

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

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

ISSN 1729-4428

ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE

№ 2
2018
Том 19
Vol. 19

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», 2018
Фізико-хімічний інститут, 2018

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://journals.pu.if.ua/index.php/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://journals.pu.if.ua/index.php/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)

Гжегош Віш (доктор філософії, Жешув, Польща)

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), **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), **Жуковскі 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), **Святек 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

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

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

Grzegorz Wisz (Dr., Rzeszów, Poland)

EDITORIAL BOARD MEMBERS

Ascheulov A. (Dr.Techn.Sci., Chernivtsy), **Boychuk V.** (Dr.Phys.Math.Sci., Drohobych), **Budzulyak I.** (Dr.Phys.Math.Sci., Ivano-Frankivsk), **Borisova A.** (Dr.Techn.Sci., Kyiv), **Chuyko G.** (Dr.Phys.Math.Sci., Kherson), **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 H.** (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

Напівпровідникові квантові точки, як матеріали для лазерів на їх основі	113
<i>С.Д. Бардашевська, І.М. Будзуляк, С.І. Будзуляк, Б.І. Рачій, А.М. Бойчук</i>	
Магнітоопір ниткоподібних кристалів Ge-Si в області переходу метал-діелектрик	130
<i>А.О. Дружинін, І.П. Островський, Ю.М. Ховерко, Н.С. Лях-Кагуй</i>	
Важливі теплові характеристики речовин та їх розрахунки за допомогою потенціалів Гіббса	134
<i>Я.С. Буджак, Т. Вацлавски</i>	
Ізотермічний переріз потрійної системи Ho-Cu-Sn при 670 К	139
<i>Л.П. Ромака, І.М. Романів, В.В. Ромака, М.Б. Коник, А.М. Горинь, Ю.В. Стадник</i>	
Електротехнічна модель провідності плюмбум телуриду, отриманого методом пресування порошку	147
<i>І.В. Горічок, М.О. Галуцак, Т.О. Семко, О.М. Матківський, Р.О. Дзумедзей</i>	
Дослідження структурних, термодинамічних та енергетичних характеристик твердого розчину $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$	151
<i>Л.П. Ромака, Ю.В. Стадник, В.В. Ромака, П.-Ф. Рогль, В.А. Ромака, А.М. Горинь</i>	
Електричні властивості кристалів InSe<Cd>	159
<i>В.М. Камінський, З.Д. Ковалюк, В.І. Іванов, І.Г. Ткачук, В.В. Нетяга</i>	

Хімічні науки

Вивчення взаємодії у системі GeO – В₂O₃ спектроскопічними методами	163
<i>В.Ф. Зінченко, І.Р. Магунов, О.В. Мозгова, Г.В. Нечипоренко, І.В. Стоянова</i>	
Морфологія, фазовий склад та радіологічні властивості золи виносу Бурштинської теплової електростанції	171
<i>І.Ф. Миронюк, Т.Р. Татарчук, Г.В. Васильєва, І.П. Яремій, І.М. Микитин</i>	

Технічні науки

Нові карбіди Ti₂CuC_x та Ti₃Cu₂C_x, отримані спіканням продуктів механохімічного синтезу шихти Ti-Cu з добавками вуглецевих нанотрубок	179
<i>О.І. Наконечна, Н.М. Білявина, М.М. Дашевський, К.О. Іваненко, С.Л. Рево</i>	
Особливості формування НВЧ арсенід-галієвих субмікронних структур великих інтегральних схем	186
<i>С.П. Новосядлий, В.І. Мандзюк, Н.Т. Гуменюк, І.З. Гук</i>	
Використання мікрохвиль для активації бентоніту у процесах сорбції іонів нікелю з концентрованих водних розчинів	191
<i>А.З. Кониур, Л.В. Суса, Л.П. Шевчук</i>	

Персоналії

Пам'яті Бойчука Василя Івановича	197
Інформація для авторів	199

С.Д. Бардашевська, І.М. Будзуляк, С.І. Будзуляк, Б.І. Рачій, А.М. Бойчук

Напівпровідникові квантові точки як матеріали для лазерів на їх основі

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ,
76025, Україна, e-mail: svitlana.bardashevcka@gmail.com

Квантові точки (КТ), на сьогодні належать до центральних об'єктів досліджень багатьох наукових груп. Вивчення властивостей структур малих розмірів важливе як для подальшого розвитку електроніки, так і для удосконалення вже існуючих напівпровідникових приладів. На сьогодні є багато методів отримання КТ в лабораторних умовах: метод ультразвукового подрібнення, молекулярно-променевої епітаксії, імпульсної лазерної абляції, а також за допомогою таких методів хімічного синтезу, як металорганічний синтез, синтез у зворотніх міцелах, сольвотермальний синтез, золь-гель синтез, синтез з використанням тіол-стабілізаторів, синтез у неводному середовищі. Найбільш перспективними на даний момент є методи, засновані на використанні явища самоорганізації. Це методи молекулярно-променевої епітаксії та колоїдної хімії, причому останнім методом можна синтезувати кристали, які мають розмір декілька нанометрів і в яких ширина забороненої зони та енергія максимуму піку люмінесценції, визначаються розміром частинок.

Ключові слова: квантові точки, гідротермальний синтез, сольвотермальний синтез, напівпровідникові квантові точки, квантово-розмірний ефект.

Стаття постуила до редакції 17.04.2018; прийнята до друку 15.06.2018.

Вступ

В останні роки значно зріс дослідницький інтерес до напівпровідникових гетероструктур з нульвимірними напруженими нанооб'єктами (квантовими точками (КТ)). Тривалий час низькорозмірні наносистеми формують нову ділянку досліджень у фізиці твердого тіла. Вивчення властивостей структур малих розмірів важливе як для подальшого розвитку електроніки, так і для удосконалення вже існуючих напівпровідникових приладів. Сучасні напівпровідникові технології дозволяють створювати штучне просторове обмеження для квазічастинок. Зважаючи на це, напівпровідникові наногетероструктури, а особливо КТ, на сьогодні належать до центральних об'єктів досліджень багатьох наукових груп.

І. Квантові точки: основні поняття

Квантова точка (КТ) – ізольований напівпровідниковий кристал, обмежений за всіма трьома просторовими координатами, з розмірами меншими характерного Борівського радіуса екситону

в даному напівпровіднику. Потенціал практичного застосування КТ пов'язаний з можливістю контролю ефективної ширини забороненої зони при зміні лінійних розмірів.

Квантово-розмірні ефекти відіграють ключову роль в оптоелектронних властивостях КТ. Енергетичний спектр КТ (які називають «штучними атомами») суттєво відрізняється від спектра об'ємного напівпровідника. Існує два базових підходи до опису енергетичного спектра КТ – «зверху-вниз» і «знизу-вверх» [1]. В об'ємному напівпровіднику носій заряду може переміщуватись у всіх трьох напрямках простору. В КТ носій заряду просторово обмежений за всіма трьома координатами, так як, розміри КТ співрозмірні з довжиною хвилі коливання електрона. В результаті, носій заряду в нанокристалі знаходиться в трьохмірній потенціальній ямі [2], що призводить до виродження неперервного енергетичного спектру об'ємного напівпровідника в дискретні рівні.

Важливою характеристикою напівпровідників і напівпровідникових наночастинок є ширина забороненої зони (E_g) між верхнім енергетичним рівнем валентної зони (ВЗ) та нижнім рівнем зони провідності (ЗП). При поглинанні напівпровідником

фотона з енергією, що перевищує ширину забороненої зони, відбувається перехід збудженого електрона з валентної зони кристала в зону провідності. Цей процес, строго кажучи, являє собою утворення двох квазічастинок – електрона e^- з ефективною масою m_e^* і негативним зарядом – в зоні провідності, характеризує збудження електронної підсистеми кристала, і дірки з ефективною масою m_h^* і позитивним зарядом $+e$ характеризує ансамбль електронів валентної зони, з якого був вилучений один електрон. Зв'язний стан електрон-діркової пари утворює воднеподібну квазічастинку - екситон, яка характеризується борівським радіусом екситону a_B [3]:

$$a_B = a_0 \frac{e' m_0}{m}, \quad a_0 = \frac{4\pi e' \hbar^2}{m_0 e^2}, \quad (1)$$

де a_0 - перший радіус Бора атома водню, ϵ_0' - діелектрична стала, ϵ' - діелектрична проникність даного напівпровідника, m_0 - маса спокою електрона, μ - ефективна маса екситона.

$$\frac{1}{m} = \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*}, \quad (2)$$

де m_e^* - маса електрона, m_h^* - маса дірки. Борівський радіус екситона більше, ніж відповідний радіус атома водню і періоду ґратки кристала, так як ефективні маси електрона і дірки є меншими ніж маса спокою електрона, а ϵ' значно більше 1. Для більшості напівпровідників a_B лежить в межах 1-15 нм, що значно перевищує параметри кристалічної ґратки (a_L) і дозволяє отримувати структури, розмір яких d_i за одним, двома або всіма трьома напрямками $a_L < d_i < a_B$. В останньому випадку (при просторовому обмеженні за всіма трьома координатами) отриманий об'єкт є квазі-нульвимірним і називається квантовою точкою.

При розмірі частки порядку a_B і менше екситон відчуває просторове обмеження, електрон-діркова пара локалізована всередині нанокристалів, і екситон може розглядатися як «частинка в ящику» (тривимірної потенціальної ями). Енергія екситону всередині наночастинки є більшою за енергію «вільного» екситона в об'ємному матеріалі, що приводить до збільшення ширини забороненої зони [4].

В об'ємному напівпровідниковому кристалі повна енергія екситона складається з ширини забороненої зони E_g , зменшеної на енергію зв'язку електрона і дірки (енергію екситона) R_y^* , та кінетичної енергії центра мас екситона. Остання для сферичної наночастинки радіусом $r \sim a_B$ відповідає енергії екситона в потенціальній ямі і становить $n^2 \pi^2 \hbar^2 / 2\mu r^2$. Врахування кулонівської взаємодії електрона і дірки дає наступний вираз енергії екситонного збудження сферичної напівпровідникової наночастинки:

$$E = E_{g \text{ bulk}} + \frac{n^2 p^2 \hbar^2}{2R^2 m} - 0,248 R_y^* - \frac{1,78 e^2}{e' R}, \quad (3)$$

$$R_y^* = \frac{e^2}{2e' a_B}$$

Три останніх доданки (3) відповідають енергії локалізації екситону в наночастинці. Величини $n > 1$ відповідають переходу екситона у вищі збуджені стани. Останній член виразу враховує кулонівську взаємодію. Сума перших двох доданків (3) являє собою ефективну ширину забороненої зони в нанокристалах:

$$E_{g \text{ qd}} = E_{g \text{ bulk}} + \frac{n^2 p^2 \hbar^2}{2R^2 m}, \quad (4)$$

Електронно-оптичні властивості квантово-розмірних структур залежать від розміру кристала в напрямку, по якому обмежено рух носіїв заряду. Для анізотропних структур ефективні маси електрона і дірки залежать від напрямку руху і в цьому випадку вираз (3) ускладнюється:

$$E = E_{g \text{ bulk}} + \frac{p^2 \hbar^2}{2} \left(\frac{n_x^2}{m^2 L_x^2} + \frac{n_y^2}{m^2 L_y^2} + \frac{n_z^2}{m^2 L_z^2} \right) - 0,248 R_y^* - \frac{1,78 e^2}{e R}, \quad (5)$$

де μ_i - ефективні маси екситона, L_i - геометричні розміри структури вздовж відповідних напрямків ($i = x, y, z$), n_i - цілі числа [5].

З формули (4) видно, що в міру зменшення розмірів КТ відбувається зростання забороненої зони - енергетичної щільності між рівнями розмірного квантування електрона і дірки, що веде до збільшення енергії оптичних переходів. У першому наближенні ефективна ширина забороненої зони КТ зростає при зменшенні розміру частки як R^{-2} . У цьому полягає основний прояв квантово-розмірного ефекту для напівпровідників - «синій зсув», гіпсохромне зміщення краю смуги поглинання і положення піку люмінесценції. Електронні переходи між рівнями розмірного квантування називають екситонними переходами. Нижній за енергією екситонний максимум ($n = 1$, див. формулу (3)) в спектрах поглинання наночастинок (поблизу довгохвильового краю поглинання) досить чітко детектується і служить джерелом інформації як про електронну будову наночастинок (тобто про ширину забороненої зони КТ- $E_g \text{ qd}$), так і про статистичну характеристику даного ансамблю НЧ (тобто про розподіл часток за розміром) [6, 7]. Енергія першого екситонного піку КТ визначається складом шириною забороненої зони E_g і розміром КТ [8, 9, 10].

Таким чином, застосовуючи різні матеріали і змінюючи розміри частинок, можна варіювати ширину забороненої зони одержуваних КТ в зразковому діапазоні $\sim 4,0 - 0,5 \text{ eV}$ ($\sim 300 - 1500 \text{ nm}$), перекриваючи спектральний діапазон від ІЧ до УФ-області [11].

На рис. 1-2 представлені залежності ширини забороненої зони від її розміру для різних матеріалів.

$$D = (1,61 \cdot 10^{-9}) \lambda^4 - (2,66 \cdot 10^{-6}) \lambda^3 + (1,62 \cdot 10^{-3}) \lambda^2 - (0,43) \lambda + 41,57,$$

де D - діаметр КТ, а λ - положення першого екситонного піку поглинання.

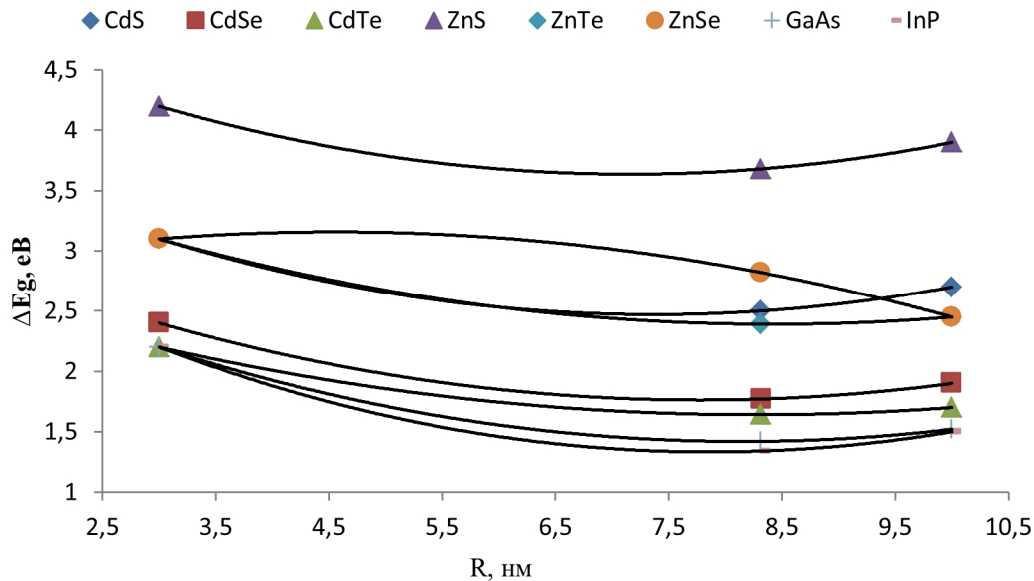


Рис. 1. Залежність ширини забороненої зони квантової точки від її розміру CdS, CdSe, CdTe, ZnS, ZnTe, ZnSe, GaAs, InP.

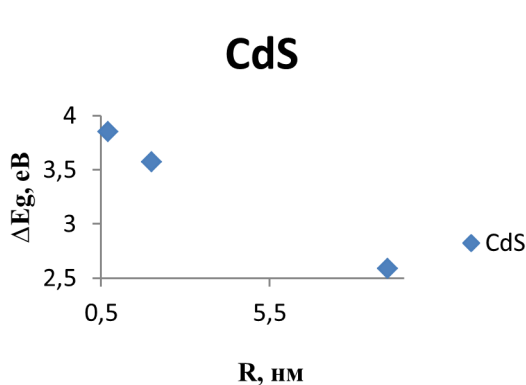


Рис. 1, а. Залежність ширини забороненої зони квантової точки від її розміру CdS з розміром.

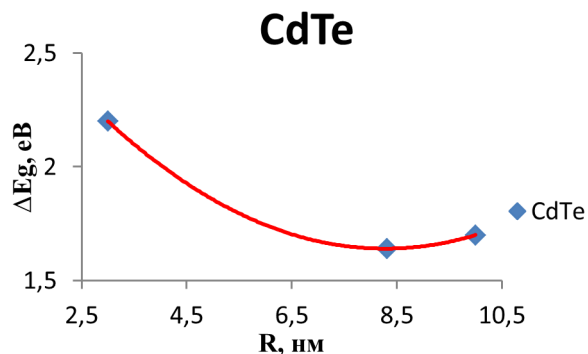


Рис. 1, б. Залежність ширини забороненої зони квантової точки від її розміру CdTe з розміром.

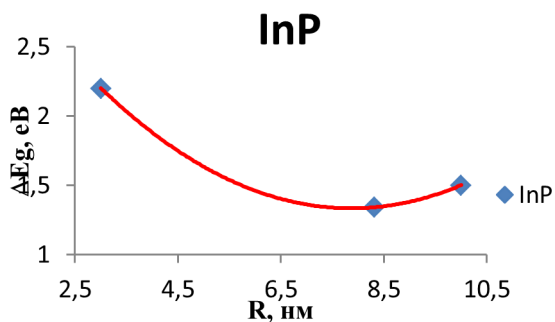


Рис. 1, в. Залежність ширини забороненої зони квантової точки від її розміру InP з розміром.

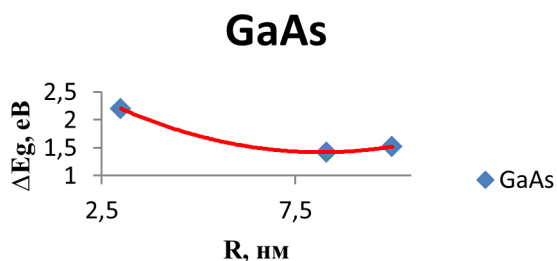


Рис. 1, г. Залежність ширини забороненої зони квантової точки від її розміру GaAs з розміром.

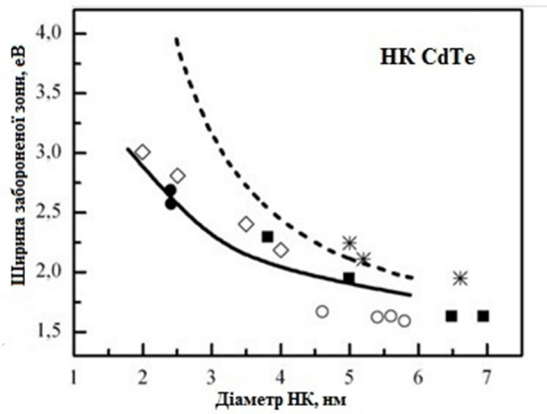


Рис. 2 Зміна ширини забороненої зони нанокристалів CdTe з розміром. Експериментальні дані, отримані при різних температурах: [12](♦) та [12] (○) – 300 К; [13] (○) – > 300 К; [14] (●) – -77 К (більші значення) та 300 К (менші значення). Суцільна лінія – теоретичні значення розрахунків у наближенні сильного зв'язку [15], штрихова лінія – у наближенні ефективних мас.

