вирішальним для забезпечення від'ємних значень потенціалу реакції. Важливу особливість цих процесів можна виявити порівнюючи ентальпії утворення ймовірних продуктів взаємодії. Так, у випадку реакції (1) $\Delta_f H^\circ(AlB_{12}, cr, 298,15\text{ K}) = -244,76\text{ кДж/моль}$, а $\Delta_f H^\circ(AlN, cr, 298,15\text{ K}) = -319,00\text{ кДж/моль}$, що у перерахунку на один моль атомів становить $-18,3$ та $159,5\text{ кДж/моль}$ відповідно. Тепловий ефект на один моль атомів, зумовлений утворенням нітриду алюмінію, у понад вісім разів перевищує тепловий ефект від утворення додекабориду алюмінію. При цьому атомів, що зв'язуються у нітрид алюмінію майже у двічі більше. Тобто утворення AlN , супутнього продукту синтезу, має визначальний вплив на формування величини ΔG реакції і, відповідно на її перебіг взагалі. Ентальпія утворення

карбіду алюмінію становить $\Delta_f H^\circ (Al_4C_3, \text{cr}, 298,15 \text{ K}) = -206,9 \text{ кДж/моль}$, або 29,6 кДж на моль атомів, тобто його загальний внесок у тепловий ефект реакції співставний із додекаборидом алюмінію.

Внесок супутніх продуктів у загальний тепловий ефект реакції визначає, на нашу думку, основні відмінності між реакціями (1) та (2). Для їх обговорення розглянемо процеси, що можуть відбуватись під час перебігу реакцій на молекулярному рівні та явища, які їх супроводжують, тобто гіпотетичний механізм реакції.

Вірогідно, що при взаємодії газоподібного алюмінію із нітридом бору спершу відбувається транспорт атомів металу до місця взаємодії. Для гексагонального нітриду бору таким місцем може бути будь-яка точка на поверхні кожного шару, оскільки за високих температур окремі атоми алюмінію здатні до інтеркаляції у міжшарові проміжки BN. Далі може відбуватись декілька конкуруючих процесів: утворення хімічного зв'язку між атомами алюмінію та азоту, яке веде до розриву зв'язків останнього з сусідніми атомами бору; взаємодія атомів алюмінію із вивільненими атомами бору або, що більш ймовірно, агломерація атомів бору у дванадцятиатомні ікосаедри; за умови утворення борних ікосаедрів на попередньому етапі — їх взаємодія із атомами алюмінію.

Усі зазначені процеси є екзотермічними, тому температура системи буде зростати. Приблизний розрахунок із припущеннями, що теплоємність реакційної суміші за температур синтезу близька до високотемпературної границі Дюлонга-Пті, тобто становить для одного моля атомів 24,9 Дж/К, і реакційна система є ізольованою, показує, що локальна температура суміші під час реакції BN з Al(g) короткочасно може зростати на 8000 К. Це має забезпечувати ефективний транспорт учасників реакції. Поряд з тим, за швидкого протікання реакції (1) в умовах реального синтезу, тобто коли маси реагентів є значними, процес може бути вибухонебезпечним і вимагає заходів контролю. Таким заходом може бути обмеження подачі газоподібного алюмінію в зону реакції, що найбільш очевидно, досягається за рахунок регулювання його випаровування. Короткочасне локальне зростання температури при взаємодії нітриду бору із конденсованим алюмінієм могло б становити близько 3800 К, однак тривалість такого теплового ефекту є значною через кінетичні обмеження для цієї взаємодії.

У випадку B_4C очікування є дещо іншими. Структура карбіду бору не передбачає активного впровадження атомів газоподібного алюмінію в товщу матеріалу, тому взаємодія може відбуватись лише на відкритій поверхні. Ймовірно, першочергово буде відбуватись взаємодія атомів алюмінію з ланцюжковими атомами вуглецю, які з'єднують між собою борні ікосаедри (структуру B_4C див., наприклад, у [9]). Вивільнене місце будуть займати додаткові атоми алюмінію. Утворені масивні продукти матимуть малу рухливість самі по собі, але,

разом із тим, пригнічуватимуть дифузію алюмінію та сприятимуть дисипації теплової енергії, виділеної внаслідок екзотермічних процесів. Теплові ефекти, що мають місце у випадку цієї реакції у порівнянні із взаємодією із нітридом бору також є набагато меншими. Навіть без розсіювання тепла, локальне короткочасне зростання температури у випадку конденсованого алюмінію може становити близько 1000 К, і результуюча температура є співставною із температурою гарячого пресування B_4C , яке відбувається за дифузійним механізмом в умовах підвищеного тиску. Здійснення взаємодії із газоподібним алюмінієм може привести до зростання температури до 2000 К, що, однак, є малоймовірним в світлі кінетичних перешкод поширенню реакції.

Окрему увагу у випадку реакції (2) потрібно звернути на можливість утворення потрібних хімічних сполук. У системі Al-B-C існує ряд крабоборидів алюмінію із ікосаедричною конфігурацією атомів бору. Формування таких потрібних сполук зазвичай є більш термодинамічно вигідним за рахунок впливу ентропійного фактора, навіть за умови існування бінарної сполуки з близькою ентальпією утворення. У контексті запропонованого механізму це означає, що може відбутись неповне заміщення атомів вуглецю на алюміній і для доведення реакції до бажаного продукту — додекабориду алюмінію — будуть відсутні як термодинамічні, так і транспортні можливості. Тобто, незалежно від агрегатного стану алюмінію, який приймає участь у реакції, продукти взаємодії, ймовірно, будуть являти собою крабобориди та карбід алюмінію, як продемонстровано у [12].

Висловлені міркування демонструють, що реакція (1), тобто взаємодія нітриду бору із алюмінієм, зокрема у випадку коли алюміній перебуває у газоподібному стані, має найбільші перспективи для реалізації раціонального синтезу AlB_{12} із промислово доступних безкисневих боровмісних речовин. Взаємодію необхідно здійснювати у вакуумі для забезпечення безкисневого середовища та покращення випаровування алюмінію та за температур не нижче 1000 °С, для уникнення формування низькотемпературного бориду алюмінію.

Висновки

Результати термодинамічного аналізу демонструють, що принаймні один із розглянутих варіантів синтезу додекабориду алюмінію із безкисневих боромісних сполук має суттєві перспективи практичної реалізації. Взаємодія нітриду бору із алюмінієм, особливо коли останній перебуває у газоподібному стані, має значну термодинамічну ймовірність перебігу та надзвичайно високі значення константи рівноваги, які дозволяють очікувати інтенсивний перебіг взаємодії і високу чистоту продукту від вихідних речовин. Теплові ефекти процесів, які, ймовірно, мають місце при подібній взаємодії є достатніми для забезпечення ефективного

транспорту реагентів та продуктів в межах реакційного середовища. З іншого боку, взаємодія карбиду бору із алюмінієм хоч і є термодинамічно ймовірною, позбавлена вагомих термодинамічних рушіїв і може бути суттєво пригнічена кінетичними чинниками.

Можливий реальний спосіб синтезу AlB_{12} на основі реакцій (1) та (2) повинен враховувати технологічні обмеження, які накладаються, в першу чергу, фазовим складом вихідних речовин та можливих продуктів взаємодії. Зокрема синтез необхідно здійснювати в умовах безкисневого середовища, наприклад у вакуумі, за температур понад 1000 °С. Такі умови покращать випаровування алюмінію, дозволять уникнути утворення оксиду алюмінію Al_2O_3 та дибориду алюмінію AlB_2 .

Враховуючи результати даної роботи, подальші зусилля щодо розробки раціонального способу синтезу додекабориду алюмінію мають бути направлені на пошук можливостей отримання алюмінію у газоподібному стані та контролю його подачі у зону реакції, розробку конкретних температурних режимів синтезу і, головне, пошук можливостей розділення сумішей продуктів реакції.

З точки зору термодинамічного аналізу

безсумнівний інтерес становить специфіка процесів, що описані у гіпотетичних механізмах протікання реакцій (1) та (2), запропонованих у даній роботі. Окрім підтвердження зазначених механізмів результати такого аналізу можуть бути корисними для тонкого налаштування технологічних параметрів синтезу та пошуку способів усунення кінетичних завад при реалізації цих реакцій. Його здійснення, однак, вимагає відомостей про термодинамічний стан реакційної системи в цілому та її мікроскопічних підсистем під час перебігу процесу, а також застосування апарату нерівноважної термодинаміки.

Робота виконана за сприяння Програми НАТО «Наука заради миру та безпеки», проект G985070 “New shock-resisting boron-based ceramics: computer modeling, production, testing”.

Васільєв О.О. - кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник, доцент;

Муратов В.Б. - кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник;

Дуда Т.І. - кандидат хімічних наук, доцент.

- [1] B.A. Galanov, V.V. Kartuzov, O.N. Grigoriev et al., *Procedia Eng.* 58, 328 (2013).
- [2] K.A. Schwetz, L.S. Sigl, J. Greim, and H. Knoch, *Wear* 181-183, 148 (1995).
- [3] T. Murakami and H. Inui, *Tribol. Int.* 74, 38 (2014).
- [4] Y. Kumart, G.A. Kumar, and T. Madhusudhan, *International Research Journal of Engineering and Technology* 3(5), 860 (2016).
- [5] K. Sairam, J.K. Sonber, T.S.R.C. Murthy et al., *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 35, 32 (2012).
- [6] W. Dongshan, Y. He, Z. Ying, and X. U. E. Xiangxin, *J. Chinese Ceram. Soc.* 36(10), 2 (2008).
- [7] C. Subramanian, A.K. Suri, *Technol. Dev. Artic.* (313), 14 (2010).
- [8] П.П. Барвицкий, Т.А. Прихна, В.Б. Муратов и др., *Вісник Національного Технічного Університету “ХПІ” Механіко-технологічні системи та комплекси* (50), 14 (2016).
- [9] V. Domnich, S. Reynaud, R. a. Haber, and M. Chhowalla, *J. Am. Ceram. Soc.* 94(11), 3605 (2011).
- [10] D. Mirković, J. Gröbner, R. Schmid-Fetzer, O. Fabrichnaya, and H. L. Lukas, *J. Alloys Compd.* 384(1–2), 168 (2004).
- [11] П.С. Кислый, В.А. Неронов, Т.А. Прихна, Ю.В. Бевза, *Бориды Алюминия* (Наукова думка, Киев, 1990).
- [12] J.C. Viala, J. Bouix, G. Gonzalez, and C. Esnouf, *J. Mater. Sci.* 32(17), 4559 .
- [13] A. Koroglu and D.P. Thompson, *J. Eur. Ceram. Soc.* 32(12), 3501 (2012).
- [14] В.П. Глушко, Л.В. Гурвич, Г.А. Бергман, И.В. Вейц, В.А. Медведев, Г.А. Хачкурузов, and В.С. Юнгман, *Термодинамические свойства индивидуальных веществ*, 3-е изд. (Наука, Москва, 1981).
- [15] А.Г. Алексеев, Г.А. Бовкун, А.С. Болгар и др., *Свойства, получение и применение тугоплавких соединений* (Металлургия, Москва, 1986).

О.О. Васильєв, В.Б. Муратов, Т.І. Дуда

O. Vasiliev^{1,2}, V. Muratov¹, T. Duda²

Thermodynamic Analysis of Perspective AlB_{12} Synthesis Reactions from Industrially Accessible Oxygen-Free Compounds

¹Frantsevich Institute for Problems in Material Science NAS of Ukraine, Kyiv-142, Ukraine, 03680, Krzhyzhanovskogo str, 3, email: vasalexandr@gmail.com

²National Technical University of Ukraine «Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute», Kyiv-56, Ukraine, 03056, Peremogy av., 37, email: o.vasiliev@kznh.kpi.ua

Reactions of aluminum dodecaboride synthesis from oxygen free industrially available boron compounds by interaction of condensed and gaseous aluminum with boron nitride and carbide were the subject of thermodynamic analysis in this work. It was shown, that both reactions are thermodynamically advantageous at low temperatures rather than at high and the probability of their occurrence rises significantly for gaseous aluminum in comparison with condensed aluminum. Calculated values of Gibbs' free energy and equilibrium constants and the analysis of contributions into them clearly demonstrate the advantages of reaction with boron nitride. The probability of polyphase product composition imposes minimum temperature restrictions on the synthesis; it should be carried out at temperatures above 1000 °C. Hypothetical mechanisms of reactions between aluminum and boron containing compounds differ by the place of interaction — any place on the surface of each layer of BN and only open surface of B_4C — and by the transport of reaction participants in the reaction zone. From the results of analysis, we suggest indicative synthesis conditions: vacuum thermal synthesis to provide oxygen free environment and temperature above 1000 °C to avoid aluminum diboride formation.

Keywords: thermodynamic analysis, Gibb's energy, equilibriums constant, enthalpy, entropy, aluminum dodecaboride, aluminum, boron nitride, boron carbide, aluminum diboride.

H.O. Sirenko, I.V. Sulyma, N.V. Shmaltser

Problems of Selection of Lubricants for Ethylene High-Pressure Compressors. 3. Investigation of Viscous-and-Thermal Properties of Lubricants

Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, 57 Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine, irunchyk.frt@gmail.com

The viscous-and-thermal properties of naphthene and polyglycol oils and compositions on their basis have been studied. The investigate lubricants for high-pressure ethylene compressors have estimated according to a complex criterion which is included the co-relation of viscosity of oils for two temperatures; relative and interval temperature coefficient of viscosity and three coefficients of an adequate equation of approximation of dependence the logarithm of viscosity on the logarithm of temperature. A comprehensive assessment made it possible to complete the lubrication efficiency rows.

Key words: lubricant, ethylene compressors, relative temperature coefficient, interval temperature coefficient, logarithm of viscosity.

Стаття поступила до редакції 28.08.2017; прийнята до друку 05.09.2017.

Introduction

It is known, that viscous-and-thermal characteristic of oils, which are used in high-pressure compressors, is one of the important operating properties of lubricant [1-6]. This determines by such basic reasons:

- For oils of one chemical group antiwear and antiseizure characteristics increase when viscosity increases. And also viscosity increases when pressure increases. For naphthene oils when pressure increases from 0.1 to 100 MPa, viscosity increases by 10-20 times.

- When temperature increases viscosity decreases, pressure influence on viscosity becomes less noticeable.

- Thus, value of viscosity change when pressure changes depends on composition, structure of molecule and temperature.

I. Experimental

Testing of viscosity-and-thermal characteristic were carried out on the viscosimeter ВПЖ-4 using standard methods.

Viscous-and-thermal properties of machines, naphthene, polybutene, polyglycol and others oils for ethylene high-pressure compressors were evaluated by:

- indexes of dynamic η_t and kinematic ν_t viscosities in the diapason of the temperature 20-100°C with the viscosimeter VPZh-4 (Tabl. 1);

- thermal coefficients – correlations of viscosities at t_1 and t_2 :

$$C_t = \frac{\nu_{t_1}}{\nu_{t_2}} \quad (1)$$

where ν_{t_1} - kinematic viscosity at 45°C (C_1) or at 50°C (C_2);

ν_{t_2} - kinematic viscosity at 90°C (C_1) or at 100°C (C_2);

(*for polybutenes $C_1 = \nu_{45^0}/\nu_{100^0}$);

- thermal coefficient of viscosity

$$TCV_1 = \frac{\nu_{t_1} - \nu_{t_2}}{\nu_{t_2}} \text{ or } TCV_2 = \frac{(\nu_{t_1} - \nu_{t_2})k}{\nu_{t_3}} \quad (2)$$

for instance: for oils with low viscosity and medium viscosity

$$TCV_2 = \frac{\nu_{0^0} - \nu_{100^0}}{\nu_{50^0}} \quad (3)$$

for oils with high viscosity

$$TCV_2 = \frac{\nu_{20^0} - \nu_{100^0}}{\nu_{50^0}} \cdot 1,25; \quad (4)$$

in this work was used coefficient

$$TCV_2 = \frac{\nu_{30^0} - \nu_{90^0}}{\nu_{60^0}} \text{ and } C=1; \quad (5)$$

- interval coefficient of viscosity

$$\Delta T = \frac{\nu_{t_1} - \nu_{t_2}}{t_2 - t_1} \quad (6)$$

in this work was used coefficient

$$\Delta T = \frac{\nu_{30^0} - \nu_{90^0}}{t_{90^0} - t_{30^0}}; \quad (7)$$

- parameters a and β of curve $\lg \nu = a + \beta \lg t$, where β – tangent of obtuse angle of incline of straight line $\lg \nu = \varphi(\lg t)$, to the axis of abscissas; in the work were used more convenient dependences of viscosity on

inverse temperature for finding the acute angle:

$$\lg v_i = a_i + b_i \lg \frac{1}{t}, \quad (8)$$

where $b_i = \frac{\lg \frac{v_{t_1}}{v_{t_2}}}{\lg \frac{t_1}{t_2}}$, $i = 1, 2, 3$; (9)

As criterions of assessment of viscous-and-thermal properties were chosen:

- 1) b_1 for $t_1 = 30^\circ\text{C}$, $t_2 = 90^\circ\text{C}$;
- 2) b_2 $t_1 = 30^\circ\text{C}$, $t_2 = 60^\circ\text{C}$;
- 3) b_3 $t_1 = 60^\circ\text{C}$, $t_2 = 90^\circ\text{C}$;

4) mean arithmetical $\bar{b} = \frac{\sum_{i=1}^n b_i}{n}$; (10)

5) mean quadratic $\bar{b}_q = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n b_i^2}$ (11)

6) mean quadratic deviation from the mean arithmetical:

$$S_{n-1} = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (b_i - \bar{b})^2} \quad (12)$$

Oils with less value of indexes C_v , TCV and ΔT have good viscous-and-thermal properties.

Table 1

Comparable viscous-and-thermal characteristics of oils and lubricating compositions

Oil, additive	Kinematic viscosity at t°C, cs								
	20	30	40	45	50	60	90	100	
Risella-33		126	68.5	49	42.4	27.7	10.4	8.8	
Risella-17		18.9	13.9	12.3	10.5	7.8	4.1	4.02	
Vitorex 334		132	78.9	49.7	42.9	26.3	11.3	9.13	
Esso-Christo		121	68.9	53.8	47.9	28.2	10.6	10.3	
5350		131	69.2	42.5	39.3	29.0	11.9	8.7	
Vaseline oil		78	50.4	44.6	34.9	23.8	9.9	7.74	
NKM-40		80.2	56.6	47.8	39.3	26.8	10.6	9.79	
NKM-70		148.4	83.2	65.07	52.72	36.26	15.9	12.82	
Polybutene for succinimide additives		16321	7422	5830	3683	1961	374	288	
Polybutene Tredkat-99		1799	1475	1074	759	464	146	53.7	
Lowmolecular polybutene		61404	13842	12851	7277	1968	172	93.6	
Risella-33+ Polybutene for succinimide additives	30		630	300	220	182	108	36.5	30,2
	50		826	405	275	233	139	42.9	34,8
KPL 201	420	258.2	115	89	68	42.8	15.4	11.8	
Witco CL 1000	824	378	194	143	104	61.86	23	20.6	
Witco CL 1200	880	430	225	184	120	71	26	23	
Witco CL 1500	1190	612	300.4	215	158	90	29.5	25	
Orites 210 DS	650	462	280	237	186	135	59	46.8	
Polyol LG 56		362	224	175	143	98	41.8	36.9	
Orites (regen.)		443		226	177.2	130	60.3	49.7	
Syntheso D201	800	461	300	245	200	140	62	52	
Syntheso D201N	865	615	310	262.4	210	144.2	62.2	50	
Syntheso D202	890	634.9	307	264.7	208	138.9	57.9	46	
Breox CL 1300		409.9	250	205.4	171	125.8	63.2	52.8	
Breox 1400		485	272	221.7	181	127.6	58.2	47.4	
KSM		443		232	176.4	138	61	50.86	
Laprol 202		44.1	25.8	19.8	16.5	10.7	4.3	3.9	
Laprol 602		63.6	43.7	35.3	27.7	19.6	8.4	7.77	
Laprol 2002		298	198	163	135	93.1	40.5	38.9	
Laprol 503		209	110	76.6	59.6	36.6	12.3	10	
Laprol 3003		295	176	143	119	86.2	41.8	35.1	
Laprol 2502		417	269	230	182	137	60	53.96	
Laprol 3503-2-70		574.6	338	275	228	162	76.7	64.47	
Laprol 3503-2-B5		374	230.5	190	159	115	58.9	49.29	
PVBE+Risella, %	100 -		12227	5799	4239	3021	1970	720	
	50 50		970	483	360.5	304	197	68.7	
	- 100		126	68.5	49	42.4	27	10.4	8.8

Table 2

Viscous-and-thermal characteristics of naphtene and polyglycol oils [7] and polibutene [8] for lubrication of ethylene high-pressure compressors

Oils	Viscous-and-thermal coefficients					
	C_1	TCV_2	ΔT	b_1	b_2	b_3
Naphtene:						
Risella-33	4.72	3.32	1.86	2.245	1.861	2.903
Risella-17	2.93	1.89	0.25	1.279	1.274	1.555
NKM-70	5.23	3.74	3.07	2.303	2.022	1.783
NKM-40	4.47	2.60	1.16	1.838	1.581	2.278
Esso-Christo	5.08	3.19	1.83	2.215	2.099	2.414
Vitorex-334	4.40	4.57	2.00	2.233	2.322	2.081
5350	4.41	4.11	1.99	2.187	2.176	1.997
Polybutene:						
Polybutene for succynimide additives (M = 860)	20.27*	8.18	265.8	3.443	3.065	4.070
Polybutene Tredkat-99(M = 460)	20.0*	3.56	27.55	2.283	1.956	2.844
Risella-33+50% of polybutene (M = 860)	7.02	5.64	13.05	2.693	2.572	2.900
Risella-33+30% of polybutene (M = 860)	4.87	5.05	1.99	2.214	2.468	1.781
Polyglycol:						
KSM	3.80	2.77	6.37	1.804	1.681	2.014
Orites-210 DS	4.02	2.60	3.72	1.873	1.574	2.384
Laprol-2502-2-70	3.83	2.61	5.95	1.765	1.610	2.030
Glycerin	8.27	6.61	6.25	2.931	2.783	3.190
Mineral:						
Compresorna 12(M)	5.67	3.68	3.55	2.255	2.004	2.702
Vaseline	4.47	2.86	1.13	1.872	1.715	2.140
Indusrtrial-20	3.53	2.57	0.83	1.686	1.607	1.821
Aviacijna MS-20	6.44	3.75	14.9	2.448	2.009	3.197
Oils	Viscous-and-thermal coefficients					
	\bar{b}	\bar{b}_q	S_{n-1}			
Naphtene:						
Risella-33	2.336	2.376	0.5270			
Risella-17	1.403	1.407	0.1420			
NKM-70	2.369	2.3899	0.3848			
NKM-40	1.899	1.921	0.352			
Esso-Christo	2.243	2.247	0.1593			
Vitorex-334	2.212	2.214	0.1219			
5350	2.12	2.122	0.1067			
Polybutene:						
Polybutene for succynimide additives (M=860)	3.526	3.549	0.5076			
Polybutene Tredkat-99(M=460)	2.361	2.389	0.5447			
Risella-33+50% of polybutene (M=860)	2.722	2.725	0.1659			
Risella-33+30% of polybutene (M=860)	2.154	2.1729	0.3474			
Polyglycol:						
KSM	1.833	1.838	0.1684			
Orites-210 DS	1.944	1.972	0.4096			
Laprol-2502-2-70	1.802	1.809	0.2124			
Glycerin	2.968	2.973	0.2060			
Mineral:						
Compresorna 12(M)	2.320	2.338	0.3536			
Vaseline	1.909	1.917	0.2149			
Indusrtrial-20	1.705	1.707	0.1082			
Aviacijna MS-20	2.551	2.598	0.6007			

Declivity of viscous-and-thermal characteristic of oil was found by the tangent of acute angle of incline of straight line $\lg \eta = f\left(\lg \frac{1}{T}\right)$ to the axis of abscissas: less

value of coefficient b , less changes viscosity from temperature. This parameter was used as substitution to less definable index of viscosity.