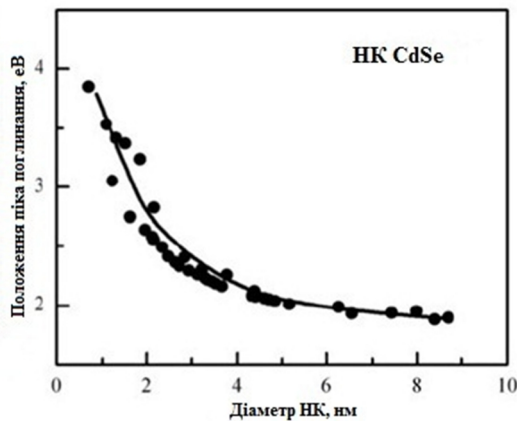


Рис. 3. Залежність діаметра квантових точок CdSe від положення першого екситонного піка поглинання, виміряна при $T = 300$ К. Точки є узагальненням даних з робіт [16]. Розміри нанокристалів визначено з даних просвітлюючої електронної мікроскопії, крім найбільш малих нанокристалів, розміри яких визначені з XRD. Емпірична підгоночна крива залежності розмірів (суцільна крива).

КТ привертають до себе увагу в першу чергу завдяки своїм люмінісцентним властивостям. Напівпровідникові нанокристали володіють рядом параметрів, які дозволяють маніпулювати характеристиками забороненої зони і, відповідно, спектрально-люмінісцентними властивостями. Такими параметрами є розмір, форма і склад наночастинок.

Залежність люмінісценції КТ від їх розміру знаходиться в дуже широкій області спектру – від ближнього ультрафіолетового до інфрачервоного випромінювання. КТ мають великий потенціал практичного застосування всюди, де потрібні змінні, перебудовувані за довжиною хвилі оптичні

властивості – в лазерах, сонячних батареях, світлодіодах [17, 18, 19].

Термін "колоїдна" вводить для розмежування "класичних" квантових точок, вирощених на підкладці методом молекулярно-променевої епітаксії, від золів, одержуваних хімічними методами в розчині.

Колоїдні КТ є суттєво відмінними від систем, що були описані вище, оскільки вони хімічно синтезуються з використанням мокрої хімії і є вільними наночастинками або нанокристаллами, вирощеними у розчині. Колоїдні КТ є підгрупою більш широкого класу матеріалів, які можуть бути синтезовані на наномасштабному рівні з використанням мокрих хімічних методів. При виготовленні колоїдних нанокристалів реакційною камерою є реактор, який містить суміш сполук, що контролюють нуклеацію та ріст. У загальному синтезі квантових точок у розчині кожний з видів атомів, що буде частиною нанокристалу, вводиться у реактор у формі прекурсору. Прекурсор є молекула або комплекс, що містить один або більше видів атомів, необхідних для вирощування нанокристалів. Як тільки прекурсори вводяться у реактивну камеру, вони розкладаються і формують нові реактивні одиниці (мономери), які викликають нуклеацію та ріст нанокристалів. Енергію, потрібну для розкладу прекурсорів, забезпечує рідина у реакторі, або її забезпечують шляхом термічних зіткнень, або шляхом хімічної реакції між рідким середовищем та прекурсорами, або комбінацією цих двох механізмів [20].

Колоїдний метод відноситься до методів зернового росту і дозволяє сильно варіювати концентрацію колоїдних частинок в розчині. Такі колоїдні наносистеми з розмірами частинок від 1 до 100 нм прийнято відносити до ультрадисперсних систем [21]. В органічній розчинник вводять розчини з елементів II і IV груп таблиці Менделєєва, які осідають на молекулах розчинника. При проведенні таких реакцій необхідно ретельно дотримуватися ряду параметрів, таких як рівень рН і концентрація ряду органічних сполук в системі, так як це істотно впливає на розміри частинок в колоїді. Як приклад, синтез колоїдних розчинів КТ CdSe здійснюється в дві стадії [22]. У типовій методиці великі нанокристали CdSe (радіусом близько 2,5 нм) синтезують шляхом поміщення розчину з активних сумішей, що містять Cd і Se, в колбу і нагрівають у вакуумі при температурах вище 100°C. Спочатку йде зростання зерен нової фази. При досягненні певної максимальної температури (~ 200°C) в розчині створюється слабке пересичення, і нанокристали CdSe стають нерозчинними в реакційній суміші. Утворення нових зерен припиняється і при цій температурі квантові точки повільно вирощуються з цих «зародкових кристалів» і збільшуються в розмірах у міру протікання реакції. Розмір частинок контролюють шляхом реестрації, наприклад, фотолюмінесценції зростаючого розчину. Після того, як бажаний розмір часток був досягнутий, розчин охолоджують і кілька разів промивають для видалення побічних продуктів, при цьому

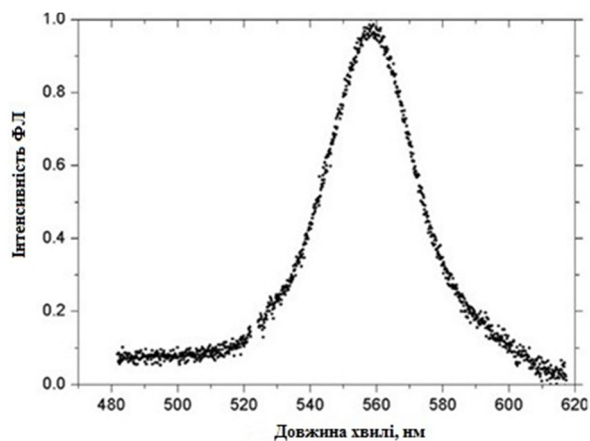


Рис. 4. Спектри фотолюмінесценції колоїдних квантових точок CdSe/ZnSe.

синтезовані частинки CdSe повинні бути нерозчинні в будь-якому застосовуваному розчиннику. Для синтезу менших нанокристалів CdSe (радіуси від 1,0 до 1,5 нм) розчин для росту частинок з тим же співвідношенням реагентів охолоджують, як тільки його температура досягає вищевказаної максимальної. Після осадження і промивання нанокристалів CdSe вони можуть використовуватися в якості ядер в синтезі структур ядро/оболонка CdSe/ZnS. На рисунку 4 представлені спектри фотолюмінесценції колоїдних КТ CdSe/ZnSe

Саме відкриття зручних методів хімічного синтезу золів монодисперсних нанокристалів халькогенідних напівпровідників на початку 90-х послужило каталізатором в дослідженні властивостей даних об'єктів, серед яких слід відзначити, перш за все, присутність дискретних енергетичних рівнів носіїв замість зон об'ємних напівпровідників, причому їх стан через квантово-розмірні ефекти

сильно залежить від розміру нанокристалів. Колоїдні КТ, таким чином, представляють величезний теоретичний інтерес, однак справжню популярність вони завоювали за рахунок своїх практичних властивостей. Відсутність дефектів кристалічної структури разом з хорошою пасивацією поверхні підвищують ймовірність випромінювальної рекомбінації носіїв після фотозбудження, що призводить до високих квантових виходів фотолюмінесценції (до 80%). Ці їхні властивості мають практичне застосування при створенні на їх основі нових поколінь сонячних батарей, лазерів, сенсорів.

II. Класифікація квантових точок

Колоїдний синтез квантових точок відкриває широкі можливості як в отриманні квантових точок на основі різних напівпровідникових матеріалів, так і квантових точок з різною геометрією (формою). Більшість переваг колоїдних КТ пов'язано з наявністю в них квантово-розмірних ефектів [23], із-за того, що їх розміри є значно меншими, ніж довжина хвилі де Бройля електрона для матеріалу, який утворює ядро наночастинки. Фундаментальні параметри оптичних переходів в КТ можуть бути описані з використанням наближення ефективної маси на основі екситонних ефектів [24]. Важливим є можливість синтезу КТ, складних напівпровідників, які характеризуються різними складом, розміром, формою.

2.1. Склад КТ (матеріал напівпровідника)

В першу чергу КТ являють практичний інтерес як люмінесцентні матеріали. Основними вимогами,

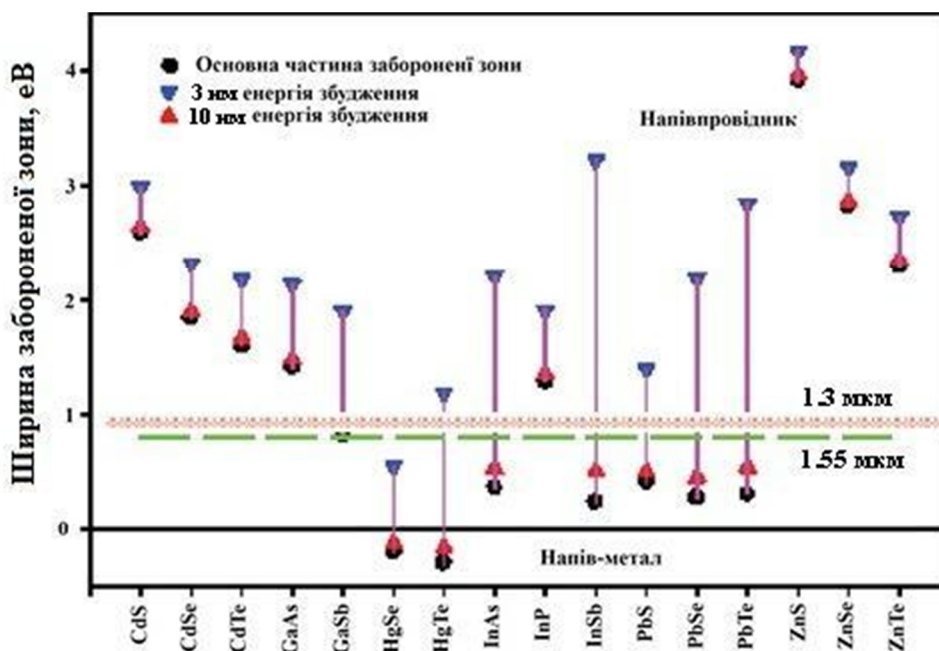


Рис. 5. Діапазони зміни ефективної ширини забороненої зони квантових точок при зміні розміру від 3 до 10 нм зони матеріалу ядра і зміщення максимуму люмінесценції в червону область.

які поставлені до напівпровідникових матеріалів, на основі яких синтезуються КТ, є наявність прямозонного характеру зонного спектра, що забезпечує ефективну люмінесценцію, мала ефективна маса носіїв заряду та прояв квантово-розмірних ефектів в досить широкому діапазоні розмірів в межах розміру нанокристалів. Серед напівпровідникових матеріалів, які використовують для отримання КТ слід виокремити: широкозонні напівпровідники (оксиди ZnO , TiO_2) - ультрафіолетовий діапазон, середньозонні напівпровідники (A^2B^6 , наприклад халькогеніди кадмію), A^3B^5 - видимий діапазон та вузькозонні напівпровідники (A^2B^4 , наприклад халькогеніди свинцю) ближній ІЧ діапазон.

На рис. 5 показана можливість варіювання ефективної ширини забороненої зони для найбільш поширених напівпровідникових матеріалів у вигляді нанокристалів з розміром в межах 3 - 10 нм.

2.2. Форма КТ

Крім складу і розміру серйозно впливає на властивості КТ геометрична форма.

– Сферичні КТ (безпосередньо quantum dots) – це велика частина КТ. На теперішній час мають найбільше практичне застосування. Які найбільш прості в виготовленні. Сучасні експериментальні методи дають змогу створювати багаточарові КТ як закритого, так і відкритого типу [25]. Для сферично-симетричних багаточарових КТ гетероструктур з урахуванням простого параболічного закону дисперсії квазічастинок, моделі прямокутних сферично-симетричних потенціальних ям і бар'єрів методом S-матриці, розв'язки відповідних рівнянь Шредінгера [26], дають можливість визначити залежності енергетичних спектрів частинок від геометричних розмірів шарів наногетероструктури.

– Еліпсоїдальні КТ (nanorods) - нанокристали, витягнуті уздовж одного напрямку. Коефіцієнт еліптичності 2-10. З практичної точки зору даний клас КТ має застосування як джерела поляризованого випромінювання. При великих коефіцієнтах еліптичності > 50 даний тип нанокристалів часто називають нитками (nanowires).

– КТ зі складною геометрією (наприклад, tetrapods), можуть бути синтезовані у достатньо різних формах - кубічні, зірочки та ін. З практичної точки зору tetrapods можуть знайти застосування як молекулярні перемикачі. На даний момент представляють у великій мірі академічний інтерес.

2.3. Багатокомпонентні КТ

Методи колоїдної хімії дозволяють синтезувати багатокомпонентні КТ з напівпровідників з різними характеристиками, в першу чергу з різною шириною забороненої зони. Дана класифікація багато в чому аналогічна традиційно використовуваним в напівпровідниках.

Гетероструктури на основі поєднання InSb, отримані на вузькозонних підкладках InAs і GaSb, є перспективними для створення оптоелектронних приладів, що працюють в середньому інфрачервоному (ІЧ) діапазоні 2 - 5 мкм. Гетероструктури на основі КТ InSb, поміщених у вузькозонну матрицю n-InAs, характеризувалися

електролюмінесценцією в інтервалі довжин хвиль 3 - 4 мкм в широкому діапазоні температур аж до кімнатної. Спостережувана люмінесценція була обумовлена інтерфейсними випромінювальними переходами електронів з самоузгоджених квантових ям на стороні матричних шарів InAs через роз'єднану гетерограницю II роду InSb / InAs на рівні розмірного квантування дірок в КТ InSb. Однак наногетероструктури в системі InSb / InAs працюють тільки в довгохвильовій частині ІЧ діапазону (від 3 до 5 мкм), тоді як для проникнення в короткохвильову частину (від 2 до 3 мкм) будуть потрібні матриці з більшою шириною забороненої зони.

а) леговані КТ

Як правило, кількість домішкових 1-10 атомів на КТ при середній кількості атомів в квантовій точці 300 - 1000. Електронна структура КТ при цьому не змінюється, взаємодія між атомом домішки і збудженим станом КТ носить дипольний характер і зводиться до передачі збудження. Основні легуючі домішки марганець, мідь (люмінесценція в видимому діапазоні).

б) КТ на основі твердих розчинів

Для КТ можливе утворення твердих розчинів напівпровідників, якщо спостерігається взаємна розчинність матеріалів в об'ємному стані. Як і в випадку об'ємних напівпровідників, утворення твердих розчинів призводить до модифікації енергетичного спектра - ефективні характеристики є суперпозицією значень для індивідуальних напівпровідників. Даний підхід дозволяє змінювати ефективну ширину забороненої зони при фіксованому розмірі - дає ще один спосіб управління характеристиками КТ. Прикладом є вбудований прошарок твердого розчину $In_xGa_{1-x}As$ - ($x \sim 0,1-0,4$) у відносно більш товстий (~ 1 мкм) шар GaAs. У КТ подібна потенційна яма обмежує рух електронів і дірок по всіх трьох напрямках. Ширина забороненої зони твердого розчину $In_xGa_{1-x}As - E_g(x)$ менше ширини забороненої зони GaAs 1,43 eВ і лінійно зменшується з ростом x до значення 0,36 eВ в InAs. На межі цих матеріалів виникає гетероперехід так званого "охоплюючого" типу, при якому розриви зони провідності $\Delta E_c(x)$ і валентної зони $\Delta E_v(x)$ утворюють просторово суміщені потенційні ями відповідно для електронів і дірок [27].

в) КТ на основі гетеропереходів

Даний підхід реалізується в КТ типу ядро-оболонка. Властивостями нанокристалів можна керувати, здійснюючи покриття їх оболонкою з іншого матеріалу. Матеріалом оболонки в такій структурі типу "ядро-оболонка" може бути метал, напівпровідник або оксид. Матеріал оболонки дозволяє отримувати покращені властивості нанокристалів. Наприклад, дефекти, локалізовані на поверхні напівпровідникових НК, можуть бути перенесені до буферного шару матеріалу оболонки для отримання НК з вищим квантовим виходом випромінювання. У загальному випадку передбачає утворення контакту двох частин з різних напівпровідників. За аналогією з класичною теорією гетеропереходів можна виділити 2 типи КТ ядро-

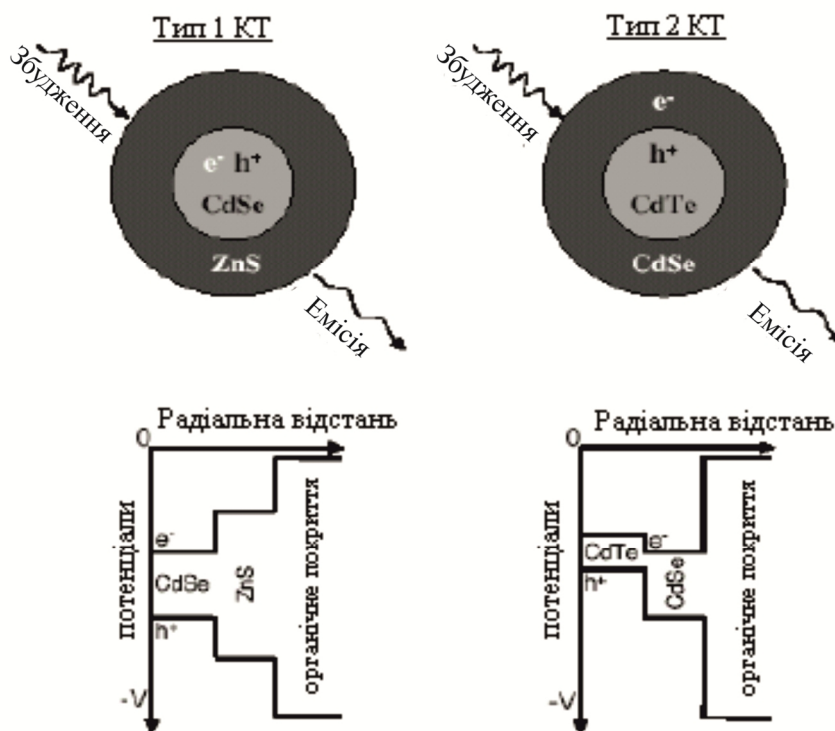


Рис. 6. Схематична будова і зонна діаграма для квантових точок ядро-оболонка з гетеропереходів типу 1 і типу 2. Сталі ґратки в CdSe й ZnSe відрізняються на 13 %.