Results of calculations of coefficients C_1 , TCV_2 ,

ΔT and $b_1, b_2, b_3, \bar{b}, \bar{b}_q, S_{n-1}$ for naphtene, polyglycol and polybutene oils and glycerin are adduced in Tabl.2. Coefficients $C_1, TCV_2, \Delta T$ are conditional and are used for estimation and comparison of viscous-and-thermal properties of one level viscosity oils, for coefficients $b_1, b_2, b_3, \bar{b}, \bar{b}_q, S_{n-1}$ this estimations can be used for more wide diapason of viscosity.

II. Result and discussion

1. Analysis of results, which are adduced in Tabl. 1 and Tabl. 2 shows, that for naphtene oils Vitorex-334, Esso-Christo, 5350, Risella-33, NKM-40 with similar viscosity kinematic viscosity equals at 90°C 10,4-11,3 cs and at 45°C 47,8-53,8 cs coefficient C_1 varies from 4,4 to 5,08; TCV_2 – from 2,6 to 4,57; ΔT – from 1,16 to 2,0 cs/°C; b_1 – from 1,838 to 2,245; b_2 – from 1,581 to 2,322; b_3 – from 1,997 to 2,903; \bar{b} , – from 1,899 to 2,243; \bar{b}_q from 1,921 to 2,247; S_{n-1} from 0,1219 to 0,5270.

Decreasing of viscosity of oil Risella (comp. Risella-33 and Risella-17) from 10,4 to 4,2 cs (at ~60%) at 90°C and from 49,1 to 12,3 cs (at ~75%) at 45°C leads to decreasing of coefficients: C_1 from 4,72 to 2,93 (at~62%); TCV_2 – from 3,32 to 1,89 (at~43%); ΔT – from 1,86 to 0,25 cs/°C (at~87%); b_1 – from 2,245 to 1,379 (at~35%); b_2 – from 1,861 to 1,274 (at~32%); b_3 – from 2,903 to 1,555 (at~46%); \bar{b} – from 2,336 to 1,403 (at~40%); \bar{b}_q – from 2,376 to 1,407 (at~41%); S_{n-1} from 0,5270 to 0,1420 (at~70%).

Decreasing of viscosity of oil NKM (comp. NKM-70 and NKM-40) at ~33% at 90°C and at ~43% at 45°C leads to decreasing of coefficients: C_1 at ~15%; TCV_2 at ~31%; ΔT at ~62%; b_1 at ~20%; b_2 at ~22%; b_3 at ~18%; \bar{b} – from 2,369 to 1,899 (at~20%); \bar{b}_q – from 2,3899 to 1,9210 (at~20%); S_{n-1} from 0,3848 to 0,3520 (at~8,5%).

For the statistic copolymer of propylene and ethylene oxides of oils KSM, Orites-210 DS and Laprol-2502-2-70 with similar viscosity these coefficients change little.

For polybutene and mineral oils coefficients $C_1, TCV_2, \Delta T$ vary in wide bounds, coefficients b_1, b_2, b_3 are comparable with naphtene and polyglycol oils.

Thus we can introduce mean sum of each coefficient for generalized assessment of viscous-and-thermal characteristic of oils (Tabl. 2).

By this estimation we have a row of oils by viscous-and-thermal properties

- effectiveness increases →
- a) by C_1 polybutene > glycerin > mineral > naphtene > polyglycol;
 - b) by TCV_2 glycerin > polybutene > naphtene > mineral > polyglycol;
 - c) by ΔT polybutene > polyglycol > glycerin > mineral > naphtene;
 - d) by b_1 glycerin > polybutene > mineral > naphtene > polyglycol;
 - e) by b_2 glycerin > polybutene > naphtene > mineral

- > polyglycol;
- f) by b_3 glycerin > polybutene > mineral > naphtene > polyglycol;
- g) by average of sum of $C_1, TCV_2, \Delta T$
- polybutene > glycerin > mineral > polyglycol > naphtene.

Assessment of viscous-and-thermal properties of oils by mean sum of coefficients b_1, b_2, b_3 (that is by \bar{b} and \bar{b}_q), which takes account of declivity of dependence $\nu = f(T)$ at different temperature sections (parts) gives another row of oils by viscous-and-thermal properties (in order of high estimation):

- effectiveness increases →
- a) by \bar{b} glycerin > polybutene > mineral > naphtene > polyglycol;
 - b) by \bar{b}_q glycerin > polybutene > mineral > naphtene > polyglycol;
 - c) by S_{n-1} polybutene > mineral > polyglycol > naphtene > glycerin;
 - d) by mean sum of coefficients $\bar{b}, \bar{b}_q, S_{n-1}$
 - glycerin > polybutene > mineral > naphtene > polyglycol.

Dependences of viscosity from temperature and pressure which are represented in Fig. 1- Fig. 3 [4; 7], confirm preferences of polyglycol oils. In Fig. 1 dependence of dynamic viscosity η (cp) for initial naphtene (1) and glycol (3) oils and these oils in saturation state (2 i 4 accordingly) from temperature is represented.

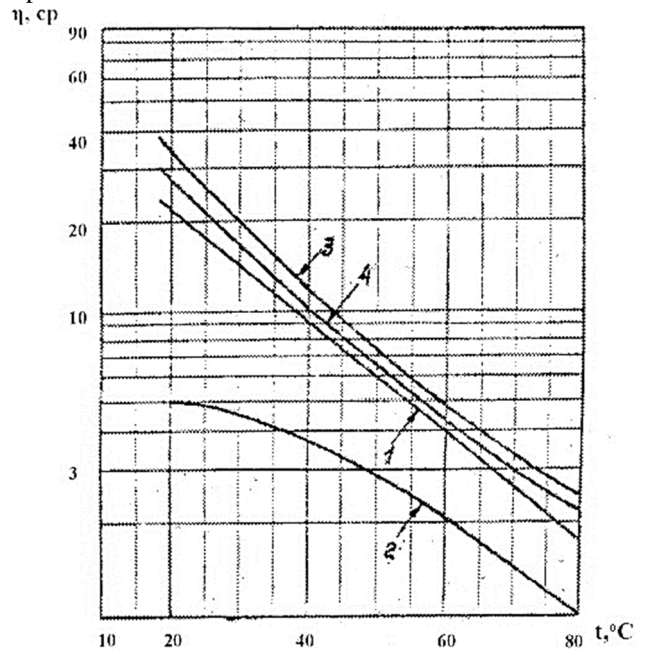


Fig. 1. Dependence of dynamic viscosity of initial oil (1,3) and of oil in saturation state by ethylene (2,4) on the temperature:
1,2-naphtene oil SAE-40 (Risella-33);
3,4-polyglycol oil Orites 125 DS (Orites 88 DS) [4; 7]

In fig. 2 and fig.3 relation of dynamic viscosity from pressure of naphthene oil Codex H23, polyglycol Orites 88DS (modern Orites 125 DS), Ucon 75H 1400, Orites 210 DS (modern Orites 270DS) and polybutene Orites L66 (modern Orites 125 MS) and Orites L100 (modern Orites 270 MS) oils ($t= 50^{\circ} 80^{\circ}\text{C}$) are shown. Polybutenes have enough high temperatures of flashing (t_{fl})[8], which increase when molecular mass increases (M):

M	660	700	780	940	1410	1520
$t_{fl}, ^{\circ}\text{C}$	280	325	360	>500	>500	>500

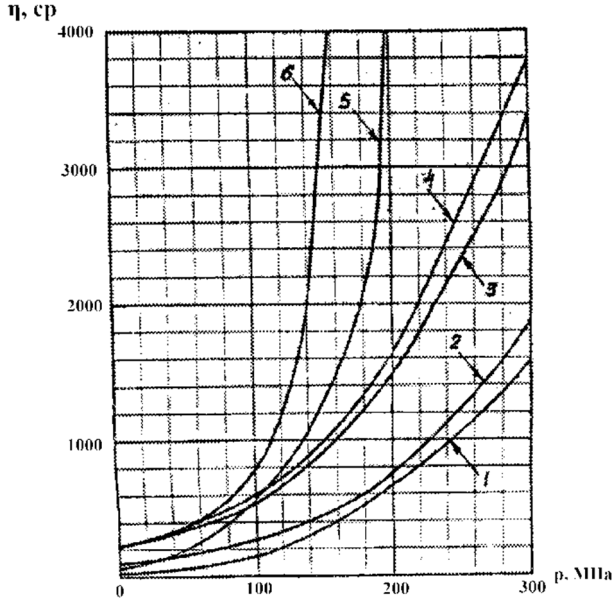


Fig. 2. Relation of viscosity of oils from pressure (at $t=50^{\circ}\text{C}$):

1 – naphthene oil Codex H23; 2 – polyglycol oil Orites 125 DS (Orites 88DS); 3 – polyglycol oil Ucon 75H 1400; 4 – polyglycol oil Orites 270 DS (Orites 210 DS); 5 – polybutene oil Orites 125MS (Orites L 66); 6 – polybutene Orites 270 MS (Orites L 100) [4; 7]

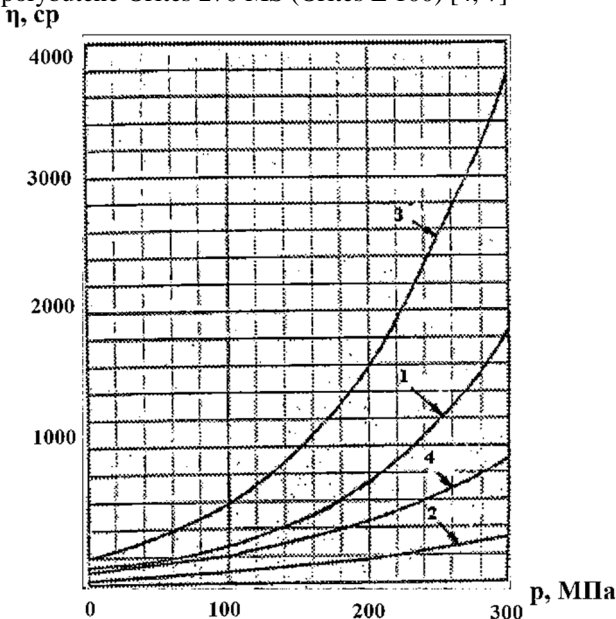


Fig. 3. Relation of dynamic viscosity of polyglycol oil with pressure at 50°C (1,3) and 80°C (2,4): 1,2 – Orites 125 DS (Orites 88 DS); 3, 4 – Orites 270 DS (Orites 210 DS) [4; 7]

In Fig. 3 dependences of dynamic viscosity on pressure for polyglycol oils Orites 125 DS (Orites 88 DS) and Orites 270 DS (Orites 210 DS) at $t=50$ i 80°C are represented.

Comparing of naphthene oils by viscosity shows that oils with low viscosity have more acute viscous-and-thermal characteristic than oils with high viscosity. (Fig.4).

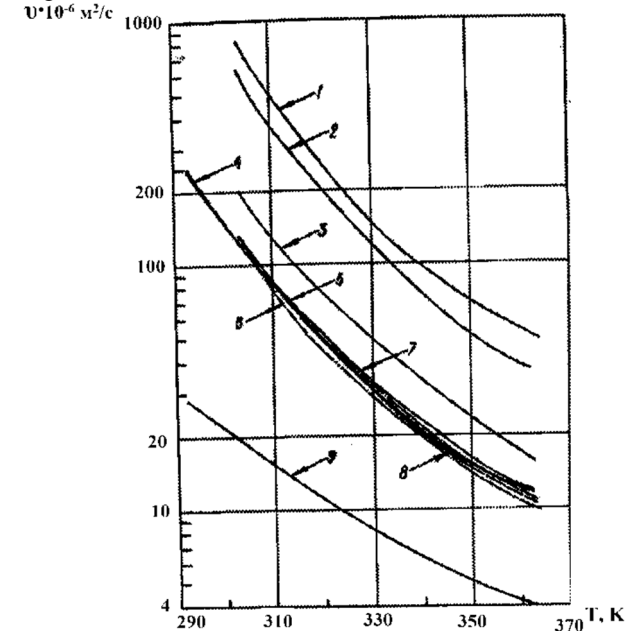


Fig.4. Viscous-and-thermal characteristic of naphthene oil:

1 – Risella -33 + 50% of polybutene “Tredkat-99”; 2 – Risella 33 +30% of polybutene for succinimide additives; 3 – NKM-70; 4 – Risella 33; 5 – X (Japan); 6 – Vitorex-334; 7 – NKM-40; 8 – 5350; 9 – Risella-17.

Viscous-and-thermal characteristic of polyglycols: Laprol-202; Laprol-602; Laprol-1002; Laprol-2002; Laprol-503; Laprol-3003; Polyol LG-56; Laprol-5003; Laprol-1503; Laprol-2502; Syntheso-D 201; Orites-270 DS (regenerative); Syntheso-D 201 N; Laprol-3503-2-70; Laprol-3503-2-65 are represented in the Fig. 5.

This information is added in Tabl. 1 and coefficients of viscous-and- thermal characteristic are calculated.

Viscous-and-thermal characteristic of statistic copolymer of propylene and ethylene oxides of oils KSM, Orites-210 DS and Laprol-2502-2-70 with similar viscosity is represented in Fig. 6.

Conclusions

1. Studying of viscous-and-thermal properties of naphthene and polyglycol oils and choosing characteristics that the most complete characterize these properties.

2. For the first time, an estimation of the viscous-and-thermal properties of lubricating oils and compositions on their basis was made for the lubrication of surfaces of solids of dynamic contact of friction units designed for high and high-pressure ethylene compressors, according to a complex criterion:

- the ratio of viscosity of oils for two temperatures;
- relative temperature coefficient of viscosity;

- interval temperature coefficient of viscosity;
- three coefficients of an adequate equation of approximation of the logarithm of viscosity dependence on the logarithm of temperature for three temperature intervals: on 30° to 90°C, on 30° to 60°C, on 60° to 90°C.

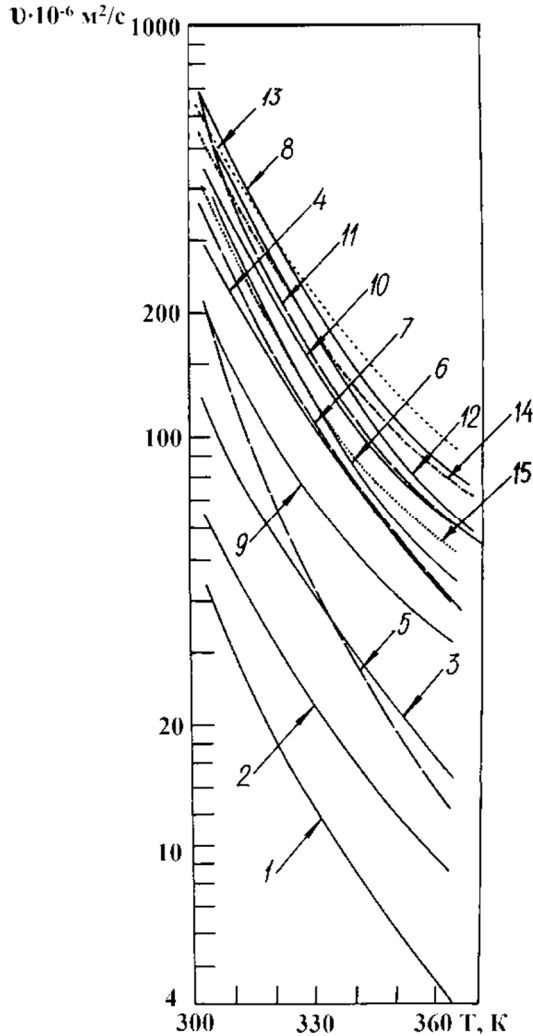


Fig. 5. Viscous-and-thermal characteristic of polyglycols: 1 – Laprol-202; 2 – Laprol-602; 3 – Laprol-1002; 4 – Laprol-2002; 5 – Laprol-503; 6 – Laprol-3003; 7 – Polyol LG-56; 8 –Laprol-5003; 9 – Laprol-1503; 10 – Laprol-2502; 11 – Syntheso-D 201; 12 – Orites-270 DS (regenerative); 13 – Syntheso-D 201 N; 14 –

Laprol-3503-2-70; 15 – Laprol-3503-2-B5.

3. The comprehensive assessment of the viscosity and temperature properties of these lubricating oils and compositions of lubricating oils behind the root-mean-square and arithmetic mean of these coefficients and the root-mean-square deviations from the arithmetic mean of these coefficients was represented, which made it possible to compile 11 rows of the efficiency of the lubricating oils.

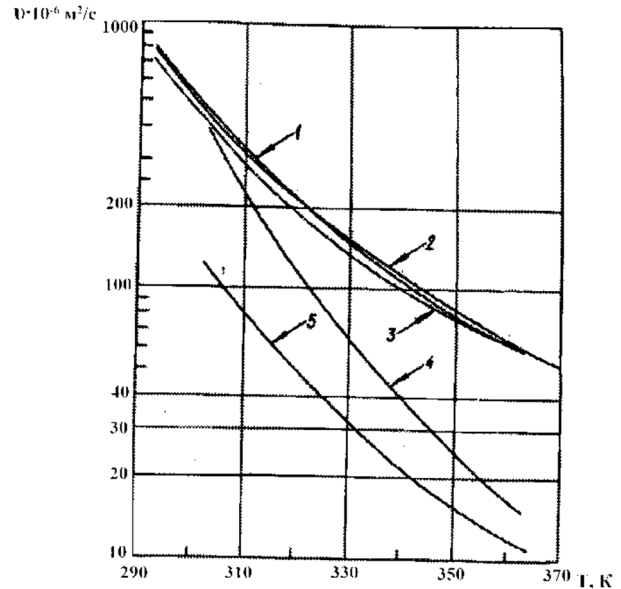


Fig. 6. Viscous-and-thermal characteristic of synthetic oils: 1 – Orites -210 DS; 2 – KSM; 3 – Laprol 2502-2-70; 4 – Glycerin; 5 – Esso-Christo.

Sirenko H.O. – Profesor, Doctor of Technical Sciences? Professor of Department of General and Applied Chemistry;
Sulyma I.V. – Masters, Assistant chemist of LLC “Karpatnaftohim”;
Shmalster N.V. – Masters, Ph.D. student of Department of General and Applied Chemistry.

[1] H.A. Sirenko, R.V. Hrinyevych, I.I. Novikov, Thes. of the Rep. of the all-union Scient. and Techn. Confer. "Tribonica and antifriction material science" (NPY, Novochekekassk, 1980), p. 156. (in Russian).
 [2] H.A. Sirenko, I.I. Novikov, V.P. Zakharenko, A.M. Zavoyko and etc., Grease for high-pressure ethylene compressors: A.S., 1063105 USSR, MKI S 10 M1/28 / - No 3263977; Declaring. 23.03.81, (47), (1983). (in Russian).
 [3] A.M. Zavoyko, I.I. Novikov, H.A Mirenko and etc, Chemical and petroleum engineering (1), 19 (1984) (in Russian).
 [4] A.M. Zavoyko, I.I. Novikov, H.A. Mirenko, A.H. Platonov, On the selection of oils for the production of high-density polyethylene (NiiTehchim, Moskva, 1987). (in Russian).
 [5] H.O. Sirenko, Science Zb. "Bulletin of the All-Ukrainian scient. and prof. Assoc. of M. Mikhnovsky, (9),1 (1998) (in Ukrainian).
 [6] H.O. Sirenko, O.V. Kuzyshyn, F,V, Zavoiko, Problem of Tribology (4), 149 (2003).
 [7] Advertising information of ELF Aquitaine (France) at the exhibition "Neftegazekspo-79", (TSINTIKHIMNEFTEMASH, Moskov, 1979), (18/12), p.3 (in Russian).

- [8] Polybutene – Polyvis. Bulletin «Cosden Petroleum Corporation». – Translation No. P-121, (VNIINEFTEKHIM, Lviv, 1964), p.3. (in Russian).

Г.О. Сіренко, І.В. Сулима, Н.В. Шмальцер

Проблеми вибору мастил для етиленових компресорів високого тиску. 3. Дослідження в'язко-температурних властивостей мастил

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, вул. Шевченка, 57,
м. Івано-Франківськ, 76018, Україна, irunchyk.frt@gmail.com*

Вивчено в'язко-температурні властивості нафтових та полігліколевих олив та композицій на їх основі. Досліджені мастила для етиленових компресорів високого тиску оцінюються за складним критерієм, що включає співвідношення в'язкостей олив за двох температур; відносний і інтервальний температурний коефіцієнти в'язкості та три коефіцієнти адекватного рівняння апроксимації залежності логарифму в'язкості від логарифму температури. Комплексна оцінка дозволила скласти ряди ефективності олив.

Ключові слова: мастило, етиленові компресори, відносний температурний коефіцієнт, інтервальний температурний коефіцієнт, логарифм в'язкості.

В.В. Прокопів, Л.І. Никируй, О.М. Возняк, Б.С. Дзундза, І.В. Горічок,
Я.С. Яворський, О.М. Матківський, Т.М. Мазур

Сонячний термоелектричний генератор

*ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»,
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76000, Україна, e-mail: prkvv@i.ua*

Розроблено комплексну систему генерування електричної енергії «Термоелектричний генератор – сонячний колектор». У якості матеріалів вихідних термоелементів синтезовано легований стибієм PbTe (n-тип провідності) та потрійна сполука PbSnTe (p-тип).

Ключові слова: термоелектричний генератор, сонячний колектор, плюмбум телурид.

Стаття поступила до редакції 23.08.2017; прийнята до друку 05.09.2017.

Вступ

Сонячна енергія відноситься до відновлюваних джерел енергії, які є безкоштовними та доступними протягом цілого року. Слід розрізняти енергію, яку можна отримати через сонячне випромінювання та сонячне тепло.

Щодо спектру сонячного випромінювання, то сьогодні ця енергія ефективно перетворюється у електричну через фотоелектричні панелі (монокристалічні, полікристалічні чи плівкові). Одним із варіантів пристроїв, які накопичують теплову сонячну енергію є сонячні колектори, які застосовують для опалення промислових і побутових приміщень, гарячого водопостачання виробничих процесів, побутових потреб.