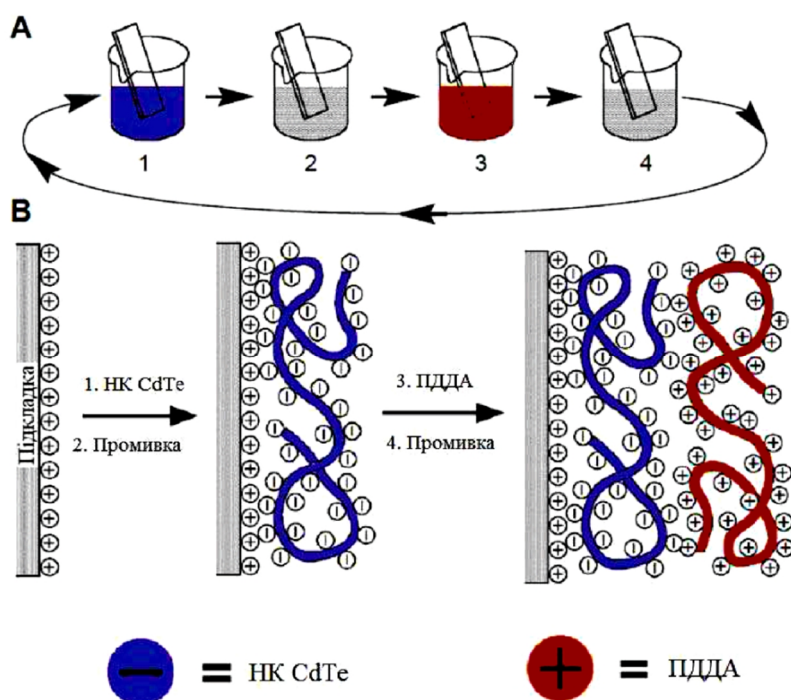


Рис. 7. Схематичне зображення циклічного процесу пошарового осадження плівок з колоїдних розчинів нанокристалів CdTe [29].

оболонка (рис. 6).

Тип 1. Широкозонний напівпровідник є оболонкою, вузькозонний – ядром, співвідношення між ширинами забороненої зони показано на (рис 6). Більш широкозонний напівпровідник виконує роль пасиватора поверхневих станів і локалізує електрон-

діркову пару всередині ядра. Даний підхід використовується для збільшення ефективності люмінесценції.

Тип 2. Ширини заборонених зон напівпровідників можна співставити, проте краї зон зсунуті один відносно одного. Фотозбудженням

носіям заряду енергетично вигідно перебувати в різних частинах такого нанокристалла, наприклад, електрону вигідно перебувати в оболонці, дірці - в ядрі (або навпаки). КТ ядро-оболонка типу 2 демонструють просторове розділення носіїв заряду і можуть бути цікаві для створення систем з великим часом життя фотозбудженої електрон-діркової пари. Іншим ефектом є зменшення ефективної ширини забороненої зони (ширина забороненої зони визначається різницею енергій краю зони провідності матеріалу оболонки і краю валентної зони матеріалу ядра) і зміщення максимуму люмінесценції в червону область.

Для отримання КТ типу "ядро-оболонка" застосовуються різні методики. Ключовими вимогами до таких методик є такі: ідеальний метод повинен давати тільки наночастинки типу "ядро-оболонка", а не наночастинки твердого розчину; ріст шару оболонки повинен бути рівномірним для отримання монодисперсних нанокристалів типу "ядро-оболонка".

Утворення гетероструктур типу "ядро-оболонка" вперше продемонстровано в роботі [28] на прикладі наночастинок CdSe/ZnS і ZnS/CdSe (рис. 7). Такі наночастинки отримуються в результаті контрольованого осадження молекул напівпровідника одного типу (оболонка) на попередньо синтезовані наночастинки іншого типу (ядро). Синтез оболонки здійснюють в колоїдному розчині методами, синтезу однокомпонентних наночастинок. Кристалічні оболонки на нанокристалічному ядрі ростуть незважаючи на те, що сталі ґратки в CdSe й ZnSe відрізняються на 13 %.

Синтезовані також наступні наночастинки типу "ядро-оболонка": HgTe/CdS, ZnS/ZnO й ZnO/ZnSe, TiO₂/SiO₂ й TiO₂/SnO₂, TiO₂/ZnO. Подібні гетеронаночастинки можуть бути, в свою чергу, покриті шаром ще одного напівпровідника.

III. Методи синтезу

Синтез наноматеріалів контрольованого розміру і форми відіграє вирішальну роль в області нанотехнологій. З тих пір, як первинні дослідження їхніх властивостей почалися в 1980-х роках, напівпровідникові нанокристали (так-звані квантові точки (КТ)) продемонстрували багато різноманітних властивостей, характеристик і потенційних застосувань. Мікромасштабні і більші напівпровідникові кристали мають електронні та оптичні властивості, які залежать від їх об'ємних зонних структур. Коли розмір цих кристалів зводиться до нанорівня, вони по суті стають молекулою, і це призводить до унікальних властивостей, які відрізняють нанокристали від їх об'ємних аналогів. Найголовніше в КТ певні властивості більше не залежить від їх зонної структури, а лише від розміру і форми. Наприклад, у випадку CdS, ширина забороненої зони може набувати значень між 4,5 (275 нм) і 2,5 еВ (450 нм), так як їх розмір варіюється від макро- до молекулярного рівня. Енергія вище забороненої зони,

необхідна для додавання надлишкового заряду також зменшується на 0,5 еВ. Цей діапазон в фундаментальних властивостях матеріалу відкриває подальші можливості простежити еволюцію електронних і оптичних властивостей речовини від сипучого матеріалу до атомного кластера.

В даний час є досить велика кількість способів синтезу КТ. Це можуть бути підходи, засновані як на "дробленні" речовини (зверху вниз), так і на "виросланні" КТ (від низу до верху). Нижче розглянуті методи одержання колоїдних КТ-нанокристалів напівпровідника, покритих шубою з молекул стабілізатора. Для синтезу колоїдних КТ використовуються хімічні методи, засновані на рості нанокристалів. В загальному синтез якісних нанокристалів з вузьким розподілом за розмірами представляє певні труднощі. КТ найкращої якості отримані шляхом збільшення в неполярних середовищах - методом, запропонованим С.В. Murtay в 1992р. і поклав початок бурхливому зростанню інтересу до колоїдних КТ.

- Синтез колоїдних КТ в неполярних середовищах

Метод колоїдних квантових точок в неполярних середовищах має ряд безсумнівних переваг:

1. можливість контролю процесу росту КТ
2. хороша пасивація поверхневих станів КТ
3. вузький розподіл за розмірами (на рівні 5-8%)
4. можливість подальшого виділення і очищення КТ.

- Відсутність матриці.

Розроблений на даний момент різновид даного методу включає синтез в координуючому розчиннику і синтез з координуючим прекурсором:

- Синтез в висококиплячому стабілізованому розчиннику (наприклад, триоктилфосфін оксид) [30].

Прекурсори - деметилкадмій і триоктилфосфін халькогенід.

- Синтез в висококиплячому інертному розчиннику (не координуючий розчинник, наприклад дифеніловий ефір) з використанням стабілізуючих прекурсорів (наприклад олеат кадмію) [31]

У колоїдному синтезі можна виділити три основні стадії:

- 1) нуклеація;
- 2) зростання зародків;
- 3) стадія дозрівання Освальда;

1. Стадія нуклеації в перенасиченому розчині.

Відповідно до класичної теорії зародкоутворення нуклеація відбувається спонтанно: в деяких нестабільних ділянках перенасичені розчину молекули або іони розчиненої речовини самі по собі здатні кристалізуватися, утворюючи зародки. Гомогенна нуклеація обумовлена термодинамічно, оскільки перенасичений розчин нестабільний по енергії [32].

2. Стадія зростання зародків.

Колоїдна теорія при інтерпретації явищ, пов'язаних з ростом кристалів, виходить із зв'язку між формою кристала і поверхневою енергією всіх його граней. Згідно дифузійному трактуванню росту кристалів, процес утворення кристалічної грані протікає з великою швидкістю і залежить тільки від

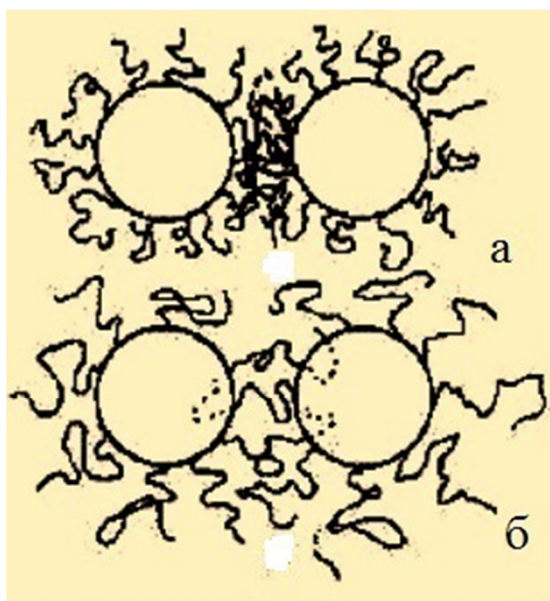


Рис. 8. Механізми, які протидіють зближенню колоїдних частинок за рахунок локального збільшення концентрації (а) і за рахунок механічного відштовхування (б).

швидкості дифузії. Оскільки процес є дифузійним, основний параметр для його регулювання є температура [33].

3. Дозрівання Оствальда

Коли реагенти вичерпані через зростання частинок починається процес дозрівання Оствальда, при якому великі частки продовжують рости за рахунок розчинення дрібніших, зменшуючи поверхневу енергію системи. При цьому відбувається дефокусування. При зменшенні ступеня перенасичення критичного розміру зародки ростуть і частки менші за критичний розмір розчиняються. Якщо реакцію швидко зупинити на цій стадії частки матимуть широкий розподіл за розмірами. На етапі дозрівання Оствальда неможливо отримати монодисперсні частки. Розмір, який залишається після повного зникнення перенасичення частинок можуть досягати декількох мікрометрів, тому нанокристали з хорошим розподілом за розмірами можна отримати лише при вибуховій нуклеації і зупинці реакції швидко після її закінчення і до початку дозрівання Оствальда. Для вибухової нуклеації необхідно створювати високу ступінь перенасичення.

Стабілізація частинок.

Важливим є питання стабілізації золю. Необхідно досягти не тільки заданої дисперсності, а й стабілізувати властивості розчину в часі. Цього можна домогтися за рахунок зменшення енергії поверхневого натягу на межі поділу фаз, що веде до присутності в системі крім дисперсійного середовища і дисперсної фази ще одного компонента - стабілізатора дисперсної системи. Адсорбуючись на межі поділу фаз, він створює структурно-механічний бар'єр і таким чином перешкоджає агрегації. Саме вдалий вибір стабілізатора має вирішальне значення в колоїдному синтезі КТ. Вимоги до стабілізатора

ставляться досить високі: по-перше, він повинен запобігати агрегації частинок дисперсної фази. По-друге, не перешкоджати дифузному росту КТ. По-третє, орієнтуючись на поверхні колоїдні частинки, молекули стабілізатора повинні бути міцно з нею пов'язані ковалентним зв'язком з одного боку, в той час як вільний кінець молекули повинен мати сильну спорідненість до розчинника, тобто у дисперсійному середовищі, забезпечуючи тим самим досить високу «розчинність» КТ, рис.8 І по-четверте, молекули стабілізатора повинні пасивувати поверхню КТ, усуваючи обірвані зв'язки і локалізувати всередині неї носії заряду.

Розмірно-селективне осадження.

«Розчинність» КТ різного розміру різна. На цьому явищі заснований метод розмірно-селективного осадження. Більші частинки можна осадити і отримати розчин практично однакових за розміром частинок. В даний час вдається відокремити квантові точки з діаметрами, які відрізняються тільки на кілька відсотків [30]. Отримана дисперсія середнього розміру складає 5-10% в залежності від складу використовуваного напівпровідника.

IV. Застосування квантових точок

КТ мають великий потенціал практичного застосування. Перш за все це пов'язано з можливістю контролювано варіювати ефективну ширину забороненої зони при зміні розміру. При цьому будуть змінюватися оптичні властивості системи: довжина хвилі люмінесценції, область поглинання. Друга практично важлива особливість квантових точок – це можливість існувати у вигляді золей (розчинів). Це дозволяє легко отримати покриття із плівок КТ оптимальними методами, чи наносити КТ за допомогою струменевого друку на будь-які поверхні. Всі ці технології дозволяють уникнути при створенні пристроїв на основі КТ дорогих вакуумних технологій, традиційних для мікроелектронної техніки. Також за рахунок розчинних технологій можна вводити квантові точки в потрібні матриці та створювати композитні матеріали.

Можливість варіювання довжини хвилі люмінесценції є принциповою перевагою для створення нових лазерних середовищ. В існуючих лазерах довжина хвилі люмінесценції є фундаментальною характеристикою середовища і можливості її варіювання обмежені (лазери зі змінною довжиною хвилі використовують властивості резонаторів і більш складні ефекти). Інша перевага квантових точок - висока фотостійкість в порівнянні з органічними барвниками. КТ демонструють поведінку неорганічних систем.

Можливість варіювання довжини хвилі люмінесценції і легкість створення тонких шарів на основі КТ представляють великі можливості для створення світловипромінюючих приладів з

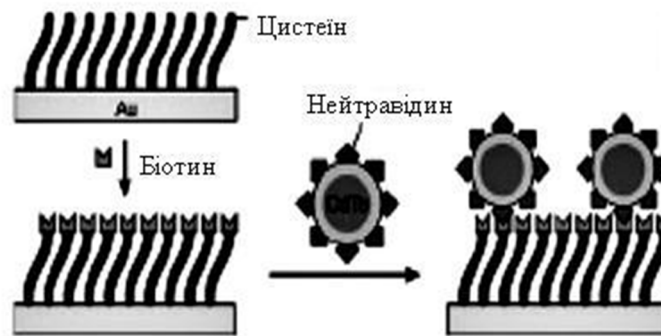


Рис. 9. Збірка електрохімічного сенсора на основі квантових точок CdTe

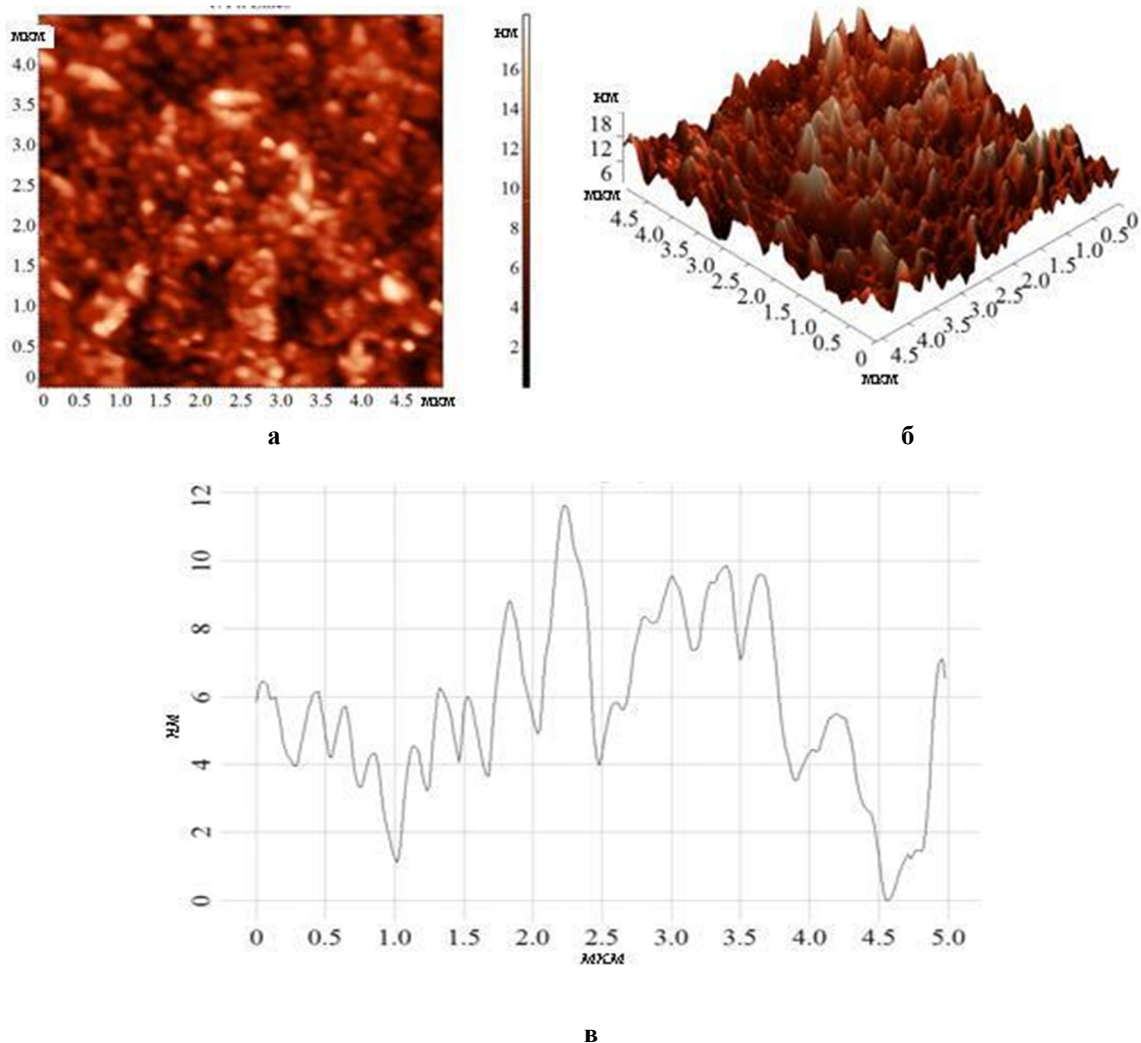


Рис. 10. АСМ-зображення отриманих плівок ZnO а) 2D, б) 3D, в) профіль поверхні.

електричним збудженням - світлодіоди. Більше того, особливий інтерес представляє створення панелей плоских екранів, що вельми актуально для сучасної електроніки.

Створення сонячних батарей є однією з перспективних галузей застосування колоїдних КТ. На даний момент найбільш високим коефіцієнтом перетворення (до 25 %) володіють традиційні батареї на кремнії. Однак вони досить дорогі і існуючі

технології не дозволяють створювати батареї великої площі (це є надто дороге виробництво). У 1992 р М. Gratzel [34] запропонував підхід до створення сонячних батарей, заснований на використанні матеріалів з великою питомою поверхнею (наприклад, нанокристалічний TiO_2). Активізація до видимого діапазону спектра досягається додаванням фотосенсибілізатора (деякі органічні барвники). КТ можуть прекрасно виступати в ролі

фотосенсибілізатора, оскільки дозволяють керувати положенням смуги поглинання. Іншою важливою перевагою є високий коефіцієнт екстинкції (можливість поглинання значної частки фотонів в тонкому шарі) і висока фотостабільність, властива неорганічному ядру.

Використання масивів КТ в якості провідних шарів в мікроелектроніці вельми перспективне, оскільки можливе використання простих і дешевих «розчинів» технологією нанесення. Однак, можливість застосування обмежена на даний момент надзвичайно високим ($\sim 10^{12}$ Ом * см) опором шарів з КТ [35]. Однією з причин є велика відстань між індивідуальними квантовими точками, яку складають при використанні стандартних стабілізаторів типу тріоктилфосфін оксиду або олеїнової кислота від 1 до 2 нм, що занадто великі для ефективного тунелювання носіїв заряду.

Створення флуоресцентних міток на основі КТ є вельми перспективним. Можна виділити наступні переваги КТ перед органічними барвниками: можливість контролю довжиною хвилі люмінесценції, високий коефіцієнт екстинкції, розчинність в широкому діапазоні розчинників, стабільність люмінесценції до дії навколишнього середовища, висока фотостабільність. Також можна відзначити можливість хімічної або навіть біологічної модифікації поверхні КТ, що дозволяє здійснити селективне з'єднання з біологічними об'єктами [36].

Впровадження у виробництво хіміо- та біосенсорів є предметом інтенсивних досліджень в області квантових точок. У таких сенсорах КТ є невід'ємною частиною системи. Інтерес до лазерів на основі КТ в значній мірі був мотивований ранніми теоретичними роботами, в яких був передбачений ряд їх переваг у порівнянні з лазерами на основі квантових дрітків, квантових ям і об'ємних матеріалів: нижча гранична щільність струму, її більш висока температурна стабільність, більш високе підсилення. Однак, згодом детальний теоретичний аналіз показав, що переваги лазерів на КТ можуть бути реалізовані тільки при ретельній оптимізації як характеристик ансамблю самих точок (щільність, розкид за розміром, глибина локалізації основного стану і т.д.), так і конструкції лазера (товщина хвилеводу, профілі легування і т.д.). У зв'язку з цим, розробка методів управління характеристиками масиву КТ, досягнення глибокого розуміння фізичних властивостей оптоелектронних приладів на КТ і оптимізація їх параметрів є надзвичайно важливим і актуальним завданням. В останні роки значно зріс дослідницький інтерес до напівпровідникових гетероструктур InAs/GaAs з нульвимірними напруженими нанооб'єктами InAs (квантовими точками (КТ)) [37, 38, 39]. Такі нанооб'єкти мають високий квантовий вихід фотолюмінесценції і є перспективним матеріалом для створення лазерів у близькій інфрачервоній області спектру [40], яку можна змінювати параметром деформації; *p-n*-структур на напруженій гетеромежі

КТ - матриця; квантових комп'ютерів [41] та багатомодового лазера на основі КТ легованих різними домішками.

Приклади сенсорів на основі КТ, які повністю працюють в електрохімічному режимі рідко зустрічаються в літературі, через труднощі, пов'язані з електрохімією експерименту напівпровідникових нанокристалів. Таким чином, електрохімічні сенсори на основі квантових точок спираються на фрагмент нанокристалу як інтегрований компонент, здатний підвищити електрохімічний сигнал, а не експлуатувати електрохімічний сигнал КТ для функції зчитування. Такі сенсори, як правило, призначені для цільових молекул, які мають біологічну активність.

Електрохімічні сенсори для виявлення нейтравідину, які ґрунтуються на CdTe квантових точках були описані у [42]. Квантові точки CdTe були синтезовані в воді, і піддавались подальшій обробці з метою введення кінцевих карбоксильних груп на поверхню, що в кінцевому підсумку пропонують точку осідання для нейтравідинової сполуки.

Підготовлені КТ активували 1-етил-3-(3-диметиламінопропілом) карбодіїмідом і 4-гідроксісукцинімідом, і нарешті змішали з розчином нейтравідину, щоб досягти з'єднання. Золотий електрод був модифікований з самозібраного моношару цистеміну, згодом біотинільований. Сполуки КТ – нейтравідин були захоплені на верхівці модифікованого електрода завдяки здатності біотину розпізнавати нейтравідин. Формування вузла сенсора контролювали за допомогою експериментів імпедансу і вимірювань атомно-силової мікроскопії.

В кінці, захоплені КТ розчиняли в розчині кислоти, щоб викликати вивільнення іонів Cd_2^+ , кількість яких було визначено за допомогою анодної інверсійної вольтамперометрії. Було виявлено залежність інтенсивності піку від концентрації сполуки КТ- нейтравідин і від ступеня їх зв'язування на поверхні електрода. У даній системі КТ відіграють вирішальну роль посилення поточного сигналу, чого не спостерігалось в контрольованих експериментах (при відсутності КТ).

Селективність сенсора була продемонстрована конкуруючими аналізами з іншими білками (пероксидозою хрому, гемоглобіну і міоглобіну), які не призводять до зміни сили струму, що спостерігається для нейтравідину (рис. 9). Специфічність сенсора заснована на протіканні специфічних і сильних взаємодій, які відбуваються між нейтравідином і біотином (ця пара рецептор-субстрат має постійну стабільність, високу як 10^{15} м⁻¹). Крім того, сигнал сенсора був доведений, лінійно, становить від 0,5 до 100 нг/л з межею виявлення до 0,5 нМ.

Світло-контрольований електрохімічний сенсор на основі КТ [43]. Складається з напівпровідника в поєднанні з ізолюючим шаром. Через наявність останнього, пристрій цього типу показує дуже погану провідність. Проте, провідність змінного струму,

може бути збільшена шляхом освітлення пристрою модульованим світлом, тим самим створюючи електронно-діркові пари. Опромінена ділянка поверхні пристрою визначає активну точку, де може протікати фотострум. Використання точкового джерела випромінювання забезпечує високу просторову роздільну здатність (кілька мікрон), незважаючи на той факт, що фотострум тече також в безпосередній периферії освітленої області, де електронно-діркові пари добре генеруються.

Зокрема, КТ різного розміру і складу, покриті дитіол-лігандом, іммобілізували на золотому електроді шляхом інкубації або спін-покривання. Генерацію фотоструму було досягнуто шляхом локальної подачі потенціалу на електрод і опроміненні його з сфокусованою світловою плямою, отриману від загальної лампи і лінзи. Вимірювання фотоструму проводилися з використанням потенціостата, використовуючи золоту плівку в якості робочого електрода. Ефект матеріалу КТ і поверхню іммобілізації на фотострумів дрейфу, шум, і вплив освітлення фотоструму були випробувані з метою оптимізації підготовки пристрою. Дійсно, виявлено сильну залежність сенсорних характеристик на основі КТ прикріплених до електрода.

Амперометричний біосенсор [44]. був побудований функціоналізацією склоподібного вуглецевого електрода з декількома стінками вуглецевих нанотрубок, прикрашених золотими наночастинками. Модифікований СВЕ додатково розроблений шляхом ковалентного приєднання КТ CdTe з тіоловими покриттями, на якому був іммобілізований фермент метилпараціону. Елемент золота у вуглецеві нанотрубки був введений, як для збільшення площі поверхні так і для каталізу ферментативної реакції, таким чином, забезпечуючи синергетичний ефект на посилення сигналу. У вольтамперограмах метилпараціону проявляється анодний пік, пов'язаний з окисненням *p*-нітрофенолу, продукт гідролізу, що каталізує метилпараціон. Анодний пік зростає при збільшенні концентрації метилпараціона. Сенсор показує низьку межу виявлення, (1,0 нг/мл) і високу селективність для виявлення фосфорорганічних сполук, що містять P-S зв'язок.

Важливою особливістю сенсора є можливість повторного використання, що робить його придатним в принципі, для безперервного моніторингу.

Конструювання хіміо- та біосенсорів є предметом інтенсивних досліджень в області КТ. У таких сенсорах КТ або з'єднані з іншими компонентами і, отже, вона є інтегрованою частиною системи, або вони просто розчиняються в тому ж середовищі аналіту або інших хімічних речовин, необхідних для розробки сигналу біосенсорів. Перше застосування електротермічного генерування хімілюмінесценції, що виникає з квантових точок, було повідомлено в 2004 році Zou і Ju. Були використані нанокристали CdSe, які були депоновані на вершині парафінового - просочення графітового електрода. Підготовлений сенсор був використаний для виявлення перекису водню в умовах зменшення

концентрації аж до 0,1 рМ. Оперативний механізм сенсора залежить від здатності аналіту виступати в якості електрохімілюмінесцентного сореагента.

Принцип дії напівпровідникових газових сенсорів заснований на зміні електропровідності напівпровідникового газочутливого шару при хімічній адсорбції на його поверхні газів. Ця обставина дозволяє ефективно використовувати їх у приладах протипожежної сигналізації, а також в сигналізаторах небезпечних для людини концентрації токсичних газів, де вони можуть розглядатися як альтернативні пристрої поряд з існуючими в даний час оптичними, тепловими та електрохімічними сигналізаторами. Основними матеріалами чутливих елементів таких сенсорів, є напівпровідникові оксиди металів [45, 46] і металовмісні органічні полімери [47]. Перераховані матеріали мають прийнятну чутливість до змін складу навколишнього газового середовища.

Серед широкого ряду оксидів металів, як матеріал для газових сенсорів особливий інтерес представляє оксид цинку (ZnO) [48]. Інтерес обумовлений такими властивостями оксиду цинку, як хімічна інертність, тимчасова стабільність, стійкість до атмосферного впливу, високої чутливості до токсичних і вибухонебезпечних газів [48, 49]. Відомі різні типи газових сенсорів на основі оксиду цинку: сенсори на товстих і тонких плівках, на наночастинках і нанотрубках [49]. При цьому показано, що чутливість матеріалу пропорційна відношенню площі поверхні до його обсягу.

Нанокристалічні плівки ZnO наносили на підкладку з ситаллу методом високочастотного реактивного магнетронного розпилення на установці VOC Edwards Auto 500 [50]. Використовували мішень Zn 99,999 % чистоти. Розпилення проводили в атмосфері суміші кисню і аргону. Вміст кисню в газовій суміші становила 20, 50 і 80 %; потужність магнетронного розряду - 100, 125 і 150 Вт; робочий тиск в процесі розпилення - 0,2, 0,5 і 0,8 Па; варіювалася температура попереднього підігріву. Товщину отриманих плівок підтримували на рівні 60 ± 4 нм. Дослідження газочутливих характеристик отриманих плівок проводили на стенді для вимірювання газочутливості. У його склад входить камера з можливістю напуску газу і його вентиляції, температурний столик, що забезпечує нагрів до заданої температури, і контрольно-вимірювальна система.

Мікроскопічні дослідження показали, що отримані плівки ZnO однорідні, при цьому значення розміру зерен лежать в діапазоні від 50 до 250 нм.

До оптичних сенсорів можна віднести нанофотонний сенсор на основі квантово-розмірних детекторних структур для визначення ПАВ у водних об'єктах доквілля. Принципи нанофотоники реалізуються в даному пристрої шляхом застосування впорядкованих мономолекулярних шарів напівпровідникових КТ типу CdTe, що наносять методом Лангмюра-Блоджетт (ЛБ) на робочий електрод сенсора. Базовими принципами нанофотоники є просторове обмеження на нанорівні взаємодії фотонів та електронів, що знаходяться у

квантовому об'єкті. Вирішення цієї задачі здійснюється за допомогою відповідних рівнянь Шредінгера зі знаходженням хвильових функцій та значення енергії квантової системи.

Нанопотонний сенсор в якості детекторних елементів містить впорядковані моношари наноматеріалів, які наносяться за допомогою метода ЛБ наноматеріали представляють собою КТ типу CdTe.

Головними перевагами КТ при їх застосуванні як детекторів у порівнянні з органічними люмінофорами є їх фотохімічна стабільність, вузький спектр випромінювання, оптичне та неоптичне (при рекомбінації носіїв заряду) збудження, високі квантовий вихід та інтенсивність люмінесценції, залежність спектра люмінесценції від розмірів КТ. Зі зменшенням розмірів ядра КТ максимум довжини хвиль поглинання та випромінювання становляться меншими [51]. Таким чином, змінюючи радіус ядра КТ, можна переналаштовувати не тільки довжину хвилі випромінювання, але й визначати інші аналіти.

Для КТ, як і для більшості органічних молекул, характерні процеси окиснення та відновлення. Електрохімія розчинених у відповідному розчиннику КТ засновується на переносі заряду (електрона) між електродом та КТ з утворенням заряджених часток, аналогічних іон-радикалам органічних молекул.

Рекомбінація аніон- та катіон-радикалів даної КТ може привести до утворення електрон-збудженого стану КТ, випромінювальна дезактивація якого представляє оптичний аналітичний сигнал сенсора.

Для коректного вибору розміру КТ можна скористатися квантово-механічним методом розрахунку, використовуючи напівемпіричний розширений метод Хартрі-Фока за допомогою математичних та квантово-хімічних програм.

Розроблений нанопотонний сенсорний пристрій представляє собою проточну комірку з двома електродами – робочим та допоміжним. Робочий електрод представляє оптично прозору скляну підкладку, яка для забезпечення електропровідності модифікована прозорим струмопровідним покриттям In_2O_3 . На останнє наносять впорядкований мономолекулярний шар за допомогою метода ЛБ напівпровідникові КТ. Модифікація робочого електрода КТ не лише значно зменшує кількість витратних реагентів, але й дає можливість багаторазового використання сенсорного пристрою.

Магнітні сенсори сьогодні використовуються у багатьох технічних системах, зокрема і в сучасних протитанкових ракетах. Носії інформації, побудовані на основі магніторезистивних структур стійкі до температурних перепадів, іонізуючого та радіаційного випромінювання, тому є перспективними для використання в мікропроцесорних системах наведення сучасних боеголовки. Сенсори аномалії магнітного поля також використовують в системах контролю морських кордонів, оскільки у водному просторі збурення магнітного поля не може мати випадковий характер, а зумовлено появою великих феромагнітних об'єктів,

які рухаються в немагнітному середовищі.

Магнітні датчики чисельно реєструють ці збурення фонового магнітного поля Землі, а сучасні методи цифрової обробки аналогових сигналів дозволяють з доволі високою точністю визначити масу, напрям та швидкість вищезазначених об'єктів [52].

Магніторезистивні структури – об'єкти, які мають здатність змінювати свої вольт-амперні характеристики в залежності від зміни зовнішнього магнітного поля. Сенсори на основі магніторезистивних структур мають високу чутливість до змін магнітного поля.

Сучасні біосенсори - це аналітичні пристрої, в яких для визначення компонентів проби використовуються високоспецифічні хімічні реакції, каталізуються ферментами, іммунохімічні реакції або реакції, що проходять в органелах, клітках або тканинах.

Основна функція біосенсора - конвертувати високоспецифічні біохімічні процеси в аналітичний сигнал, який вловлюється детектором і служить джерелом інформації про якісний і кількісний вміст одного або декількох біоаналітів в досліджуваній пробі. Існує кілька класифікацій біосенсорів за різними ознаками.

Виділяють два основні класи біосенсорів - ферментні та афінні біосенсори. Афінні біосенсори включають в себе ДНК-сенсори і іммуносенсор. Головна відмінність полягає в природі аналітичного сигналу. У ферментних біосенсорах аналітичний сигнал відображає швидкість перетворення субстрату під дією ферменту і досягає максимуму в перші хвилини протікання реакції. Після цього інтенсивність сигналу різко знижується. В основі роботи афінних біосенсорів лежать оборотні біохімічні реакції за типом «антиген-антитіло» і «ДНК-білок». У цьому випадку максимальний аналітичний сигнал спостерігається при досягненні рівноваги біохімічної реакції.

Ферментні сенсори - один з найпоширеніших типів біосенсорів, з унікальною структурою і властивостями ферментів - селективних каталізаторів біологічних процесів.

Виділяють дві групи ферментних біосенсорів: каталітичні (субстратні) і інгібіторні [53]. Каталітичні або субстратні біосенсори засновані на безпосередній взаємодії ферменту, іммобілізованого на підкладці або планшеті, і субстрату з утворенням продукту реакції, діленням енергії і низькомолекулярної речовини (наприклад, перекису водню). В даному випадку можна виділити один або кілька аналітичних сигналів і способів їх детектування. Принцип дії інгібіторних біосенсорів полягає в інгібуванні субстратом активності ферменту. Аналітичним сигналом в даному випадку є ступінь зниження активності ферменту (ступінь інгібування). Інгібування активності ферменту може бути як специфічним, внаслідок взаємодії з субстратом, так і неспецифічним через наявність в пробі сильних кислот, підстав, органічних розчинників, а також впливу високої температури,

радіації і т. д.

Основна проблема при розробці та використанні ферментних сенсорів - іммобілізація ферменту на поверхні трансдьюсера. Багато ферментів надзвичайно лабільні і фізичної сорбції часто буває недостатньо для міцного утримування. Хімічні способи іммобілізації можуть привести до часткової або повної втрати ферментативної активності [54]. Застосування наноматеріалів на основі вуглецю [55] або металів [56] за рахунок розвиненої поверхні і низького опору дозволяє більш міцно закріпити фермент на підкладці і поліпшити чутливість сенсора. Труднощі можливі і при аналізі багатокомпонентних систем, оскільки такі домішки в матриці як важкі метали, деякі органічні з'єднання також можуть бути причиною зниження або повного зникнення каталітичної активності ферменту.

Бікаталітичні ферментні сенсори, засновані на детектуванні інтегрального показника активності ферменту і каталітичної активності небіологічного компонента по відношенню до визначеного компоненту, дозволяють істотно покращити чутливість детектування [57].

Одним із сучасних напрямків розвитку ферментних сенсорів є розробка біосенсорів на основі неорганічних каталізаторів і ферментоподібних комплексних сполук. Автори [58] розробили каталітичний бесферментний сенсор на основі органічних комплексних з'єднань нікелю для визначення креатиніну. Сигнали електроокиснення визначених компонентів реєстрували амперометрично.

ДНК-сенсори. Відмінною рисою даної групи біосенсорів є використання в якості біологічного компонента фрагмента ДНК. Принцип дії ДНК-сенсорів заснований на комплементарній взаємодії між одноланцюговими ділянками ДНК компонента аналізованої проби і рецептора відомої будови.

Найбільш перспективними серед біосенсорів для визначення бактеріальних патогенів є сенсори і методи, в основі яких лежить використання імунореакції.

Для застосування в біоаналізі найбільш часто використовують наночастинки складаються з «неорганічного» ядра і полімерної оболонки. Часто в якості ядра виступає неорганічний матеріал, що виявляє магнітні властивості, а полімерна оболонка, модифікована різними функціональними сполуками, дозволяє отримувати сигнал від наноконструкції. Для отримання подібних наноконструкцій, в основному, застосовують фізичну інкапсуляцію.

Даний метод полягає в одностадійній або послідовній адсорбції полімеру на зарядженій наночастинці. Адсорбція регулюється головним чином процесами електростатичної взаємодії і реалізуються за допомогою заряджених груп, або специфічними взаємодіями (наприклад, іон-іонна взаємодія, комплексоутворення, диполь-дипольна взаємодія і т.д.). Основна мета такого методу полягає у фізичному залученні неорганічних наночастинок всередину зарядженого полімеру, в кінцевому рахунку, що утворює оболонку наноконструкційних частинок. Іноді проводять багатостадійну процедуру

пошарового нанесення покриття. Таким чином часто інкапсулюють КТ, наприклад, покриваючи наночастинки полісахаридом за допомогою електростатичного взаємодії [59].