Щодо застосування термоелектричного ефекту для генерування електроенергії (ефект Зеебека), то важливим є те, що він має місце як для відновлювальних джерел енергії, так і для невідновлювальних [1]. У першому випадку як джерело тепла можна використовувати, наприклад, пряме сонячне тепло. Концентрування сонячної енергії (використання спеціальних поверхонь, систем лінз, дзеркал) дозволяє суттєво підвищити ККД кінцевого генератора.

Термоелектричним ефектам присвячено багато публікацій. Основним питанням, яке наразі стоїть перед термоелектричним матеріалознавством, є покращення властивостей та зменшення вартості сучасних термоелектричних матеріалів. Щодо покращення властивостей, то тут можливі різні шляхи: створення багатокомпонентних чи композитних матеріалів [2-4] або перехід від

об'ємних матеріалів до наноструктурних [5, 6].

Авторами даної роботи запропоновано конструктивне рішення з метою використання сонячного колектора для нагрівання термоелектричного модуля та наступної генерації електроенергії. Така установка є порівняно невеликою, мобільною, та, що найбільш важливо, вона може працювати поза мережевими системами електропостачання для забезпечення електроенергією малих промислових або побутових потреб.

Слід зазначити, що вже сьогодні вартість 1 Вт виробленої термоелектричної енергії складає приблизно 1 USD, що співмірне із вартістю електроенергії, генерованої фотоелектричними панелями [7,8]. Хоча тут потрібно зауважити, що ця вартість враховує саме генерування термоелектричної енергії та її наступну передачу для навантаження (без використання акумуляторів). А якщо врахувати, що джерелом тепла для генерування термоелектрики є, в основному, відпрацьоване тепло, або тепло сонця чи земних надр, яке є безкоштовним для людей, то низький ККД промислових термоелементів (4-7%) не стає на заваді розвитку термоелектрики. Причому, у сучасних гібридних системах вдається досягнути досить високих ККД. Так, для комплексної системи «сонячний колектор – термоелектричний генератор», автори [7] повідомляють про ККД 23 %, а у [10] навіть сягає 40 %.



Рис. 1. Фотографія сонячного термоелектричного генератора.

I. Експериментальна установка

Фото конструкції сонячного термоелектричного генератора (СТЕГ) наведено на рис. 1. Він поєднує в собі вакуумний тепловий сонячний колектор з термоелектричним генератором (ТЕГ), а також сонячну панель.

Тестовий варіант сонячного колектора складається з чотирьох вакуумних трубок діаметром 58 мм і довжиною 500 мм (рис. 1). Зібране тепло через теплову трубку передається конденсатору до якого приєднана конструкція із привареною мідною пластиною для розміщення термоелектричного модуля. Для відведення тепла від “холодної” поверхні термоелектричного модуля використовується радіатор з вентилятором (рис. 2). Всі термоінтерфейси нанесені теплопровідною пастою КПТ-8.



Рис. 2. Фото розміщення термоелектричного модуля на конденсаторі вакуумного колектора.

II. Термоелектричні модулі

Конструктивно термоелектричний модуль виготовляють у вигляді матриці термоелементів р- і n-типу які з'єднані послідовно. Для забезпечення електричного контакту використано мідні пластини, які припаюють до термоелементів. З обох сторін модуль захищено теплопровідною керамікою.

Напівпровідникові елементи термоелектричних модулів отримували методом холодного пресування з наступним відпалом. Порошок для компактування розмелювали у кульовому млині із попередньо синтезованих полікристалічних злитків. Синтез проводили у вакуумованих кварцових ампулах до залишкового тиску 10^{-4} Па. Ампули піддавали детальній очистці, яка включає промивання у суміші $\text{HNO}_3:\text{HCl}$ та багаторазове почергове промивання дистильованою водою і спиртом, осушення в печі при $T = (420-470)$ К. Після цього ампули завантажували починаючи з найбільш легкого компоненту. Для синтезу використано речовини з вмістом основного компоненту 99,999%.

Для отримання віток n-типу використовувались матеріали на основі легованого сурмою плюмбум телуриду, а для віток р-типу – матеріали на основі твердих розчинів плюмбум-станум телуриду. Оптимальні розміри фракцій знаходились в діапазоні (50-500) мкм, тиски пресування – (1-2) ГПа, температури відпалу отриманих брикетів – (300-500)°С.

Один модуль містить 16 термоелементів діаметром 8 мм і висотою 5 мм поміщених у квадратну матрицю 4x4. Розміри модуля складають 45x45 мм. Товщина мідних комутаційних пластин 0.3 мм, товщина кераміки 1 мм.

III. Блок керування

Електричний блок керування сконструйований на основі мікроконтролера ATmega8A. Він забезпечує заряд вбудованого акумулятора від термоелектричних модулів і сонячних фотоелектричних панелей, роботу двох USB виходів (5 В, 2 А) для заряджання мобільних пристроїв чи іншого навантаження. На чотирирядковому рідкокристалічному дисплеї можуть бути виведені як генеровані так і споживані потужності, напруги, струм, а також температури “холодної” та “гарячої” поверхонь термоелектричних модулів.

Електрична принципова схема блоку керування наведена на рис. 3. Електричні напруги вимірюються за допомогою вбудованого в мікроконтролер 10-бітного аналого-цифрового перетворювача. Джерелом опорної напруги вибрана прецизійна мікросхема LM4040C30. Струми вимірювали інтегральними датчиками ACS712E. Температури вимірювали за допомогою двох термодатчиків та інтегрального датчика DS18B20. Генерована енергія від фотоелектричних панелей та чотирьох послідовно з'єднаних термоелектричних модулів через DC-DC перетворювач використовується для зарядження вбудованого акумулятора та роботи двох USB.

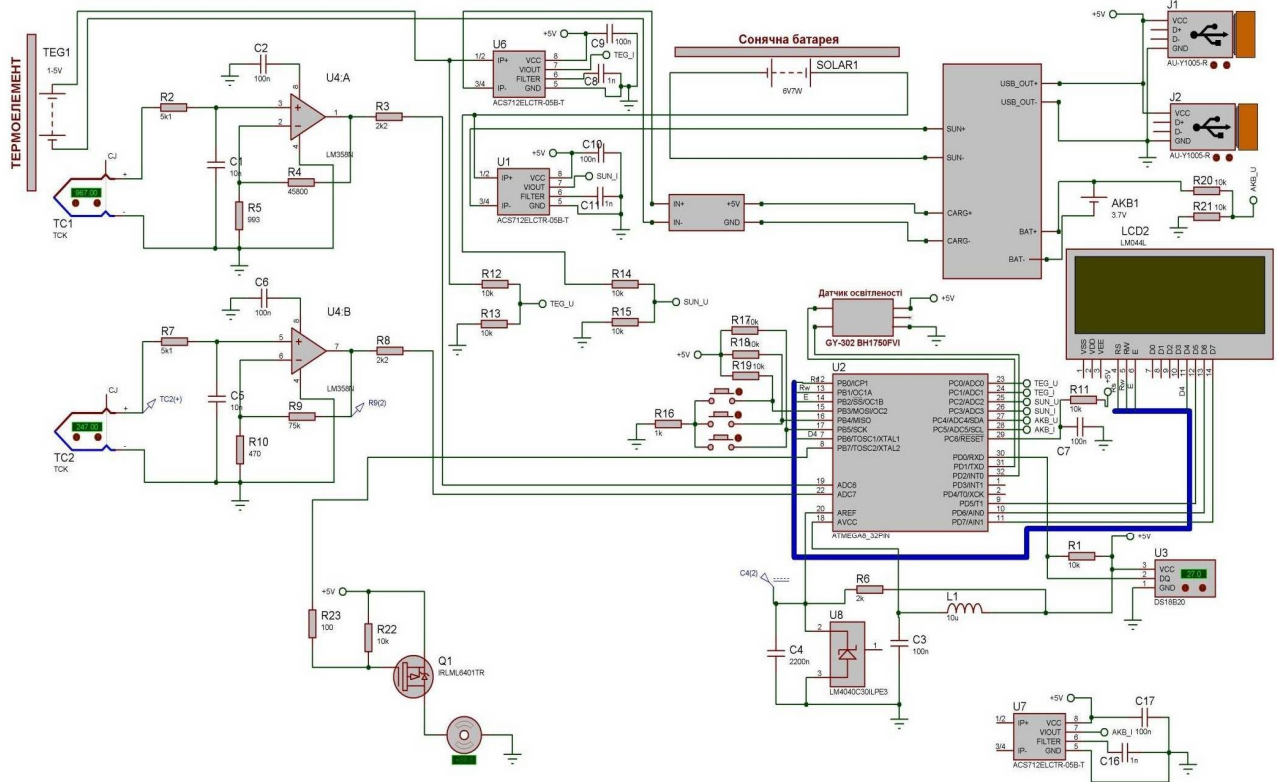


Рис. 3. Електрична принципова схема блоку керування.

виходів. При необхідності для підтримання сталого градієнта температури на термоелектричних модулях контролер може вмикати вентилятори для покращення відведення тепла від радіаторів на “холодних” поверхнях

IV. Експериментальні результати

У табл. 1 наведено термоелектричні характеристики компактованих термоелементів.

Модель фотоелектричної комірки можна зобразити у вигляді схеми, наведеної на рис. 4, а. Вона містить джерело струму, діод, опори R_p та R_s . Фотоелектрична комірка замикає коло через діод (якщо коло розімкнуте), і через зовнішнє навантаження (замкнуте коло). Величина опору резистора R_p є високим, а опір резистора R_s , навпаки, дуже низький.

Таблиця 1

Значення термоелектричних параметрів (коефіцієнт Зеєбека S , питома електропровідність σ , коефіцієнт теплопровідності k , термоелектрична потужність ZT) отриманих термоелементів.

Матеріал	Тип про-сті	S , мкВ/К	σ , Ом ⁻¹ см ⁻¹	k , Вт/(см К)	ZT
PbTe(Sb)	n	250	250	0,01	0,8
PbSnTe	p	90	350	0,005	0,3

Максимальну потужність можна отримати, якщо опір підключеного навантаження дорівнює внутрішньому опору фотоелектричної комірки.

Модель електричної схеми термоелектричного модуля зображено на рис. 4, б. Ця модель схожа до моделі наведеної вище схеми електричної кола фотоелектричної панелі. Зростання електричного струму викликає ріст потужності, яка витрачається на внутрішньому опорі. Якщо між поверхнями термоелектричного модуля створюється різниця температур то електричний струм проходить через навантаження і фіксується певна електрична потужність [1].

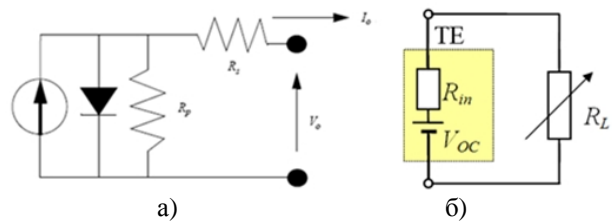


Рис. 4. Еквівалентна електрична схема фотоелектричної комірки (а) та термоелектричного модуля (б).

Напруга розімкнутого кола, яку фіксують на термоелектричному модулі, варіюється параболічно залежно від різниці температур між поверхнями ($\Delta T = T_H - T_C$). Максимальна потужність для термоелектричного модуля спостерігатиметься, коли опір під'єданого навантаження дорівнює внутрішньому опору термоелектричного модуля / генератора.

Експериментальні вимірювання виконувалися

при температурі навколишнього середовища 25°C. Густина потоку сонячного випромінювання складала 2 кВт/м². Максимальна потужність фотоелектричної панелі приблизно склала 6,3 Вт, при опорі навантаження 5 Ом, значення струму і вимірної напруги при цьому дорівнювали, відповідно, 1,1 А і 5,5 В.