Полімеризація є одним з найбільш широко використовуваних методів створення покриття на поверхні наночастинок. В процесі мікроемульсійної полімеризації для отримання ідентичних субмікронних крапельок мономера, які перетворюються в стабільні колоїдні частинки, здійснюють інтенсивне перемішування фаз. Мономер в більшості випадків є ліпофільною речовиною, диспергованою у водному розчині ПАВ. Велика площа поверхні дрібних крапельок мікроемульсії (субмікронних розмірів) підвищує їх здатність захоплювати зростаючі радикали, які генеруються використовуваним ініціатором. Отже, кожна крапля перетворюється в мікрореактор, в якому відбувається полімеризація. На заключному етапі кожна крапля перетворюється в тверду частку. На відміну від звичайної емульсійної полімеризації, в мікроемульсійній не відбувається дифузія мономера через безперервну дисперсну фазу, що дозволяє домагатися отримання монорозмірних частинок. Велика кількість робіт присвячена покриттю неорганічних наночастинок полімером шляхом радикальної мікроемульсійної полімеризації. У літературі описано подібне покриття наночастинок: оксиду титану (TiO_2), карбонату кальцію ($CaCO_3$), часток кам'яного вугілля, ZnO, КТ (CdSe / CdS) і оксиду заліза (Fe_3O_4) [60].

Метод Штобера є одним з найбільш простих методів, який дозволяє отримати на поверхні наночастинки міцне покриття з широкими можливостями для функціоналізації та подальшої модифікації. Простота синтезу також відіграє важливу роль в залученні уваги дослідників до цього класу матеріалів. До переваг методу [61], які дозволили знайти йому широке застосування в синтезі наноконструкцій, зокрема, відносяться:

- можливість створення різних структур з ультрадисперсною фазою;
- забезпечення високої чистоти як вихідного матеріалу, так і одержуваного продукту;
- гомогенність розподілу компонентів (в тому числі і невеликих добавок, що модифікують) і, як наслідок цього, можливість зниження мікронеоднорідності утворених з'єднань до молекулярного і іонного рівнів;
- можливість отримання нових кристалічних і аморфних фаз, матеріалів з катіонами в невластивих їм ступенях окислення, синтез яких традиційними методами скрутний або неможливий.

Гетероструктури з просторовим обмеженням носіїв заряду у всіх трьох напрямках (квантові точки) реалізують граничний випадок розмірного квантування в напівпровідниках, коли модифікація електронних властивостей матеріалу найбільш виражена. Електронний спектр ідеальної КТ являє собою набір дискретних рівнів, розділених областями заборонених станів, і відповідає електронного спектру одиночного атома, хоча реальна квантова точка може при цьому складатися з сотень тисяч

атомів.

систем обробки та зберігання інформації.

Висновки

Зроблено огляд практичного застосування напівпровідникових наночастинок як матеріалів для різних видів сенсорів на їх основі, розглянуто різні методи отримання квантових точок, та їх властивості в залежності від умов синтезу, які показали, що квантово-розмірні ефекти відіграють ключову роль в оптоелектронних властивостях КТ. Енергетичний спектр КТ принципово відрізняється від спектра об'ємного напівпровідника. Матеріали, що володіють контрольованою люмінесценцією, зокрема на основі напівпровідникових нанокристалів, є перспективними як хімічні сенсори для флуоресцентної мікроскопії, в якості компонентів

Бардашевська С.Д. – аспірант кафедри матеріалознавства і новітніх технологій;
Будзуляк І.М. – доктор фізико-математичних наук, провідний науковий співробітник кафедри матеріалознавства і новітніх технологій;
Будзуляк С.І. – кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник відділу напівпровідникових детекторів іонізуючого випромінювання;
Рачій Б.І. – доктор фізико-математичних наук, старший науковий співробітник кафедри матеріалознавства і новітніх технологій;
Бойчук А.М. – кандидат фізико-математичних наук, науковий співробітник кафедри матеріалознавства і новітніх технологій.

- [1] Р. Васильев, Д. Дирин, Квантовые точки: синтез, свойства, применение (ФНМ, Москва, 2007).
- [2] V. Klimov, Semiconductor and metal nanocrystals (Marcel Dekker Inc., New York, 2004).
- [3] S.V Gaponenko, Optical Properties of Semiconductor Nanocrystal (University Press Cambridge, 1998).
- [4] V. Klimov, Semiconductor and metal nanocrystals, (Marcel Dekker Inc., New York, 2004).
- [5] А.И. Гусев, Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства. Монография (Екатеринбург: УрО РАН, 1998).
- [6] M.T. Harrison., S.V Kershaw, M.G Burt, A.L Rogach, A Kornowski., A Eychmuller, H Weller, Pure and Applied Chemistry. 72, 295 (2000).
- [7] W.W., Yu, L.Qu, W. Guo W., X .Peng, Chemistry of Materials. 15, 2854 (2003).
- [8] M. Majumder, S. Karan, B Mallik, Study of steady state and time resolved photoluminescence of thiol capped CdS nanocrystalline powders dispersed in N,N-dimethylformamide, Journal of Luminescence. 131, 2792 (2011).
- [9] C Unni, D. Philip, S.L Smitha, K.M. Nissamudeen, K.G Gopchandran, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy 72, 827 (2009).
- [10] Y.J. Xi, Z.G. Ling, H.G. Rong, Microelectronic Engineering 66, 115 (2003).
- [11] Р.Б. Васильев, Д.Н Дирин, А.М Гаськов, Успехи химии 80(12), 1190 (2011).
- [12] Y. Mastai and G. Hodes, J. Phys. Chem. B 101, 2685 (1997).
- [13] Y. Masumoto, K. Sonobe, Phys. Rev. 56, 9734 (1997).
- [14] A.M. Kapitonov, A.P. Stupak, S.V. Gaponenko et al., J. Phys. Chem. 103, 10109 (1999).
- [15] A.I. Ekimov and A.A. Onushchenko, Sov. Phys.-Semiconductors 16, 775 (1982).
- [16] C.B. Murray, D.J. Norris, and M.G. Bawendi, J. Am.Chem. Soc. 115, 8706 (1993).
- [17] T. Xuan, J. Liu, R. Xie, H. Li, Z. Sun, Chemistry of Materials 27(4), 1187 (2015).
- [18] A. Uddin, C.C. Teo, Fabrication of high efficient organic/CdSe quantum dots hybrid OLEDs by spin-coating method, SPIE Proceedings. Organic Photonic Materials and Devices XV. 8622, 86220X (2013).
- [19] А.Г Витухновский, А.А Ващенко, Д.Н. Бычковский, Д.Н. Дирин, П.Н Тананаев, М.С. Вакштейн, Д.А. Коржонов, Физика и техника полупроводников 47(12), 1591 (2013).
- [20] О.В. Сторонський, В.М. Міца, Фізика і технологія наноб'єктів. Курс лекцій. Частина 1 (Ужгородський національний університет, Ужгород, 2009 р).
- [21] Б.Д. Сумм, Н.И. Иванова, Успехи химии 69(11), 995 (2000).
- [22] S.A Ivanov, A. Piryatinski, J. Nanda, S. Tretiak, K.R. Zavadil, W.O. Wallace, D. Werder, V.I. Klimov, J. Am. Chem. Soc. 129(38), 11708 (2007).
- [23] Ал.Л. Эфрос, Ф.Л. Эфрос, Физика и техника полупроводников 16, 1209 (1982).
- [24] M.L. Cohen M., J.R. Chelikowsky, Electronic Structure and Optical Properties of Semiconductors. Springer Berlin Heidelberg 273 (1988).
- [25] D. Schooss, A. Mews, A. Eychmuller, H. Weller, Phys. Rev. 49, 17072 (1994).
- [26] М.В. Ткач, О.М. Войцехівська, В.А. Головацький, О.М. Маханець, А.М. Гришук, Журн. фіз. досл. 10, 315 (2006).
- [27] Ю.В. Байбородин, Основы лазерной техники (Вища Школа, 1981).
- [28] A.R. Kortan, R. Hull, R.L. Opila et al., J. Am. Chem. Soc. 112, 1327 (1990).

- [29] A. Rogach, *Semiconductor nanocrystal quantum dots. Synthesis, assembly, spectroscopy and application* ed. (Springer, New York, 2008).
- [30] C.B Murray, D.J. Norris, M.G. Bawendi, *J. Am. Chem. Soc.* 115, 8706 (1993).
- [31] C.B Murray, S Sun, W. Gaschler, H. Doyle, T.A Betley, C.R. Kagan, *IBM J. Res. Dev.* 45, 47 (2001).
- [32] В.Б. Фенелонов, *Введение в физическую химию формирования супрамолекулярной структуры адсорбентов и катализаторов* (Новосибирск: Издательство СО РАН, 2002).
- [33] C.R. Bullen, P.V. Mulvaney, *Nanoletters* 4(12), 2303(2004).
- [34] .B. O'Regan, M. Gratzel, *Nature* 353, 737 (1991).
- [35] C.A. Leatherdale, C.R. Kagan, N.Y. Morgan, S.A. Empedocles, M.A Kastner, Bawendi, *Physical Review B*, 62, 2669 (2000).
- [36] I.L. Medintz, H.T. Uyeda, E.R. Goldman, H.M. Mattuosi, *Nature Materials* 4, 435 (2005).
- [37] О.О. Даньків, Р.М. Пелешак, Б.М. Пелешак, *Вісник Національного університету "Львівська політехніка"*. Електроніка 482, 126 (2003).
- [38] Р.М. Пелешак, Г.Г. Зегря, О.О. Даньків, *УФЖ* 50(4), 395 (2005).
- [39] Р.М. Пелешак, О.О. Даньків, *УФЖ* 50(5), 495 (2005).
- [40] О.О. Даньків, Р.М. Пелешак, *Письма в ЖТФ* 31(16), 33 (2005).
- [41] О.О. Dan'kiv, R.M. Peleshchak, *Functional Materials* 13(1), 14 (2006).
- [42] D. Dan, J. Ding, Y. Tao, H. Li, Chen, X. *Biosens. Bioelectron.* 24, 863 (2008).
- [43] Z. Yue, W. Khalid, M. Zanella, A. Abbassi, A. Pfreundt, P. RiverGil, K. Schubert, F. Lisdat, W. Parak, *J. Anal. Biochem. Chem.* 396, 1095 (2010).
- [44] D. Dan, W. Chen, W. Zhang, D. Liu, H. Li, Y. Lin *Biosens, Bioelectron.* 25, 1370 (2010).
- [45] V. Kobrinsky, E. Fradkin, V. Lumelsky, A. Rothchild, Y. Komem, Y. Lifshitz, *Sensors and actuators B*. 148, 379 (2010).
- [46] В.В. Петров, Т.Н. Назарова, А.Н. Королев, А.Т. Козаков, Н.К. Плуготаренко, *Физика и химия обработки материалов* 3, 58 (2005).
- [47] И.С. Аль-Хадрами, А.Н. Королев, Т.В. Семенистая, Т.Н. Назарова, В.В. Петров, *Известия высших учебных заведений. Электроника* 1, 20 (2008).
- [48] V. Kobrinsky, E. Fradkin, V. Lumelsky, A. Rothchild, Y. Komem, Y. Lifshitz, *Sensors and actuators B*. 148, 379 (2010).
- [49] M. Tonezzer, R.G. Lacerda, *Sensors and Actuators B*, 150, 517 (2010).
- [50] Е.Ю. Гусев, В.А. Гамалеев, А.С. Михно, О.О. Мироненко, *Фундаментальные исследования* 11, 389 (2012).
- [51] *Електрохімічні та електрохемілюмінесцентні ослідування нанорозмірних частинок типу CdTe у водних розчинах: сб материалов 3-го Междунар. радиоэлектронного форума [Прикладная электроника. Состояние и перспективы развития], X.: ХНУРЕ. 4, 310 (2008).*
- [52] J. Lenz, A.S. Edelstein, *IEEE Sens. J.* 6, 631 (2006)
- [53] S. Bandyopadhyay, M. Cahay, *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* 1-2, 98 (2005).
- [54] E.W. Nery, L.T. Kubota, *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* 117, 551 (2016).
- [55] M.M. Rodriguez-Delgado, G.S. Alemón-Nava, J.M. Rodríguez-Delgado, G. Dieck-Assad, S.O. Martínez-Chapa, D. Barceló, R. Parra, *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 74, 21 (2015).
- [56] J. Turan, M. Kesik, S. Soylemeza, S. Goker, S. Coskun, H.E. Unalan, L. Toppare, *Sensors and Actuators B: Chemical* 228, 278 (2016).
- [57] Ch. Wu, Z. Liu, H. Sun, X. Wang, P. Xu, *Biosensors and Bioelectronics* 79, 843 (2016).
- [58] A.N. Kozitsina, Zh.V. Shalygina, S.S. Dedeneva, G.L. Rusinov, G.M. Tolshchina, E.V. Verbitskiy, Kh.Z. Brainina, *Russian Chemical Bulletin* 58(6), 1119 (2009).
- [59] Y. Li, L. Fang, P. Cheng, J. Deng, L. Jiang, H. Huang, J. Zheng, *Biosensors and Bioelectronics* 49, 485 (2013).
- [60] L. Wu, B. Gao, F. Zhang, X. Sun, Y. Zhang, Z. Li, *Talanta* 106, 360 (2013).
- [61] X. Zhang, F. Zhang, H. Zhang, J. Shen, E. Han, X. Dong, *Talanta* 132, 600 (2015).

S.D. Bardasevska, I.M. Budzulyak, S.I. Budzulyak, B.I. Rachiy, A.M. Boychuk

Semiconductor Quantum Dots as Materials for Lasers Based on Them

*VasylStefanykPrekarpathianUniversity, ShevchenkoStr., 57, Ivano-Frankivsk, 76025,
Ukraine, e-mail: svitlana.bardashevcka@gmail.com*

Quantum dots (QDs) today belong to the central research objects of many scientific groups. The study of the properties of structures of small size is important both for the further development of electronics, and for the improvement of existing semiconductor devices. At present, there are many methods of obtaining QDs obtaining under the laboratory conditions: the method of ultrasonic grinding, molecular beam epitaxy, pulsed laser ablation, as well as using such methods of chemical synthesis as organometal synthesis, synthesis in reverse micelles, electrothermal synthesis, sol-gel synthesis, synthesis using thiol stabilizers, synthesis in a non-aqueous medium. Nowadays, the most promising methods are based on the use of the phenomenon of self-organization. These are molecular-beam epitaxy and colloidal chemistry methods, and the latter are used for synthesis of nanosized crystals. The band gap width and the energy of luminescence peak are determined by the size of the particles.

Keywords: quantum dots; hydrothermal synthesis, solvothermal synthesis; semiconductor quantum dots; quantum-dimensional effects.

A.A. Druzhinin, I.P. Ostrovskii, Yu.M. Khoverko, N.S. Liakh-Kaguy

Magnetoresistance of Ge-Si Whiskers in the Vicinity to Metal–Insulator Transition

Lviv National Polytechnic University, 79013, 1 Kotlyarevski Str., Lviv, Ukraine, e-mail: druzh@polynet.lviv.ua

The magnetoresistance of $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ ($x = 0.002, 0.11$) whiskers with an acceptor concentration ($N_a = 3 \cdot 10^{18}, 2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) near the metal-insulator transition (MIT) was studied at low temperatures (4.2 - 77 K) in magnetic fields up to 14 T. It is shown that at 4.2 K the magnetoresistance of the Ge-Si whiskers on the dielectric side of the MIT is quadratic, while the magnetoresistance of the crystals on the metal side of the MIT has an exponential dependence on the magnetic field. In the samples in the immediate vicinity to the MIT on the dielectric side, negative magnetoresistance was detected, whereas in metal samples with a high germanium content ($x = 11 \text{ at.}\%$) an anomalous positive magnetoresistance occurs. The resulting anomalous dependences are respectively explained by the conductivity with respect to the delocalized A^+ states of the upper Hubbard band and the increase in the electron-electron interaction in Ge-Si whiskers at increasing germanium content.

Key words: magnetoresistance, whiskers, Ge-Si solid solutions, metal-insulator transition.

Стаття постуила до редакції 10.05.2018; прийнята до друку 15.06.2018.

Introduction

Analysis of magnetoresistance character is one of the methods, which allows investigating conductance mechanism in solids, which determines their further application [1]. Carrier transport in Ge-Si solid solutions, in particular in quantum dot arrays was studied in the work [2]. Magnetic-field dependences of the conductivity associated with hopping transport of holes over a 2D array of Ge/Si(001) quantum dots [3]. There are many works [4-6] devoted to theoretical and experimental studies of whisker magnetoresistance in Si and Ge. The authors of [7] investigated magnetoresistance in Si whiskers at temperature 4.2 K. Magnetoresistance of Ge-Si whiskers was comprehensively investigated in [8] depending on level of crystal doping, strain as well as Ge composition up to 5 at.%. However, mechanism of carrier transport is not enough investigated at the range of cryogenic temperatures in Ge-Si whiskers with greater Ge content.

The aim of this work is studies of magnetoresistance in Ge-Si whiskers with germanium compositions up to 11 at. % at cryogenic temperatures in the field of metal-insulator transition.

I. Experimental results

The whiskers were grown by method of chemical transport reactions in a sealed bromide system with use of B and Au dopants [9]. The temperature of the source zone was 1370 K, and the crystallization zone – (1070, 1150) K. The composition of Ge-Si solid solution was controlled in the whiskers by microprobe analysis: germanium content was 1, 11 at.%. The crystals for investigations were selected with acceptor-impurity concentration closed to critical concentration of the metal-insulator transition (MIT) ($N_c = 8.3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$). Whisker magnetoresistance was measured at temperature 4.2 K in the range of magnetic field 0, 14 T. The investigations reveal that magnetoresistance dependences $\Delta R_B/R$ as functions of magnetic field B are very different for the samples with different impurity concentration ($N_a = 3 \cdot 10^{18}, 2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$).

For the samples with impurity concentration about $N_a = 3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ whisker magnetoresistance practically does not depend on the magnetic field in all investigated range.

The quadratic dependence of magnetoresistance as function of magnetic field corresponds to the insulating side of the MIT for Ge-Si solid solution whiskers at low germanium content range ($x = 0.22, 3 \text{ at.}\%$). The

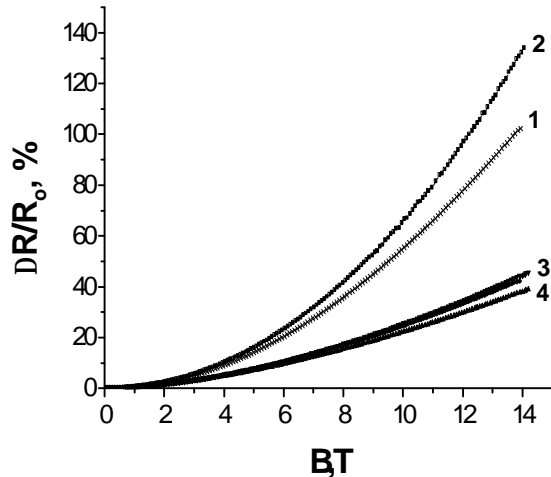


Fig. 1. Magneto-resistance dependences of $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ ($x = 0.01$) whiskers as function of magnetic field. The whiskers ($N_a = 6 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$), deformed by different substrates: 1 - copper; 2 - aluminium; 3 - quartz; 4 - free.