Виміряна різниця температур на термоелектричних модулях дорівнювала $\Delta T = T_H - T_C = 115^\circ\text{C} - 40^\circ\text{C} = 75^\circ\text{C}$.

Відповідно, зафіксована термоелектрична потужність термоелектричного генератора була 0,5 Вт.

Висновки

1. Розроблено конструкцію системи прямого перетворення сонячної теплової енергії (на основі сонячного колектора) в електричну енергію через використання термоелектричного генератора.

2. Отримано ефективні термоелектричні матеріали n- і p-типу провідності для використання в якості сонячного термоелектричного генератора.

3. Розроблено блок вимірювання вихідних параметрів та автоматизованого керування сонячним термоелектричним генератором.

Прокопів В.В. – кандидат фізико-математичних наук, професор, завідувач кафедри фізики і хімії твердого тіла;

Никируй Л.І. – кандидат фізико-математичних наук, доцент, професор;

Возняк О.М. – кандидат фізико-математичних наук, доцент;

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

Горічок І.В. – кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник, докторант;

Яворський Я.С. – кандидат фізико-математичних наук, зав. лабораторіями кафедри фізики і хімії твердого тіла;

Матківський О.М. – аспірант кафедри фізики і хімії твердого тіла;

Мазур Т.М. – аспірант кафедри фізики і хімії твердого тіла.

- [1] X. Zhang, L.D. Zhao, Journal of Materiomics 1(2), 92 (2015).
- [2] X. Shi, J. Yang, J.R. Salvador, M. Chi, J.Y. Cho, H. Wang, S. Bai, J. Yang, W. Zhang, L.Chen, Journal of the American Chemical Society 133(20), 7837, (2011).
- [3] I. Horichok, R. Ahiska, D. Freik, L. Nykyruy, S. Mudry, O. Matkivskiy, and T. Semko, J. Electron. Mater. 45(3), 1576, (2016).
- [4] L.D. Zhao, S.H. Lo, Y. Zhang, H. Sun, G. Tan, C. Uher, C. Wolverton, V.P. Dravid, M.G. Kanatzidis, Nature, 508(7496), 373 (2014).
- [5] Z.G. Chen, G. Han, L. Yang, L. Cheng, J. Zou, Progress in Natural Science: Materials International 22(6), 535 (2012).
- [6] M. Ibáñez, Z. Luo, A. Genç, L. Piveteau, S. Ortega, D. Cadavid, O. Dobrozhan, Y. Liu, M. Nachtegaal, M. Zebarjadi, J. Arbiol, Nature communications, 7:doi: 10.1038/ncomms10766 (2016).
- [7] W.Zhu, Y. Deng, Y. Wang, S. Shen, & R. Gulfam, Energy 100, 91 (2016).
- [8] Y. Deng, W. Zhu, Y. Wang, & Y. Shi, Solar energy 88, 182 (2013).
- [9] O. Beeri, O. Rotem, E. Hazan, E.A. Katz, A. Braun, & Y. Gelbstein, Journal of Applied Physics 118(11), 115104 (2015).

V.V. Prokopiv, L.I. Nykyruy, O.M. Voznyzk, B.S. Dzundza, I.V. Horichok,
Y.S. Yavorskiy, O.M. Matkivskiy, T.M. Mazur

Solar Thermoelectric Henerator

Vasyl Stefanyk Prekarpathian University, Shevchenko Str., 57, Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine, e-mail: prkvv@i.ua

Developed a comprehensive system generating electricity “Thermoelectric generator – solar collector”. As of materials weekend thermoelements synthesized doped Sb PbTe (n-type the conduction) and triple compound PbSnTe (p-type).

Keywords: thermoelectric generation, solar collector, Lead telluride.

S.P. Novosyadlyj, R.V. Ivasuyk, M.W. Kotyk

Features Potential Measurements in Submicron High Integral Circuits Structures Using Electro-Optical Effect in Liquid Crystals

*Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, 57 Shevchenko Str., 76018 Ivano-Frankivsk. Ukraine,
e-mail: ivasroks@ukr.net*

The quantitative values of electric potentials in the elements of submicron structures High Integral Circuits in the operating mode can be experimentally determined using electro-optic effect in nematics liquid crystal. This method relates to methods of diagnosing electronic structures of High Integral Circuits using Technical System and relates to the technology of Automated Design System and High Integral Circuits.

Keywords: liquid crystals, highly integrated circuit, automated design system, nematic liquid crystals, twist-effect.

Стаття поступила до редакції 13.02.2017; прийнята до друку 05.09.2017.

Introduction

Liquid crystals (LC) are matter in a state which has properties between those of conventional liquids and those of solid crystals. For instance, a liquid crystal may flow like a liquid, but its molecules may be oriented in a crystal-like way. There are many different types of liquid-crystal phases, which can be distinguished by their different optical properties (such as birefringence). When viewed under a microscope using a polarized light source, different liquid crystal phases will appear to have distinct textures. The contrasting areas in the textures correspond to domains where the liquid-crystal molecules are oriented in different directions. Within a domain, however, the molecules are well ordered. LC materials may not always be in a liquid-crystal phase (just as water may turn into ice or steam).

Examples of liquid crystals can be found both in the natural world and in technological applications. Most contemporary electronic displays use liquid crystals. Lyotropic liquid-crystalline phases are abundant in living systems but can also be found in the mineral world. For example, many proteins and cell membranes are liquid crystals. Other well-known examples of liquid crystals are solutions of soap and various related detergents, as well as the tobacco mosaic virus, and some clays.

I. Features LC(Liquid crystals)

Liquid crystals - organic matter is that having basic

properties of fluids - yield stress, retains a certain orderliness in the relative position of molecules and anisotropy of certain properties characteristic of crystals. The main feature of a liquid crystal state of matter molecules are expressed relative to the total directivity axis. Due to the anisotropy of the LC (Liquid Crystals) have interesting optical properties. Temperature interval of existence liquid crystal phase may be several factors. In the LC (Liquid Crystals) molecules are elongated, most cigar shape is what it determined certain prevailing orientation It is from the orientation of the molecules that some physical properties of the LC (Liquid Crystals) depend, in particular, the dielectric constant ϵ and the refractive index n . [4].

Depending on the degree of ordering of molecules distinguish three types (mesophase) LC (Liquid Crystals):

- Smectic when molecules are placed in pairs, and their longitudinal axes are parallel to each other;
- Nematic, where the molecules are parallel to each other, but offset along their longitudinal axes to the far distance, and layered structure is absent;
- Holistic when repeated structure of nematic crystals, but the vector direction changes in a spiral that is characterized by the quantum structure of LC (Liquid Crystals).

Thus, the main property of LC (Liquid Crystals), due to which it is possible to use as a thermal element for the use of the potentials of the LC (Liquid Crystals) elements of the submicron structures of the HIC (High Integral Circuits), is the ability to organize molecules in the

external electric circle and to change the polarization and the phase of passing light. The main electro-optical effects in the LC (Liquid Crystals) are the dynamic scattering of light and the controlled rotation of the polarization plane in the twisted structure as a twist-effect. The most used in practice is the LC (Liquid Crystals) of a large type. In reproduction devices of the nematic type, which use dynamic scattering of light in the LC (Liquid Crystals), in the absence of an electric field is transparent, that is, it completely passes the incident light without dissipating it. In the case when the regular LC (Liquid Crystals) device is constantly or low-frequency voltage (tens of hertz) voltage, in the LC (Liquid Crystals) there is an optoelectric effect of dynamic scattering, in which the molecules are oriented and their dipole moment behind the field. In such a state, LC (Liquid Crystals) becomes turbulent and non-transparent (diffusion-dispersed), gaining milk-white parameter. For the realization of the optoelectric effect of dynamic scattering, the electric field strength in the LC (Liquid Crystals) should be about 5 eV/cm. For example, for a thickness of LC (Liquid Crystals) 12 mm, it is necessary to apply a voltage of 5 - 50 V. The speed of the LC (Liquid Crystals) cell depends on the chemical composition of the LC (Liquid Crystals) the intensity of the additives that reduce visibility (because the cholesteric additive in the LC (Liquid Crystals) nematic type reduces the time of triggering), temperature, amplitude and frequency of control voltage. The second feature of the nematic LC (Liquid Crystals) is the orientation of their molecules in parallel to the microchannel on the surface of the conductive coating applied to the circuit and another substrate [1].

If the strong substrates of the LC cell turn one relative to the other on $\pi/2$, then in the LC the orientation of its molecules gradually changes from one plate to the other. Indirect polarization of light during its passage through a thin device of the LC also changes with the screw-like structure of the LC (Liquid Crystals) molecules by on $\pi/2$. And when applied to the electric field, the molecules of the LC (Liquid Crystals) will be calculated as a screw, the so called twist-effect and oriented in the direction of its vector of tension (Figure 1, a). Figure 1b illustrates the mechanism of a twist-effect in a nematic LC (Liquid Crystals) and the presence of an electric field. The molecules of the LC (Liquid Crystals) have a certain dipole moment. As a result of the interaction of electric fields in a dipole, a spiral structure is formed from molecules of a liquid crystalline substance (nematic). The layers of the orienting moments on the upper and lower substrates, in conjunction with the dipole structure of the LC (Liquid Crystals), in the absence of an electric field, provide the formation of a plane of polarization of the light flux on $\pi/2$. As can be seen from Figure 1b, the light signal flow disappeared through the upper polarized filter (polarizer) [4].

At the same time, half of the light flux, which does not have azimuthal polarization, is lost. In the remnants of parts of already polarized light that passes through the layer of liquid crystal material, the polarization plane returns to $\pi/2$. As a result, the orientation of the polarization planes of the lower filter and the flow will

pass through it virtually without loss. If the LC (Liquid Crystals) is placed in an electric field, applying the voltage to the addressing electrodes as shown in Figure 1b), because the spiral molecular structure in it will collapse. Then, through the liquid crystal material, the light flux will no longer change the plane of polarization and is almost completely absorbed by the lower polarized filter. The threshold voltage at which the light transmittance begins to decrease is about $U_a = 1,6 - 1,8$ V. Accordingly, LC (Liquid Crystals)(nematic) has two optical states: transparent and non-transparent. And the ratio of passage processes in both states determines the contrast of the image. At parallel axes of polarization of films of polarizers there is already an inverse effect. Thus, the LC (Liquid Crystals) cell is optically represented by an electric filter (other than an electro-optical modulator) and needs an external illumination.[4]

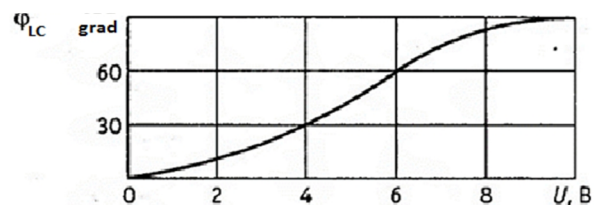


Fig. 1, a. The dependence of the angle of rotation of the polarization plane on the voltage on the electrodes of the liquid crystal cell.

II. Experiment technique

Measurement of electrical potentials of sub-micron structures of the HIC(High Integral Circuits).

Quantitative values of the electrical potentials of the HIC (High Integral Circuits) elements in the working mode, as well as in the actual contrast, can be determined by the electro-optical effect in the nematic LC (Liquid Crystals), the properties of which were considered in section 1. The electro-optical effects in nematic liquid crystals (LC) due to the interaction of the visco-elastic forces, the orientation action of the substrate

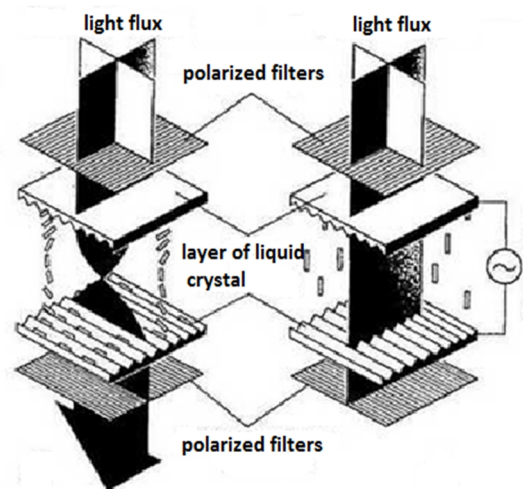


Fig. 1, b. Illustration explaining the mechanism of a twist-effect in nematic LC (Liquid Crystals).

and the excited field, are the nature of the thresholds. For typical NLC (Nematic Liquid Crystals), the threshold voltage U_n is in interval 1-8 V and is determined by the following formula:

$$U_n = \pi \sqrt{\frac{4\pi R}{|\Delta\varepsilon|}}$$

where R - is the twist-effect coefficient of elasticity, $\Delta\varepsilon$ - is the anisotropy of dielectric insensitivity.

The threshold or quantitative nature of the electron-optical effect in the NLC (Nematic Liquid Crystals) can be diagnostically used to determine the quantitative characteristics and parameters of the HIC (High Integral Circuits) structure, including semiconductor devices in the industry for schematic analysis, and for their electrophysical diagnostics of reliability. The most important is the use of NLC (Nematic Liquid Crystals) to determine the quantitative characteristics of the voltage of significant electrical potentials (apparently phonograms) on the elements and nodes of the operating HIC (High Integral Circuits) structures (especially sub-microns) when modeling their parameters. Already within the framework of the test control, attempts were made to use electro-optical effects in the NLC (Nematic Liquid Crystals) to obtain not only a qualitative picture of the distribution of electrical potentials, like the voltage contrast, but also for their quantitative values of the signal ADS (Automated Design System). For example, if on the surface of the crystal structures of the HIC (High Integral Circuits) to apply an oriented layer of LC (Liquid Crystals), and then apply the voltage to the structure of the HIC (High Integral Circuits), then under the action of the surface electric field in the layer of the LC (Liquid Crystals) will disappear changes in the initial orientation and birefringence, which can already be observed in the polarized light of the microscope. By comparing the visual images of the reorientation of the LC (Liquid Crystals) to the research and the reference test structure, one can promptly analyze the electrical modes of the HIC (High Integral Circuits) structure and obtain information on the causes of its defect. However, this method did not allow determining the quantitative values of electrical potentials of HIC (High Integral Circuits) elements and nodes.

The magnitude of potential structures on the surface of HIC (High Integral Circuits) can be judged from the brightness of light cast LC (Liquid Crystals) layer over remote regions of topological scheme. However, this method only determined electric potentials on areas HIC (High Integral Circuits) structure over which is the reorientation of the NLC (Nematic Liquid Crystals) under its own electric field over the surface included in the power mode crystal structure HIC (High Integral Circuits), while it is necessary that the electric field of the specified regions reached a certain value. If its value is less than this value, then the electrical potentials do not appear. This method is quite labor-intensive in the field of optical information and does not provide the necessary accuracy of their fixation.

This measurement option is also possible [5]. On the surface of the investigation of the HIC structures, an oriented NLC (Nematic Liquid Crystals) - layer applied by a plate with a transparent conductive layer

In_2O_3 та $6SnO_2$ is drawn to the NLC (Nematic Liquid Crystals). When the HIC (High Integral Circuits) circuit is released to the operating mode, a test voltage is applied to a transparent conductive layer with a strong substrate. In this case, over certain regions of the structure of the HIC (High Integral Circuits) in the NLC (Nematic Liquid Crystals) arise under the action of the electric field of birefringence, which in polarized light manifests itself in the form of an optical topological pattern, that is, they determine the regions of circuits with the same potential - that is, to fix the logical image - the state of the scheme. However, this method can be not accurately determine the values of potentials (complex amplitudes), whose values are particularly important for signal ADS (Automated Design System). For the determined quantitative values of the electric potentials of the cast elements and the topological areas of the WSI structures, the voltage filtrate (potential) is transmitted over the transparent conductive layer of the substrate at the moment of reorientation of the NLC (Nematic Liquid Crystals) over the analytical region of the HIC (High Integral Circuits) topological circuit [4].

The reorientation of the NLC (Nematic Liquid Crystals) takes place more when the primary voltage is reached between the transparent electrode and the exploration region of the topological circuit of the value of the reorientation threshold U_a . In other words, if φ_k is the potential on the nominal area of the topological circuit, and φ_n - potential in the transparent emerald, then the reorientation proceeds under the condition $\varphi_n - \varphi_k \geq U_n$ or $\varphi_k - \varphi_n \geq \varphi_k$. At the start of the reorientation process, $\varphi_k = \varphi_n - U_n$. For a given type of NLC (Nematic Liquid Crystals) there is always a known threshold voltage U_n . In the case of fixed φ_n (at the moment of reorientation) in place $\varphi_k = \varphi_n - U_n$.

The scheme of implementation of the proposed method is shown in Figure 2, a.

Thus, the fixation of the value of the monotonically changing voltage over a transparent electrodes electrode at the moment of reorientation of the NLC (Nematic Liquid Crystals) over the topological domain of the HIC structure (node elements) allows us to use the universal

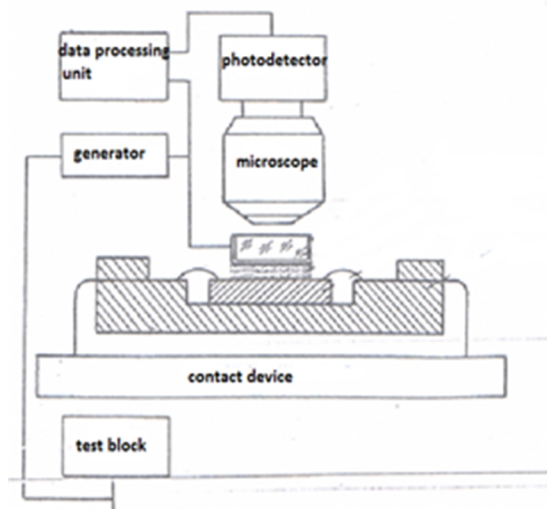


Fig. 2, a. Scheme for measuring electrical potentials.

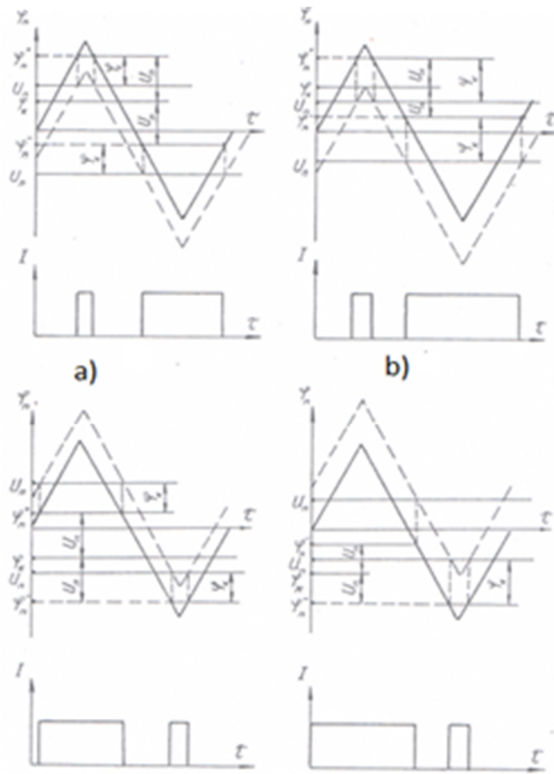


Fig. 2, b. The capacitance measurement diagrams (φ) on the transparent electrode (continuous line), the difference $\varphi_n - \varphi_k$ (dotted line) and the brightness for $|U_n| > \varphi_k$, a) $|U_n| < \varphi_k$, b) for $\varphi_k > 0$ and $|U_n| > \varphi_k$, c) $|U_n| < \varphi_k$ for $\varphi_k < 0$.

value of the threshold voltage U_n of the NLC (Nematic Liquid Crystals) reorientation to determine the complex amplitude (phase) potential in any area of the HIC (High Integral Circuits) circuit.[5]

The structure of the HIC (High Integral Circuits) is installed in the contact device - the probe table. On its surface is applied a layer of oriented, for example, with crossed paperweights translates into reflected polarized light. Using the test block, a given power supply mode of the HIC (High Integral Circuits) structure is given, which determines the qualitative and quantitative distribution of electrical potentials on the crystal surface of the HIC (High Integral Circuits) structure. And the generator supplies a periodic signal to the transparent conducting electrode, for example a triangular shape.

The corresponding voltage change diagrams in time τ , set on the transparent electrode potential φ_n the difference $(\varphi_n - \varphi_k)$ and brightness are shown in Figure 2, b. Potentials φ_n on a transparent conductive electrode, which attained a reorientation of the NLC (Nematic Liquid Crystals) in the diagrams in Figure 2b, marked, respectively, φ_n^+ - the potential for initiation of the reorientation of the NLC (Nematic Liquid Crystals) with positive potential on a transparent electrode and φ_n^- - with a negative one. The potential on the investigated element (nodes) of the HIC (High Integral Circuits) structure is defined as follows: $\varphi_k = \varphi_n^+ - U_n$; $\varphi_k = \varphi_n^- - U_n$;

In this case, if φ_k is defined in the region of positive

values of the φ_n diagram, then use U_n with a "+" sign, and if in the field negative values φ_n always satisfy condition: $\varphi_k > 0$, if $|\varphi_n^-| < |\varphi_n^+|$ and if $|\varphi_n^-| > |\varphi_n^+|$. For example, let the NLC (Nematic Liquid Crystals) reorientation $U_n = \pm 4.5B$, and the measured potential of the beginning of the reorientation of the NLC (Nematic Liquid Crystals) in the region of positive values $\varphi_n^+ = 6B$, and in the region of the discrete values of $\varphi_n^- = -3B$ then $\varphi_k = \varphi_n^+ - U_n = 6 - 4.5 = 1.5$, if $\varphi_k = \varphi_n^- - U_n = -3 - (-4.5) = 1.5B$.

At the moment, which corresponds to the beginning of the reorientation of the HIC (High Integral Circuits), the brightness of the reflected NLC layer of light changes. The fixation of the moment of reorientation of the NLC is carried out with the help of a photodetector. Then the electrical signal from the photodetector is transmitted to the data processing base. Here also comes the electric signal from the generator. The data processing base requires a differentiating link, a comparison scheme, a memory register, and a schema of outputting data on the display board. In the reorientation of the NLC in the photodetector there is a step of the current, which also plays the role of the sync pulse for registering data in the memory register of the data processing unit. At the same time, the value of φ_n , corresponding to the moment of reorientation, is memorized in the memory register. Using different methods and comparison schemes, define the module and the sign φ_k obtained as a biasing (left or right) of the value φ_n and the value U_n , which is entered into the processing unit as a constant value. The scheme of outputting the data of the formulas of the signal on the display board, which illuminates the sign and the magnitude of the potential of the analyzing area of the element or the input structure of the HIC (High Integral Circuits).[2].

As shown in the diagrams (Figure 2, b), the sign of the determined value φ_k of the analyzing region of the region of the topological structure of the HIC can be compared with the duration and sequence of the pulses of light in the process of changing the value of φ_n . If at first (with $\varphi_n > 0$), then a shorter pulse of light shines than the next ($\varphi_n < 0$), then $\varphi_k > 0$. If at first ($\varphi_n > 0$) there passes a longer pulse of luminescence than the next with ($\varphi_n < 0$), then we obtain $\varphi_k < 0$.