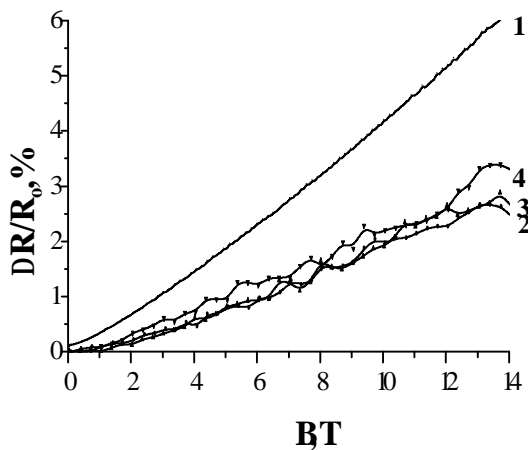


Fig. 2. Magneto-resistance dependences of $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ ($x = 0.01$) whiskers as function of magnetic field. The whiskers ($N_a = 1.5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$), deformed by different substrates: 1 - free; 2 - copper; 3 - aluminium; 4 - quartz.

dependences were found to be in the samples with acceptor-impurity concentration $N_a = 5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, $N_a = 6 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ and $N_a = 7 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ (see Fig. 1).

The exponential law of magneto-resistance field dependences $\Delta R_B/R - \exp(B^n)$ is found for the whisker with acceptor-impurity concentration $N_a > N_c$ ($N_a = 1 \cdot 10^{19} - 1.5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) (Fig. 2). Boron density in these samples corresponds to the metallic side of the MIT. The dependences are found in the whiskers with low germanium content only up to 1 at. %.

The so-called “anomalous” positive magneto-resistance (PMR) was observed at very high germanium composition ($x = 11$ at. %) in the whisker with the impurity concentration ($N_a = 2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$). In fact

the magneto-resistance is small and does not depend on the field over the range 0.2 to 1.4 T (Fig. 3). The similar effect was found in [10] for p-type Ge samples from the metallic side of the MIT. The PMR mechanism may be related to changing a density of states at the Fermi level under magnetic field according to the model described in [10].

The negative magneto-resistance (NMR) is revealed for the whisker with the impurity concentration very closed to the critical one of the MIT $N_a \approx N_c$ from its insulating side ($N_a = 8 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) at the intermediate level of germanium composition ($x = 4.15$ at. %) (Fig. 3). This sample has the Mott $\rho(T)$ dependence. Its magneto-resistance is negative over the range of magnetic field from 0 to 1.4 T and it is weakly dependent upon the mutual orientation of a current and field. The same effect was observed in [7] for p-type Si whiskers from the insulating side of the MIT.

So, we could find out the NMR and the “anomalous” PMR as connected with increasing of germanium content from 4.15 to 11 at. % in some investigated samples at uniaxial compression applied.

II. Discussion

The quadratic dependence of whisker magneto-resistance as function of magnetic field is known [5] to correspond to band conductance, or localized state conductance in the upper Hubbard band with the activation energy ϵ_2 . An observation of quadratic field dependences of magneto-resistance in the samples (Fig. 1) indicates that their conductance occurs by localized states in the upper Hubbard band.

Weak magneto-resistance of the whiskers with low impurity concentration $N_a = 3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ at 4.2 K is likely connected with fact that kT is rather small to provide the conductance by the upper Hubbard band. A quadratic field dependence of magneto-resistance in the samples is expected to occur at higher temperatures (10 – 20 K).

The exponential field dependence of magneto-resistance corresponds to conductance in the lower Hubbard band with the activation energy ϵ_3 for insulating samples or to conductance with strong electron correlation in the metallic samples.

We have not found an exponential field dependence of magneto-resistance for the whiskers from insulating side of the MIT. But, it should be noted, that at cryogenic temperatures the transition from conductance with the activation energy ϵ_3 to conductance with the activation energy ϵ_2 , as rule, takes place. So, at 4.2 K mix conductance mechanism with the activation energies (ϵ_2 and ϵ_3) in the whiskers occurs. In our opinion, it can lead to decrease of magneto-resistance absolute value.

The above consideration can be illustrated by the following examples. Only free sample has hopping conductance with activation energy ϵ_2 , while the mix conductance mechanism is found for deformed samples (ϵ_2 i ϵ_3). Thus, magneto-resistance of free sample decreases at deformation from 70 % to 53 %. The mix conductance mechanism is found for both free and quartz

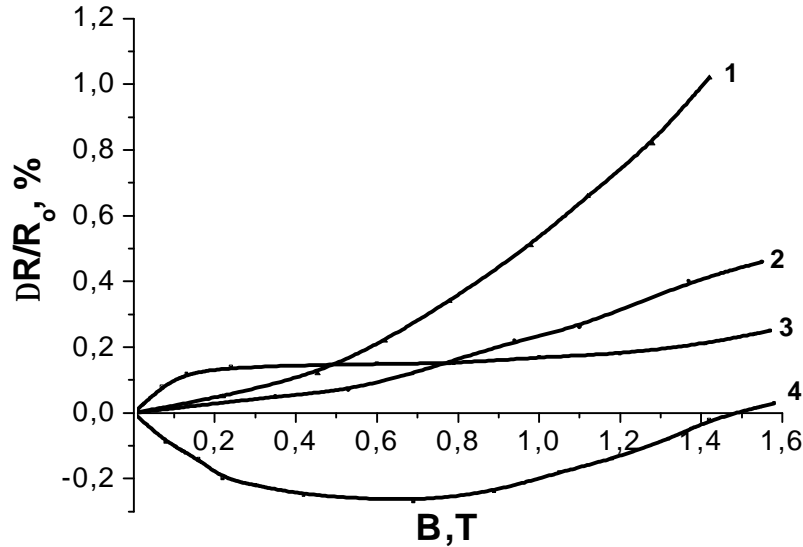


Fig. 3. Magnetoresistance dependences of $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ whiskers as function of magnetic field: 1 - $N_a = 5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, ($x = 0.22$ at. % of Ge); 2 - $N_a = 2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, ($x = 11$ at. % of Ge); 3 - $N_a = 1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, ($x = 0.5$ at. % of Ge); 4 - $N_a = 8 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, ($x = 4.15$ at. % of Ge).

deformed samples (Fig. 1); copper and aluminium substrates provides conductance with the activation energy ϵ_2 in the given temperature range. In result, magnetoresistance of samples deformed by aluminium and copper substrates (140 % and 110 % respectively) are higher than that for free sample (30 %) (Fig. 1).

Effects of electron correlation are likely to occur in metallic whiskers, in which exponential dependences of magnetoresistance are found. Our results show that electron correlation increases with a rise of Ge content in the whiskers. So, for the whiskers anomal PMR is observed (Fig. 3).

An existence of NMR is typical for samples with impurity concentration in the vicinity to critical concentration of the MIT. We have found NMR in the whiskers from insulating side of the MIT (Fig. 3). In such samples NMR is known to occur due to carrier conductance by delocalized states of upper Hubbard band [11]. Activation energy of this conductance $\epsilon_2 = 1.5 \text{ meV}$ was determined from temperature dependence of conductance at 4.2 K in the samples. In the whiskers with lower doping level ϵ_2 value rises at a decrease of impurity concentration. So, in the whiskers with $\epsilon_2 = 4.5 \text{ meV}$ an appearance of NMR is expected to observe at higher temperatures (7 – 20 K).

Conclusions

The magnetoresistance and hopping conductance were investigated at cryogenic temperatures in Ge-Si whisker samples with various acceptor-impurity

concentration ($N_a = 3 \cdot 10^{18}, 2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) and Ge content ($x = 0.2, 11$ at. %). Whisker magnetoresistance in Ge-Si solid solution with carrier concentration $N \leq N_a$ is described by the quadratic dependence upon magnetic field and it practically corresponds to localized state conductance in the A^+ upper Hubbard band with the activation energy ϵ_2 at temperature 4.2 K. The hopping conductance with the activation energies ϵ_2 and ϵ_3 is found in deformed samples, which leads to decrease of magnetoresistance absolute value. The negative magnetoresistance was found for the whisker sample with the impurity concentration very closed to the critical concentration of the MIT $N_a \approx N_c$ from its insulating side at the intermediate level of germanium composition ($x = 4.15$ at. %). NMR is not found for the crystals with low level of germanium composition at temperature 4.2 K. Obviously, the delocalized state conductance in the A^- upper Hubbard band and existence of NMR should be expected in the range of higher temperatures about 7, 20 K. The “anomalous” positive magnetoresistance was observed at very high germanium content ($x = 11$ at. %) in the whisker with the impurity concentration ($N_a = 2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$). The exponential dependence of magnetoresistance as function of magnetic field is found for the whiskers with impurity concentration $N > N_a$.

Druzhinin A. A. - Dr.Sci., Prof.;
Ostrovskii I. P. - Dr.Sci., Prof.;
Khoverko Yu.N. - Dr.Sci, Sen.Res.;
Liakh-Kaguy N.S. - Dr.Sci, Sen.Res.

- [1] I. Ennen, D. Kappe, T. Rempel, C. Glenske, and A. Hütten, *Sensors (Basel)* 16(6), 904 (2016).
 [2] N.P. Stepina, E.S. Koptev, A.G. Pogosov, A.V. Dvurechenskii, A.I. Nikiforov, E.Yu. Zhdanov and Y.M. Galperin, *J. Phys.: Condens. Matter*, 25? 505801 (2013).

- [3] A.I. Yakimov, A.V.Dvurechenskii, G.M. Min'kov, J. Exp. Theor. Phys. 100, 722 (2005).
- [4] B.I. Shklovskii, A.L. Efros, Electron Properties of Doped Semiconductors (Nauka, Moscow, 1979). (In Russian).
- [5] E.E. Rafey, S.A. El.-Atawy. Can. J. Phys. 65, 88 (1987).
- [6] T.G. Gastner, W.N. Shafarman, J.S. Brooks, K.P. Martin, Solid State Phys. 5, 366 (1988).
- [7] A. Druzhinin, E. Lavitska, I. Maryamova et al., Cryst. Res. Technol. 37, 243 (2002).
- [8] A.A. Druzhinin, I.P. Ostrovskii, Physica Status Solidi C 1(2), 333 (2004).
- [9] A.A. Druzhinin, I.P. Ostrovskii, N.S. Liakh, Physics and Chemistry of Solid State 4(3), 485 (2003).
- [10] A.N. Ionov, I.S. Shlimak, Physics and Technics of Semiconductors 11(4), 741 (1977). (In Russian).
- [11] I.E. Trofimov, A.I. Denin, V.P. Murzin, Magnetoresistance in D' band. (Preprint, Moscow, 1989) (in Russian).

А.О. Дружинін, І.П. Островський, Ю.М. Ховерко, Н.С. Лях-Кагуй

Магнітоопір ниткоподібних кристалів Ge-Si в області переходу метал-діелектрик

Національний університет "Львівська політехніка", вул. Степана Бандери, 12, м. Львів, 79000,
e-mail: druzh@polynet.lviv.ua

Магнітоопір ниткоподібних кристалів (НК) $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ ($x = 0,002, 0,11$) з концентрацією акцепторів ($N_a = 3 \cdot 10^{18}, 2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$) поблизу переходу метал-діелектрик (ПМД) вивчали за низьких температур (4,2 - 77 К) в магнітних полях до 14 Т. Показано, що при 4,2 К магнітоопір ниткоподібних кристалів Ge-Si з діелектричного боку переходу є квадратичним, тоді як магнітоопір кристалів з металевого боку переходу має експоненціальну залежність від магнітного поля. У зразках у безпосередній близькості до ПМД з діелектричного боку виявлено від'ємний магнітоопір, тоді як у зразках з металевого боку переходу з високим вмістом германію ($x = 11$ ат.%) спостерігається аномальний позитивний магнітоопір. Отримані аномальні залежності, відповідно, пояснюються провідністю по делокалізованих станах A^+ верхньої зони Хаббарда та збільшенням електрон-електронної взаємодії в НК Ge-Si при збільшенні вмісту германію.

Ключові слова: магнітоопір, ниткоподібні кристали, тверді розчини Ge-Si, перехід метал-діелектрик.

Я.С. Буджак¹, Т. Вацлавски²

Важливі теплові характеристики речовин та їх розрахунки за допомогою потенціалів Гіббса

¹Національний університет «Львівська політехніка», в. С.Бандери, 12, м. Львів, Україна, 79013, e-mail: jabudjak@ukr.net

²Краківська політехніка, в. Варшавська, 24, м. Краків, Польща, 31-155, e-mail: tadeuszwaclawski00@gmail.com

В даній роботі розраховані важливі теплові характеристики речовин, які описують термодинамічні системи в стані термодинамічної рівноваги. До важливих термодинамічних функцій, як матеріальних властивостей системи, відносяться: внутрішня енергія системи U , тепла функція, або ентальпія H , вільна енергія Гельмгольца F , термодинамічний потенціал (або вільна енергія Гіббса) G , великий термодинамічний потенціал Гіббса Ω , ентропія S , питома теплоємність C_V . Ці функції є явними функціями певних параметрів системи, відповідають певним математичним відношенням і володіють певними повними диференціалами. Вони розраховані в приведеній роботі, а їх фізичний зміст описаний в цитованій літературі.

Ключові слова: потенціал Гіббса, хімічний потенціал, теплоємність системи, рівняння нейтральності.

Стаття поступила до редакції 10.06.2018; прийнята до друку 15.06.2018.

I. Основи загальної статистичної термодинаміки теплових властивостей речовин

В роботах [1-3] показано, що термодинамічні властивості речовин в газоподібному стані описуються статистичною сумою ідеального газу Z_N , або великою статистичною сумою Ξ квантового газу.

Статистична сума Ξ квантового газу, крім описування теплових властивостей ідеального газу, адекватно описує теплові властивості провідних кристалів та теплового випромінювання тіл.

Було показано, що класичні термодинамічні потенціали ідеального газу описуються такими загальними формулами:

$$U = NkT^2 \frac{d \ln(Z(kT))}{dT} = \frac{3}{2} NkT, \quad (1)$$

$$H = NkT \left[1 + T \frac{d \ln Z(kT)}{dT} \right] = \frac{5}{2} NkT, \quad (2)$$

$$F = -NkT \left[\ln \left(\frac{Z(kT)}{n} \right) + 1 \right] = NkT \left[\ln \left(\frac{n}{Z(kT)} \right) - 1 \right], \quad (3)$$

$$G = NkT \ln \left(\frac{Z(kT)}{n} \right), \quad (4)$$

$$\Omega = -NkT, \quad (5)$$

$$S = Nk \left[1 + \ln \left(\frac{Z(kT)}{n} \right) + T \frac{d \ln(Z(kT))}{dT} \right] = Nk \left[\frac{5}{2} - \ln \left(\frac{n}{Z(kT)} \right) \right], \quad (6)$$

$$C_V = \left(\frac{dU}{dT} \right)_V, \quad (7)$$

$$PV = -\Omega = NkT, \quad (8)$$

$$n = \frac{N}{V} = - \left(\frac{d\Omega}{dm} \right), \quad (9)$$

В цих формулах одночастинкова статистична сума ідеального газу $Z(kT)$ дорівнює

$$Z(kT) = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2}, \text{ де } m - \text{ маса частинки, а}$$

фізичний зміст потенціалів описаний в цитованих роботах.

Величина $\ln(\Xi)$ визначає великий термодинамічний потенціал Гіббса Ω , який описує всі термодинамічні властивості відповідних систем. Цей потенціал описується такою загальною алгоритмічною формулою:

$$\Omega = -kT \ln(\Xi) = -kT \sum_{i=0}^{\infty} \ln \left(1 + \exp \left(\frac{m - e_i}{kT} \right) \right).$$

Якщо тепер в цій формулі використати формалізм переходу від сумування до інтегрування, то вона набуває такого вигляду:

$$\Omega = -V \int_0^{\infty} \frac{G(e)}{\left(\exp \left(\frac{e - m}{kT} \right) + 1 \right)} de = -V \int_0^{\infty} G(e) f_0(e) de, \quad (10)$$

В цій формулі $f_0(e)$ – відома функція Фермі–

Дірака, $G(e) = \int_0^e g(e) de$, $g(e)$ – густина

енергетичних рівнів в дозволений зоні енергії, e – енергія квантової частинки, яка залежить від її вектора квазіімпульсу $\frac{1}{p}$. Функція $e(\frac{1}{p})$ має назву закону дисперсії. Згідно із законами квантової механіки точний закон дисперсії $e(\frac{1}{p})$ – це парна і періодична функція вектора $\frac{1}{p}$, а густина енергетичних рівнів $g(e)$ та $G(e)$ описуються

такими формулами: $g(e) = \frac{2}{h} \int_S \frac{dS}{\left| \nabla_{\frac{1}{p}} \mathbf{r} e \mathbf{r} \right|}$,

$$G(e) = \frac{2}{h} \int_0^e de \int_S \frac{dS}{\left| \nabla_{\frac{1}{p}} \mathbf{r} e \mathbf{r} \right|}, \text{ тобто, } \frac{dG(e)}{de} = \frac{2}{h} \int_S \frac{dS}{\left| \nabla_{\frac{1}{p}} \mathbf{r} e \mathbf{r} \right|}.$$

Ці формули показують, що системи які описуються великою статистичною сумою, тобто, великим термодинамічним потенціалом Ω , мають сильну залежність від структури закону дисперсії. Крім того, квантові частинки газу таких систем можуть бути у виродженому, або в невивродженому стані.

Значення і фізичний зміст термодинамічних потенціалів (1-8) описаний в цитованій літературі [2, 3]. Через посередництво великого термодинамічного потенціалу Гіббса Ω потенціали (1-8) описуються такими загальними алгоритмічними

формулами:

$$U_n = \Omega_n - \left(\frac{d\Omega_n}{dm} \right)_T m - \left(\frac{d\Omega_n}{dT} \right)_m T = N_n \cdot \frac{J(eg(e))}{J(g(e))}, \quad (11)$$

$$H_n = - \left(\frac{d\Omega_n}{dm} \right)_T m - \left(\frac{d\Omega_n}{dT} \right)_m T = N_n \cdot \frac{J \left(\frac{d}{de} (eg(e)) \right)}{J(g(e))} \quad (12)$$

$$F_n = \Omega_n - \left(\frac{d\Omega_n}{dm} \right)_T m = N_n \left(m - \frac{J(G(e))}{J(g(e))} \right), \quad (13)$$

$$G_n = - \left(\frac{d\Omega_n}{dm} \right)_T m = N_n m, \quad (14)$$

$$\Omega_n = -kT \ln(\Xi_n) = -N_n \frac{J(G(e))}{J(g(e))}, \quad (15)$$

$$S_n = - \left(\frac{d\Omega_n}{dT} \right)_m = \frac{U_n - F_n}{T} = N_n k \left(\frac{J \left(\frac{d}{de} (eG(e)) \right)}{J(g(e))} - m \right), \quad (16)$$

$$C_{Vn} = \left(\frac{dU_n}{dT} \right)_V, \quad (17)$$

$$PV = -\Omega_n = kT \ln(\Xi_n) = N_n \frac{J(G(e))}{J(g(e))}, \quad (18)$$

$$\frac{N_n}{V} = - \left(\frac{d\Omega_n}{dm} \right) = \int_0^{\infty} g(e) f_0(e) de = J(g(e)) = n_n, \quad (19)$$

В цих формулах малий нижній індекс «n» означає, що відповідна розрахункова властивість відноситься відповідно до електронного або діркового газу носіїв струму кристала, крім того, використано таке загальне позначення інтеграла:

$$J(j(e)) = \int_0^{\infty} j(e) f_0(e) de.$$

Для невивроджених носіїв струму, коли $\frac{m}{kT} < -4$,

цей інтеграл $J(j(e))$ має таке значення:

$$J(j(e)) = \int_0^{\infty} j(e) \exp(-e) de \cdot \exp \left(\frac{m}{kT} \right), \quad (20)$$

Для випадку сильного виродження, коли реалізується умова $\frac{m}{kT} > +4$, цей інтеграл можна розраховувати за такою асимптотичною формулою:

$$J(j(e)) = \int_0^{m_0} j(e) de \left[1 + \frac{p^2}{6} (kT)^2 \ln \left(\int_0^{m_0} j(e) de \right) \ln \left(\frac{j(m_0)}{g(m_0)} \right) \right], \quad (21)$$

де $\ln'(y(m_0)) = \frac{d \ln(y(m_0))}{dm_0}$, а m_0 – це загально

відомий рівень Фермі.

Фізичний зміст виродження чи невивродження пояснений в цитованих роботах.

Розрахунки теплових властивостей невідродженого газу носіїв струму, коли має місце формула (20), повністю співпадають з формулами (1-9), які описують теплові властивості класичного

ідеального газу.

При порівнянні формул (11-19) з формулами (1-9) треба мати на увазі, що невідроджені частинки квантового газу відповідають таким відношенням:

$$n = \int_0^{\infty} g(e) f_0(e) de = \int_0^{\infty} g(e) e^{-\frac{e}{kT}} de \cdot e^{\frac{m}{kT}} = Z(kT) e^{\frac{m}{kT}}; Z(kT) = \int_0^{\infty} g(e) e^{-\frac{e}{kT}} de,$$

$$\frac{n}{Z(kT)} = e^{\frac{m}{kT}}; \ln\left(\frac{n}{Z(kT)}\right) = \frac{m}{kT} = m^* \quad (22)$$

Ці розрахунки показують, що статистична сума невідродженого квантового газу $Z(kT)$ відрізняється від статистичної суми ідеального газу

$Z(kT) = \left(\frac{2pmkT}{h^2}\right)^{3/2}$, де m – маса частинки ідеального газу. Отже квантовий газ з такою концентрацією подібний до ідеального газу, а його теплові властивості повністю описується формулами (1-9).

В зв'язку з цим, приходимо до висновку, що великий термодинамічний потенціал Ω (10) адекватно описує термодинамічні функції квантового газу і функції ідеального класичного газу, проте ці гази не є тотожними між собою. Це пов'язано з тим, що статистична сума ідеального газу $Z(kT)$ дорівнює $Z(kT) = \left(\frac{2pmkT}{h^2}\right)^{3/2}$, а ідеального квантового газу $Z(kT) = \int_0^{\infty} g(e) e^{-\frac{e}{kT}} de$. Ця

статистична сума залежить від закону дисперсії $e(p)$ квантових частинок.

Квантовий газ може бути у виродженому стані, якщо його приведений хімічний потенціал m^* відповідає умові $m^* = \frac{m}{kT} \geq +4$.

В цьому випадку легко можна показати, що концентрація частинок виродженого газу $n = \frac{N}{V}$, згідно з формулами (19) та (21) дорівнює:

$$n = \frac{N}{V} = \int_0^{\infty} g(e) de = G(m_0), \quad (23)$$

Для вияснення зв'язку між рівнем фермі m_0 і хімічним потенціалом m фермі-частинок використаємо класичне наближення Зоммерфельда для інтеграла у формулі (19) і тоді маємо:

$$n = \frac{N}{V} = \int_0^{\infty} g(e) f_0(e) de = \int_0^{\infty} g(e) de + \frac{p^2}{6} (kT)^2 \frac{dg(m)}{dm} \cong \int_0^{\infty} g(e) de + (m - m_0) g(m_0) + \frac{p^2}{6} (kT)^2 \frac{dg(m_0)}{dm_0}$$

Із цього наближення, враховуючи рівність (23), впливає таке рівняння:

$$(m - m_0) g(m_0) + \frac{p^2}{6} (kT)^2 \frac{dg(m_0)}{dm_0} = 0, \quad (24)$$

Це рівняння називають рівнянням нейтральності виродженого фермі-газу. Воно дає можливість визначати хімічний потенціал вироджених фермі-частинок m і вияснити його зв'язок з рівнем фермі m_0 . Елементарний розв'язок цього рівняння має таке значення:

$$m = m_0 \left[1 - \frac{p^2}{6} \frac{(kT)^2}{m_0 g(m_0)} \frac{dg(m_0)}{dm_0} \right], \quad (25)$$

Із рівняння (23) можна визначати рівень Фермі $G(m_0) = n$. Отже він залежить від концентрації

фермі-частинок та від їх закону дисперсії, бо від цього закону залежить функція $G(m_0)$.

Для ідеального фермі-газу з параболічним законом дисперсії маємо:

$$G(m_0) = \frac{8}{3\sqrt{p}} \left(\frac{2pm}{h^2}\right)^{3/2} m_0^{3/2}.$$

Тому $m_0 = \left(\frac{3n}{8p}\right)^{2/3} \frac{h^2}{2m}$.

Отже, в ізотропних кристалах з сильно виродженими носіями струму, які характеризуються ізотропним параболічним законом дисперсії, хімічний потенціал і рівень Фермі описуються такими формулами:

$$m(T) = m_0 \cdot \left(1 - \frac{p^2}{12} \cdot \left(\frac{kT}{m_0} \right) \right),$$

$$m_0 = \left(\frac{3n}{8p} \right)^{\frac{2}{3}} \frac{h^2}{2m}, \quad (26)$$

II. Елементарна модель кристала. Статистична сума для кристала

Кристал, як деяка термодинамічна система, складається з двох термодинамічних підсистем частинок. Одна підсистема – це газ носіїв заряду, який вважається великим канонічним ансамблем частинок; друга підсистема – це сукупність структурних частинок, які гармонійно і хаотично коливаються біля вузлів кристалічної ґратки.

Для такої моделі кристала його статистична сума

$$\Omega_n = -kT \ln(\Xi_n) = -V \int_0^\infty \frac{G(e)}{\left(\exp\left(\frac{e-m}{kT} \right) + 1 \right)} de = -V \int_0^\infty G(e) f_0(e) de, \quad (27)$$

який приводить до таких розрахункових алгоритмічних формул (11-19).

Для структурних частинок кристала, згідно з інтерполяційною теорією Дебая теплових властивостей кристалічної ґратки, великий термодинамічний потенціал Гіббса описується такою формулою:

$$\Omega_N = 3NkT \left[3 \ln \left(1 - \exp \left(-\frac{q}{T} \right) \right) - D \left(\frac{q}{T} \right) \right], \quad (28)$$

Цю формулу називають „інтерполяційною формулою Дебая”. В ній використані такі позначення: q – температура Дебая, яка залежить від

Ξ_k дорівнює добутку статистичної суми газу носіїв зарядів в кристалі Ξ_n та статистичної суми системи структурних частинок Ξ_N ; отже маємо $\Xi_k = \Xi_n \Xi_N$. В цитованих роботах показано, що теплові характеристики великих термодинамічних систем виражаються через посередництво логарифма статистичної суми. Але логарифм $\ln \Xi_k = \ln \Xi_n + \ln \Xi_N$. Це фізично означає, що теплові властивості кристала адитивно складаються із теплових характеристик кристалічної ґратки і теплових характеристик газу носіїв зарядів.

В статистичній теорії показано, що теплові характеристики газу носіїв струму в провідних кристалах описуються великим потенціалом Гіббса:

природі кристала, $D(Z) = \frac{3}{Z^3} \int_0^Z \frac{x^3 dx}{(\exp(x) - 1)}$ – функція Дебая, N -концентрація структурних частинок кристала.

Знаючи термодинамічний потенціал Ω_N можна за відомими алгоритмічними формулами розрахувати всі термодинамічні властивості кристалічної ґратки при умові, що хімічний потенціал фононів дорівнює нулю ($m = 0$). Тоді маємо

$$U_N = \Omega_N - \left(\frac{d\Omega_N}{dT} \right) T = 3NkTD \left(\frac{q}{T} \right), \quad (29)$$

$$H_N = - \left(\frac{d\Omega_N}{dT} \right) T = U_N - F_N = NkT \left[4D \left(\frac{q}{T} \right) - 9 \ln \left(1 - \exp \left(-\frac{q}{T} \right) \right) \right], \quad (30)$$

$$F_N = \Omega_N = 3NkT \left[3 \ln \left(1 - \exp \left(-\frac{q}{T} \right) \right) - D \left(\frac{q}{T} \right) \right], \quad (31)$$

$$G_N = 0, \quad (32)$$

$$\Omega_N = 3NkT \left[3 \ln \left(1 - \exp \left(-\frac{q}{T} \right) \right) - D \left(\frac{q}{T} \right) \right], \quad (33)$$

$$S_N = - \left(\frac{d\Omega_N}{dT} \right) = \frac{U_N - F_N}{T} = Nk \left[4D \left(\frac{q}{T} \right) - 9 \ln \left(1 - \exp \left(-\frac{q}{T} \right) \right) \right], \quad (34)$$

$$C_{VN} = 3Nk \left[4D \left(\frac{q}{T} \right) - \frac{3}{\left(\exp \left(\frac{q}{T} \right) - 1 \right)} \right], \quad (35)$$

$$(PV)_N = -\Omega_N = 3NkT \left[D \left(\frac{q}{T} \right) - 3 \ln \left(1 - \exp \left(-\frac{q}{T} \right) \right) \right], \quad (36)$$

Загальні теплові властивості кристала адитивно складаються із теплових властивостей кристалічної ґратки і теплових властивостей частинок газу вільних носіїв зарядів, тобто частинок фермі-газу, теплові властивості якого описуються загальними формулами (11)-(19). У зв'язку з цим маємо, що загальні термодинамічні властивості кристала визначаються такими відношеннями:

$$U_k = U_N + U_n = U_N \left[1 + \frac{U_n}{U_N} \right], \quad (I)$$

$$H_k = H_N + H_n = H_N \left[1 + \frac{H_n}{H_N} \right], \quad (II)$$

$$F_k = F_N + F_n = F_N \left[1 + \frac{F_n}{F_N} \right], \quad (III)$$

$$G_k = 0, \quad (IV)$$

$$\Omega_k = \Omega_N + \Omega_n = \Omega_k \left[1 + \frac{\Omega_n}{\Omega_N} \right], \quad (V)$$

$$C_{vk} = C_{VN} + C_{Vn} = C_{VN} \left[1 + \frac{C_{Vn}}{C_{VN}} \right], \quad (VI)$$

$$(PV)_k = -\Omega_D - \Omega_e = -\Omega_N \left[1 + \frac{\Omega_n}{\Omega_N} \right], \quad (VII)$$

В цих формулах індексами "k, N, n" відповідно позначені термодинамічні властивості кристала, кристалічної ґратки і газу носіїв зарядів.

Практичні розрахунки показують, що формули (I)-(VII) адекватно описують теплові функції простих кристалів. Це підтверджує і загальний теоретичний аналіз цих формул.

Висновки

В підсумку це означає, що великий термодинамічний потенціал Гіббса Ω адекватно описує теплові функції простих кристалів та квантових газів. За допомогою цього потенціалу легко можна обґрунтувати канонічний розподіл Гіббса, великий канонічний розподіл Гіббса, та розподіли Максвелла і Максвелла-Больцмана, а також всю множину теплових властивостей речовин, а також, як показано в роботах [2, 3], цей потенціал повністю описує закони теплового випромінювання тіл.

Буджак Я.С. – професор, доктор фізико-математичних наук;
Вацлавски Т. – ад'юнкт, доктор філософії з фізики.

- [1] Я.С. Буджак, Фізика і хімія твердого тіла 18(1), 7 (2017).
[2] Я. Буджак, В.Чабан, Енергетичні та кінетичні властивості напівпровідникових кристалів («ПростірМ», Львів, 2017).
[3] Я.С. Буджак, Л.О. Василечко, Основи статистичної теорії теплових і кінетичних властивостей напівпровідникових кристалів (Ліга – Прес, Львів, 2010).

Ya. S. Budzhak¹, T. Waclawski²

The Important Thermal Characteristics of Matter and Their Computations with the Use of the Gibbs Potentials

¹State University Lvivska Polytechnica, Lviv-79013, Ukraine,

²Cracow University of Technology, Cracow 31-155, Poland, e-mail: tadeuszwaclawski00@gmail.com

In this paper, the important thermal characteristics of matter (they describe thermodynamic systems in a state of thermodynamic equilibrium) were calculated. There are the following important thermodynamic functions: the system internal energy U , the thermal function (or enthalpy) H , the free Helmholtz energy F , the thermodynamic potential (or Gibbs free energy) G , the Gibbs grand thermodynamic potential Ω , the entropy S , the specific heat capacity C_V . These functions are explicit functions of system's parameters, they fulfil some mathematical relationships and possess some total differentials. These functions are calculated in this paper and their physical sense is given in the cited works.

Keywords: Gibbs potential, chemical potential, system's heat capacity, equation of neutrality.

Л.П. Ромака¹, І.М. Романів¹, В.В. Ромака², М.Б. Коник¹,
А.М. Горинь¹, Ю.В. Стадник¹

Ізотермічний переріз потрійної системи Ho–Cu–Sn при 670 К

¹Львівський національний університет ім. І.Франка, вул. Кирила і Мефодія, 6, Львів, 79005, Україна,

²Національний університет “Львівська політехніка”, вул. Устияновича, 5, 79013 Львів, Україна

Взаємодія компонентів у потрійній системі Ho–Cu–Sn досліджена за температури 670 К в повному концентраційному інтервалі методами рентгенівської дифракції і рентгеноспектрального аналізу. При 670 К в системі утворюються чотири тернарні сполуки: HoCuSn (структурний тип LiGaGe, просторова група $R\bar{6}_3mc$), Ho₃Cu₄Sn₄ (структурний тип Gd₃Cu₄Ge₄, просторова група $I\bar{m}mm$), HoCu₅Sn (структурний тип CeCu₅Au, просторова група $Pnma$) і Ho_{1,9}Cu_{9,2}Sn_{2,8} (структурний тип Dy_{1,9}Cu_{9,2}Sn_{2,8}, просторова група $R\bar{6}_3/mmc$). Встановлено утворення твердого розчину включення на основі бінарної сполуки HoSn₂ (структурний тип ZrSi₂) до вмісту 5 ат. % Cu.

Ключові слова: інтерметаліди; фазові діаграми; рентгенівська дифракція; кристалічна структура

Стаття поступила до редакції 22.05.2018; прийнята до друку 15.06.2018.

Вступ

Потрійні системи рідкісноземельних металів, купруму і стануму вивчені найбільш повно серед систем R–M–Sn (R– рідкісноземельний елемент, M–d–елемент) [1–14] і характеризуються значною різноманітністю стехіометрій і кристалічних структур проміжних тернарних фаз. Аналіз раніше вивчених систем R–Cu–Sn з легкими і важкими рідкісноземельними елементами засвідчує значний вплив f-елемента на утворення, хімічні і структурні характеристики тернарних сполук. Сполуки RCu_{1-x}Sn₂ (структурний тип CeNiSi₂) і RCu₉Sn₄ (структурний тип LaFe₉Si₄) [15, 16] є типовими для систем з легкими рідкісноземельними елементами, тоді як станіди RCuSn (структурні типи LiGaGe, CeCu₂ (Eu, Yb), AlB₂ (La)), R₃Cu₄Sn₄ (структурний тип Gd₃Cu₄Ge₄), R_{1,9}Cu_{9,2}Sn_{2,8} (структурний тип Dy_{1,9}Cu_{9,2}Sn_{2,8}) і RCu₅Sn (структурні типи CeCu₅Au, CeCu₆) реалізуються в більшості систем R–Cu–Sn [17, 18]. Попередні дослідження систем R–Cu–Sn з рідкісноземельними елементами підгрупи Ітрію (R = Y, Gd, Dy, Er, Lu) [1, 9–11, 14] засвідчили зменшення кількості тернарних сполук до трьох в системі Lu–Cu–Sn. Винятком є система Yb–Cu–Sn, в якій утворюються десять проміжних фаз при 673 К [13]. У випадку Yb структура і стехіометрія окремих сполук відрізняється від сполук з іншими рідкісноземельними металами: Yb₃Cu₆Sn₅ (структурний тип Dy₃Co₆Sn₅), Yb₃Cu₈Sn₄

(структурний тип Lu₃Co_{7,77}Sn₄), Yb₅Cu₁₁Sn₈ (власний структурний тип) [19], Yb₄Cu₂Sn₅ (власний структурний тип) [20]. В області високого вмісту Cu в системах R–Cu–Sn утворюються сполуки RCu₅Sn (за винятком фази “LuCu₅Sn” в системі Lu–Cu–Sn) і R_{1,9}Cu_{9,2}Sn_{2,8} (R = Y, Ce–Nd, Sm, Gd–Lu). Структура обох фаз є похідною від структурного типу CaCu₅ [21, 22].

Результати дослідження фазових рівноваг системи Ho–Cu–Sn при 670 К і кристалографічні характеристики тернарних сполук приведені в представленій роботі. Дані стосовно подвійної системи Ho–Sn взяті з праць [23–27], для систем Ho–Cu і Cu–Sn – з праць [28, 29].