The received diagrammatic picture of the distribution of electric potentials on the topological structure of the HIC allows to analyze areas with abnormal potentials, to conduct an analysis and to find out the reasons for their occurrence.

Determination and analysis of the distribution of electrical potentials of the investigated structures HIC (High Integral Circuits) allows to develop technical recommendations for the improvement of the scheme of technical, technological, topological or functional solutions in the design of structures HIC (High Integral Circuits), as well as in the process of their serial production in order to increase the availability of suitable and reliability diagnostics.

Threshold nature of the reorientation of the NLC allows to determine also the quantitative characteristics of the electrical properties of semiconductor structures HIC (High Integral Circuits). The local significance of

resistivity and conductivity of different functional layers, the magnitude of current losses due to the dielectric isolation of the pockets, the electrical properties of dielectrics and the magnitude of the current losses through them, the threshold stresses of parasitic transistors (acts as a test method in technological ADS (Automated Design System)). The quantitative value of the conductivity of the specific resistance of the screw dielectric and the currents of loss through it in the semiconductor structures HIC (High Integral Circuits) is determined with the help of existing electrophysical control. The plate from the gate insulator, in which the aluminum alloying sites are applied to the entire width, are installed in the NLC-cassette. A transparent electrode is monotonously fed by a growing voltage, and its value is fixed, at which a reorientation of the NLC (Nematic Liquid Crystals) begins to occur, observing us with aluminum vessels.

If the reorientation is achieved at a potential difference between the plate and the transparent electrode (TE), which is equal to the pow voltage, because such areas become frozen on the substrate. If this voltage U is greater than the threshold U_n , then $U - U_n$ -voltage is applied to the dielectric, and its value expresses the degree of current losses through the diameters with an area equal to the aluminum. (from the relation $\frac{U-U_n}{U_n} = \frac{\rho_d \delta_\alpha}{\rho_{pk} \delta_{pk}}$, where $\rho_d \delta_\alpha$ - is the characteristic impedance and dielectric thickness, $\rho_{pk} \delta_{pk}$ is the specific resistance and the thickness of the LCD layer), the following conclusion can be made.

Since the value $\delta \delta_\alpha \rho_{pk} \delta_{pk}$ is most often seen from the technology and can be measured, it is easy to determine ρ_d under aluminum metallization here. The aggregate of such data in all aluminum plates on the plate substrate gives a picture of the distribution ρ_d in the area of the plate. The loss current through the closure dielectric when the NLC reorients over the aluminum plate is determined by the formula $I_{loss} = \frac{U_n S_{al}}{\rho_{pk} \delta_{pk}}$ where S_{al} is the area of the aluminum plate. That is, you can locally determine any electrophysical parameters of test control.

III. Results and their discussion

Use of NLC to remove the temperature field of HIC crystal structures.

The most frequent types of refusals HIC (High Integral Circuits) are characterized by the release of heat in the local areas of their structure. Therefore, the study of the temperature fields of the WSI structure allows qualitative detection of the defect and electrophysical diagnostics.

There are several ways to register a temperature field HIC (High Integral Circuits). The most common method is to obtain a thermo-dependent color picture of the liquid crystal phase in cholesteric LC, and in infrared radiometry. However, the resolution of these methods is not sufficient to study defects in modern low-power and with a large degree of integration HIC (High Integral Circuits). It is precisely the method based on the phase

transition in nematic liquid crystals (NLC) that allows for a high separation and sensitivity than infrared radiometry and the method of CRC. This is due to the fact that the temperature difference of the phase transition in the NLC is very small (0.01°) and is clearly fixed with a microscope, complete with polarizers. It is the NLC characterized by birefringence and, therefore, in the crossed polaroid film NLC, which is applied to the surface of the structure HIC (High Integral Circuits) looks like a bright field.

If the temperature of the surface of the structure (which is formed by an external heater) is raised, then in local areas where it begins to exceed the value of the phase transition of the NLC to an isotropic liquid, the birefringence disappears and these places already look like black spots. At the edge of the black spot, the temperature of the surface is equal to the temperature of the phase transition. On this effect, the definition of the temperature of the surface of the structure of the HIC (High Integral Circuits) is based.

The method of forming a heat-resistant multilayer metallization of the upper level of the wiring of structures of highly integrated circuits, which includes the formation of structures with profile levels in interlayer metallization using a photolithographic process. [3]

In experiments, the structure is studied the HIC (High Integral Circuits) is installed in contact devices - cryostat in table. The overheating of the surface of the WSI structure to a temperature close to the temperature of the mesophase of the NLC can be accomplished with the help of an external heater installed in the contact device. As a heater, a tantalum thin film resistor may be used on a cylindrical substrate. Thermostat allows to remove maps of temperature distribution along the surface of the structure | C | HIC The source of heat can be diffusion resistors or transistors [4].

In Figure 3, a photo of a test structure with a layer of NLC (Nematic Liquid Crystals) is presented. The dark spot in the center of the resistor is the LC, which is already in the isotropic phase.

Upon reaching the structure HIC (High Integral Circuits) by the method of the NLC (Nematic Liquid

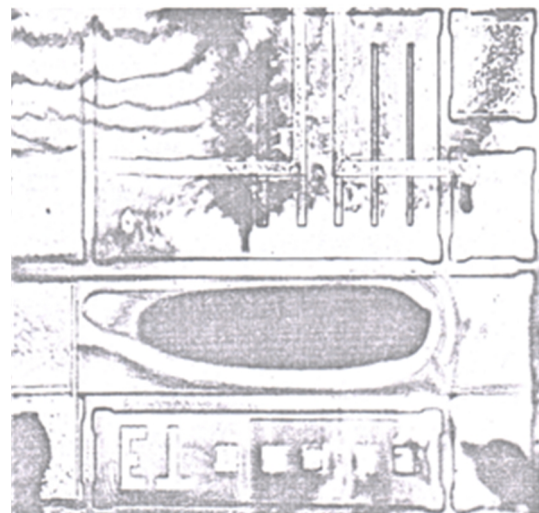


Fig. 3. Test stack with a layer of LC.

Crystals) probe is most often used by the electric field effect, based on the homogeneous orientation of NLC molecules in the gap between the surface of the probe and the surface of the structure HIC (High

Integral Circuits) when moving the microscope table, the NLC (Nematic Liquid Crystals) layer, which is in the gap between the lower surface and the surface of the structure, is moved, and its orientation is practically without delay in a certain place.[5]

For electrophysical diagnostics by the NLC method, a microscope MMU-11 "Epival" is used, with the NLC probe prefixes that are similar in design. At the prefixes to microscopes MMU-11 and "Epival" the corresponding design documentation was developed 920.E2.00s and 920. E1 00sb. Formed NLC probes used to diagnose structures | C | HIC, include the following submicron technology ADS (Automated Design System):

- determination of the quality of the passive layer of the or Al_2O_3 over the metallized layers;
- control of electric contact of contact pads in a crystal;
- control of the electrical contact of metallized crystals with the topological links of the contact pads of the crystal;
- determination of quantitative values of electrical potentials of elements and nodes on the surface of the ADS (Automated Design System) structure.
- control and diagnostics of the quality of the insulated, between the ball, under the shutter and the thin oxide and the opening of the metal windows;
- control of the distribution of the temperature field on the vertices of structures;
- quality control of pocket insulation and insulating oxidative HIC on the basis of structures;
- evaluation of the thickness of the dielectric layer on the conductive substrate;
- quality control between layer insulator .
- control and diagnostics for a closure dielectric in

High Integral Circuits with polypropylene shutter;

- formation of test cells for arbostat-table of probe measurements.

Used in NLC probe prefixes to microscope MMU-11, variable probes, which are cylinders with a surface coated with a transparent conductive film SaO_2 , have a diameter of 0.5-1.5 and a length of 2 and 3 mm. NLC probe prefabricated to the microscopes are convenient for operation, tuning, reliably provide contact with electrically controlled transparent electrode and completely eliminate the possibility of destruction of the wire leads of the crystal and their shortening to the probes, that is, the NLC prefix is universal for different structures of ADS technology.

Conclusions

1. Analyzed electro effects in liquid crystals and envisage their use in SAPR technology.
2. The method of measuring the electrical potential on the surface structure of the LC (Liquid Crystals) using electro twist effect in NLC (Nematic Liquid Crystals)
3. Method of removing exhaust temperature field on the surface of the transparent structure LC to determine the areas of local warming.
4. Developed attachment to microscopes MMU-11 and «Epival» for electrodiagnostics using NLC probes.
5. Designed for ADS(Automated Design System) technology methods electrophysical diagnostics reliability of HIC(High Integral Circuits) structures by NLC.

Novosyadlyj S.P. - Professor, Doctor of Engineering of Department of computer engineering and electronics;
Ivasjuk R. - Student;
Kotyk M.V. - Postgraduate student.

- [1] S.P. Novosyadlyj, AI Terletsky, Diagnosis of submicron structures WSI (Ivano-Frankivsk, 2016).
- [2] S.P. Novosyadlyj, East European Journal of advanced technologies 7, 26 (2009).
- [3] Patent N68204 (USA). Method of formation of heat resistance of multilayer metallization of submicron structures. Inventor: S.P. Novosyadlyi, R.B. Atamanyuk, V.M. Vivcharyk Proprietor : Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, 57 Shevchenko Str., 76018 Ivano-Frankivsk.
- [4] N.P. Hrytsenko, LCD elektronnaya promyshlynot 95 (1992).
- [5] G.Aszodat, J / Isabon, J Janosy 12, 1127 (1981).

С.П. Новосядлий, Р.В. Івасюк, М.В. Котик

Особливості вимірювання потенціалів в субмікронних структурах ВІС з використанням електрооптичного ефекту в рідких кристалах

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76025, Україна, e-mail: ivasroks@ukr.net

Кількісні значення електричного потенціалу генерування елементів субмікронних структур ВІС в робочому режимі можуть бути експериментально визначені електрооптичним ефектом в нематичному рідкому кристалі. Цей метод стосується методів електронної діагностики структур ВІС, що використовують ТК, і відноситься до САІР системи ВІС.

Ключові слова: рідкі кристали, високоінтегральний контур, автоматизована система проектування, нематичні рідкі кристали, твіст-ефект.

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 ; 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)

(найменування видання) Кількість комплектів

На 200 _____ рік по місяцях											
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12

Куди: _____
 _____ (поштовий індекс) _____ (адреса)

Кому: _____
 _____ (прізвище, ініціали)

ПВ	місце	літер
----	-------	-------

ДОСТАВНА КАРТКА - ДОРУЧЕННЯ

На _____ журнал 22938
 „Фізика і хімія твердого тіла” (індекс видання)

(найменування видання) Кількість комплектів

Вартість	передплати		_____грн.____коп.	Кількість комплектів
	_____грн.____коп.	_____грн.____коп.		

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, № 3
Volume 18, № 3

Відповідальні за випуск:

фізико-математичні науки:

доктор фізико-математичних наук, професор **Рувінський М.А.**

хімічні науки:

доктор хімічних наук, професор **Томашик В.М.**

технічні науки:

доктор технічних наук, професор **Ащеулов А.А.**

Комп'ютерна верстка

Юрчишин Л.Д.

Підписано до друку 15.09.2017 р. Формат 60×84/8.
Гарн. Times New Roman. Умовн. друк. аркушів 7,4
Тираж 100 екземплярів.

Друк: підприємець Голіней О.М.
вул. Галицька, 128, м. Івано-Франківськ, 76008
Тел. +38(0342) 58-04-32