І. Методика дослідження

Зразки для дослідження виготовляли методом електродугового плавлення шихти вихідних компонентів (вміст основного компонента не менше 99,9 мас. %) в атмосфері очищеного аргону (з титановим геттером) на мідному водоохолоджуваному піді. Втрати вихідної шихти після плавки не перевищували 1 %. Термічна обробка сплавів системи Ho–Cu–Sn полягала у гомогенізуючому відпалі при 670 К в евакуйованих кварцових ампулах впродовж місяця. Після відпалу сплави гартували в холодній воді без розбивання ампули. Температура гомогенізуючого відпалювання

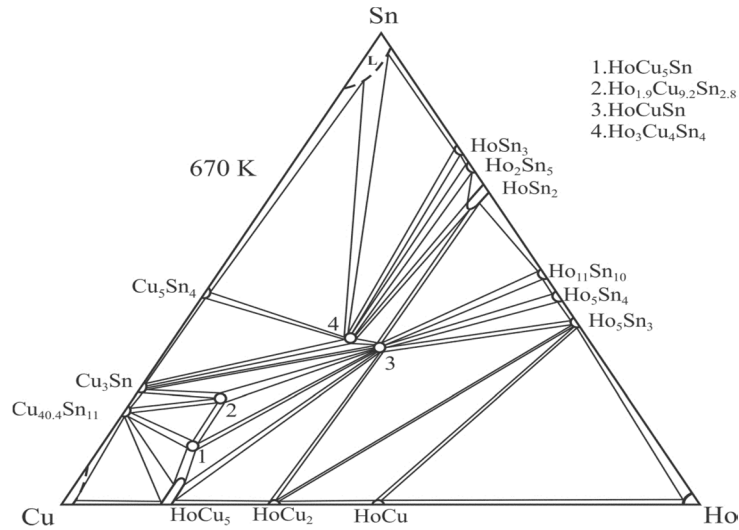


Рис. 1. Ізотермічний переріз системи Ho–Cu–Sn при 670 К.

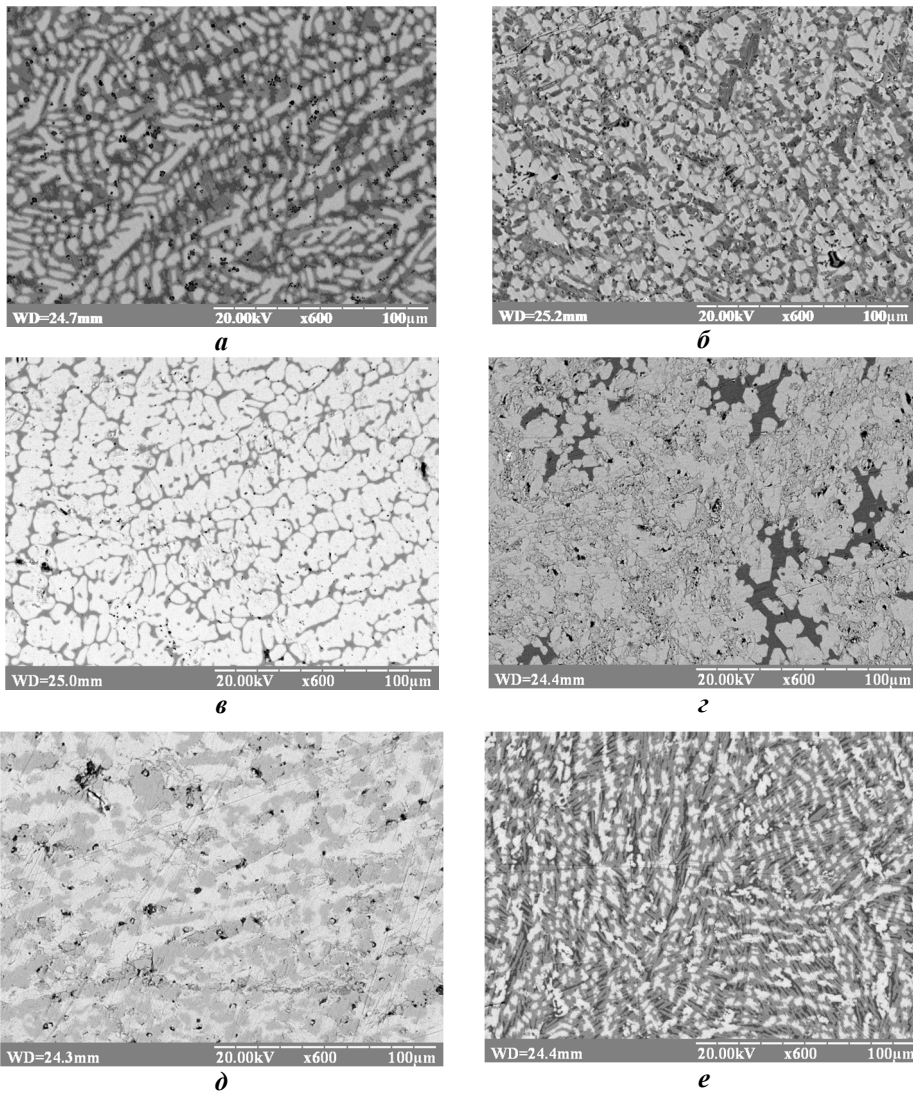


Рис. 2. Фотографії мікроструктур сплавів системи Ho–Cu–Sn (нумерація сплавів згідно табл. 1): а) 4. $\text{Ho}_{30}\text{Cu}_{55}\text{Sn}_{15}$ (HoCuSn–світлосіра фаза, $\text{HoCu}_{5-x}\text{Sn}_x$ –сіра фаза, HoCu₂–темна фаза); б) 5. $\text{Ho}_{40}\text{Cu}_{40}\text{Sn}_{20}$ (HoCuSn–світла фаза, Ho_5Sn_3 –сіра фаза, HoCu₂–темна фаза); в) 7. $\text{Ho}_{30}\text{Cu}_{44}\text{Sn}_{26}$ (HoCuSn–світла фаза, $\text{HoCu}_{5-x}\text{Sn}_x$ –темна фаза); г) 13. $\text{Ho}_{20}\text{Cu}_{33}\text{Sn}_{47}$ ($\text{Ho}_3\text{Cu}_4\text{Sn}_4$ –світла фаза, Cu_5Sn_4 –сіра фаза, Sn–темна фаза); д) 14. $\text{Ho}_{30}\text{Cu}_{15}\text{Sn}_{55}$ ($\text{Ho}_3\text{Cu}_4\text{Sn}_4$ –сіра фаза, HoSn₂–світла фаза, $\text{Ho}_{11}\text{Sn}_{10}$ –темна фаза); е) 6. $\text{Ho}_{15}\text{Cu}_{60}\text{Sn}_{25}$ ($\text{Ho}_{1.9}\text{Cu}_{9.2}\text{Sn}_{2.8}$ –сіра фаза, HoCuSn–світлосіра, Cu_3Sn –темна фаза).

Таблиця 1

Фазовий склад окремих сплавів системи Ho-Cu-Sn

№	Склад сплаву (ат.%)			Фази		
	Ho	Cu	Sn	1 фаза	2 фаза	3 фаза
1	17	78	5	HoCu _{5-x} Sn _x <i>a</i> = 0,7048(2) нм		
2	40	53	7	HoCu ₂ <i>a</i> = 0,4277(4) нм <i>b</i> = 0,6758(3) нм <i>c</i> = 0,7269(5) нм	HoCu <i>a</i> = 0,3444(3) нм	Ho ₅ Sn ₃ <i>a</i> = 0,8844(4) нм <i>c</i> = 0,6452(4) нм
3	17	68	15	HoCu ₅ Sn <i>a</i> = 0,8189(4) нм <i>b</i> = 0,4960(4) нм <i>c</i> = 1,0568(6) нм	Ho _{1,9} Cu _{9,2} Sn _{2,8} <i>a</i> = 0,5055(4) нм <i>c</i> = 2,0580(6) нм	HoCuSn <i>a</i> = 0,4470(3) нм <i>c</i> = 0,7155(5) нм
4	30	55	15	HoCuSn <i>a</i> = 0,4471(3) нм <i>c</i> = 0,7153(5) нм	HoCu _{5-x} Sn _x <i>a</i> = 0,7038(3) нм	HoCu ₂ <i>a</i> = 0,4277(3) нм <i>b</i> = 0,6759(4) нм <i>c</i> = 0,7270(5) нм
5	40	40	20	HoCuSn <i>a</i> = 0,4472(3) нм <i>c</i> = 0,7153(4) нм	Ho ₅ Sn ₃ <i>a</i> = 0,8843(4) нм <i>c</i> = 0,6453(3) нм	HoCu ₂ <i>a</i> = 0,4278(4) нм <i>b</i> = 0,6757(5) нм <i>c</i> = 0,7270(5) нм
6	15	65	25	Ho _{1,9} Cu _{9,2} Sn _{2,8} <i>a</i> = 0,5054(3) нм <i>c</i> = 2,0580(5) нм	HoCuSn <i>a</i> = 0,4470(3) нм <i>c</i> = 0,7153(4) нм	Cu ₃ Sn (не визначені)
7	30	44	26	HoCuSn <i>a</i> = 0,4470(3) нм <i>c</i> = 0,7152(3) нм	HoCu _{5-x} Sn _x <i>a</i> = 0,7047(2) нм	
8	25	55	20	HoCuSn <i>a</i> = 0,4473(3) нм <i>c</i> = 0,7155(3) нм	HoCu ₅ <i>a</i> = 0,7046(2) нм	HoCu ₅ Sn (сліди)
9	15	55	30	Ho ₃ Cu ₄ Sn ₄ <i>a</i> = 0,4421(3) нм <i>b</i> = 0,6940(6) нм <i>c</i> = 1,4549(8) нм	Cu ₃ Sn <i>a</i> = 0,4317(3) нм <i>b</i> = 0,5486(4) нм <i>c</i> = 0,4737(4) нм	HoCuSn (сліди)
10	50	13	37	HoCuSn <i>a</i> = 0,4470(3) нм <i>c</i> = 0,7154(4) нм	Ho ₅ Sn ₃ <i>a</i> = 0,8845(4) нм <i>c</i> = 0,6457(4) нм	Ho ₅ Sn ₄ <i>a</i> = 0,7961(4) нм <i>b</i> = 1,5300(7) нм <i>c</i> = 0,8053(4) нм
11	12	50	38	Ho ₃ Cu ₄ Sn ₄ <i>a</i> = 0,4420(4) нм <i>b</i> = 0,6936(5) нм <i>c</i> = 1,4548(8) нм	Cu ₅ Sn ₄ <i>a</i> = 1,1015(6) нм <i>b</i> = 0,7273(4) нм <i>c</i> = 0,9817(5) нм <i>b</i> = 98,79	Cu ₃ Sn (сліди)
12	45	10	45	HoCuSn <i>a</i> = 0,4471(3) нм <i>c</i> = 0,7153(5) нм	Ho ₁₁ Sn ₁₀ <i>a</i> = 1,1519(5) нм <i>c</i> = 1,6788(5) нм	
13	20	33	47	Ho ₃ Cu ₄ Sn ₄ <i>a</i> = 0,4419(3) нм <i>b</i> = 0,6938(6) нм <i>c</i> = 1,4545(8) нм	Cu ₅ Sn ₄ <i>a</i> = 1,1014(7) нм <i>b</i> = 0,7274(4) нм <i>c</i> = 0,9819(6) нм <i>b</i> = 98,81(1)	Sn <i>a</i> = 0,5808(4) нм <i>c</i> = 0,3177(5) нм
14	40	10	50	HoCuSn <i>a</i> = 0,4474(2) нм <i>c</i> = 0,7156(3) нм	HoSn ₂ <i>a</i> = 0,4389(3) нм <i>b</i> = 1,6188(5) нм <i>c</i> = 0,4294(4) нм	Ho ₁₁ Sn ₁₀ (не визначені)
15	30	15	55	Ho ₃ Cu ₄ Sn ₄ <i>a</i> = 0,4419(3) нм <i>b</i> = 0,6938(6) нм <i>c</i> = 1,4547(8) нм	HoSn ₂ <i>a</i> = 0,4393(3) нм <i>b</i> = 1,6193(5) нм <i>c</i> = 0,4297(4) нм	

Таблиця 2

Кристалографічні характеристики бінарних сполук системи Ho-Sn (670 К)

Сполука	Просторова група	Структурний тип	Періоди ґратки, нм		
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
HoSn ₃	<i>Amm2</i>	GdSn _{2.75}	0,4338(3)	0,4389(3)	2,1756(7)
Ho ₂ Sn ₅	<i>Pmmn</i>	Er ₂ Ge ₅	0,4305(1)	0,4385(5)	1,8903(1)
HoSn ₂	<i>Cmcm</i>	ZrSi ₂	0,4382(2)	1,6193(3)	0,4290(2)
Ho ₁₁ Sn ₁₀	<i>I4/mmm</i>	Ho ₁₁ Ge ₁₀	1,1526(5)		1,6768(6)
Ho ₅ Sn ₄	<i>Pnma</i>	Sm ₅ Ge ₄	0,7963(3)	1,5302(5)	0,8053(2)
Ho ₅ Sn ₃	<i>P6₃/mcm</i>	Mn ₅ Si ₃	0,8846(2)		0,6453(3)

Таблиця 3

Кристалографічні характеристики тернарних сполук системи Ho-Cu-Sn

Сполука	Просторова група	Структурний тип	Періоди ґратки, нм		
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
HoCu ₅ Sn	<i>Pnma</i>	CeCu ₅ Au	0,81889(7)	0,49599(4)	0,50652(8)
Ho _{1.9} Cu _{9.2} Sn _{2.8}	<i>P6₃/mmc</i>	Dy _{1.9} Cu _{9.2} Sn _{2.8}	0,5056(3)	-	2,0581(6)
HoCuSn	<i>P6₃mc</i>	LiGaGe	0,4474(2)	-	0,7155(3)
Ho ₃ Cu ₄ Sn ₄	<i>Immm</i>	Gd ₃ Cu ₄ Ge ₄	0,44197(1)	0,69065(1)	1,45799(3)

Таблиця 4

Координати атомів та ізотропні параметри атомного зміщення сполуки HoCu₅Sn $(R_p = 0.0358, R_{wp} = 0.0565, R_I = 0.0448)$

Атом	ПСТ	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	$B_{\text{ізо}}^2 \cdot 10^2$ (нм ²)
Ho	4 <i>c</i>	0.2530(2)	0,25	0,5630(1)	1,49(3)
Cu1	8 <i>d</i>	0.0688(2)	0,4997(3)	0,3110(2)	1,07(4)
Cu2	4 <i>c</i>	0.0597(3)	0,25	0,0977(3)	1,25(5)
Cu3	4 <i>c</i>	0.3190(3)	0,25	0,2410(2)	1,16(6)
Cu4	4 <i>c</i>	0.4162(3)	0,25	0,0143(2)	1,15(6)
Sn	4 <i>c</i>	0.1386(2)	0,25	0,8605(1)	0,88(2)

вибрана з огляду на невисоку температуру плавлення Sn (232 °С) і бінарних сполук системи Ho-Sn з високим вмістом Sn. Рентгенівський фазовий аналіз сплавів проводили за дифрактограмами, знятими на порошковому дифрактометрі ДРОН-2,0М (Fe *Kα*-випромінювання) методом порівняння з теоретичними дифрактограмами відомих тернарних, бінарних сполук і чистих компонентів. Хімічний склад фаз у синтезованих зразках контролювали методом енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (ЕДРС) у поєднанні з растровим електронним мікроскопом-мікроаналізатором РЭММА-102-02. Для розрахунку кристалічної структури використані експериментальні масиви даних, отримані у кроковому режимі зйомки на автоматичному дифрактометрі STOE STADI P (Cu *Kα*₁-випромінювання). Для розрахунку кристалографічних параметрів фаз використовували комплекс програм WinCSD і WinPLOTR [30, 31].

Сполука Ho₃Cu₄Sn₄ досліджена методом диференціальної скануючої калориметрії

(синхронний термоаналізатор LINSEIS STA PT 1600). Зразок Ho₃Cu₄Sn₄ нагрівали в атмосфері аргону до 1023 К зі швидкістю 10 К/хв. Втрати маси зразка в ході нагрівання практично відсутні (менші за 0,3 %).

II. Результати

2.1. Ізотермічний переріз системи Ho-Cu-Sn.

Фазові рівноваги в системі Ho-Cu-Sn досліджені методами рентгенівського фазового аналізу і скануючої електронної мікроскопії 15 подвійних і 29 потрійних сплавів, відпалених при 670 К (рис. 1). Фазовий склад окремих зразків приведений в таблиці 1, фотографії мікроструктур деяких сплавів показані на рис. 2. Існування всіх бінарних сполук в системах Ho-Cu і Cu-Sn підтверджено при 670 К згідно літературних даних. Виходячи з літературних даних по системі Ho-Sn, що включають експериментальні дослідження і термодинамічну оптимізацію, а також відомі раніше бінарні сполуки [23-27], зразки відповідних складів були синтезовані і аналізовані

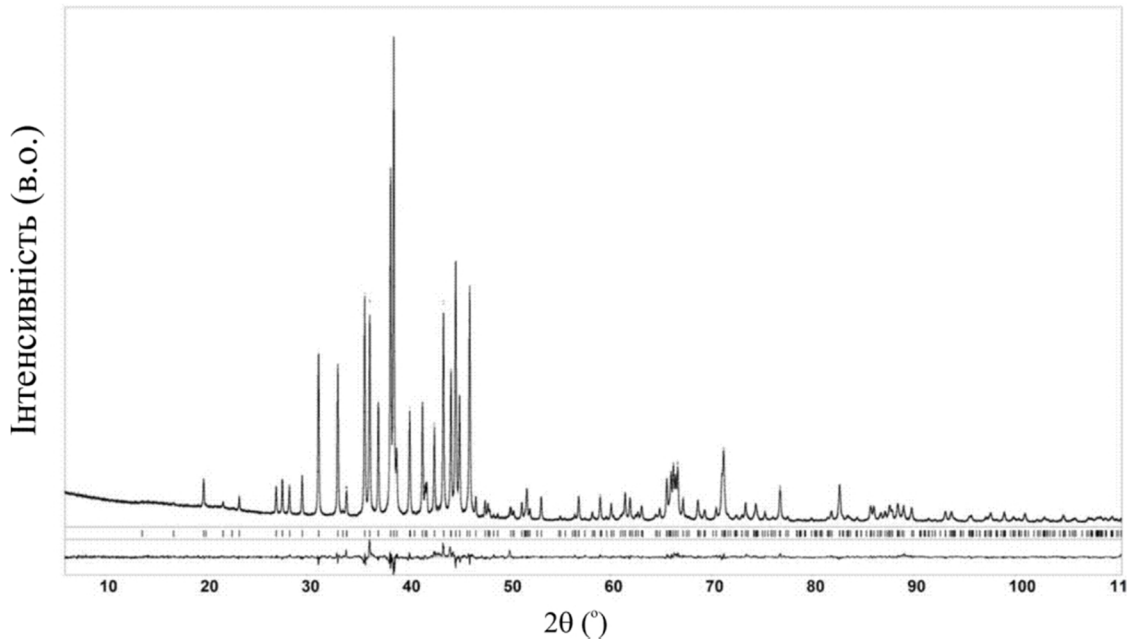


Рис. 3. Спостережувана, розрахована і різницева дифрактограми сполуки HoCu₅Sn.

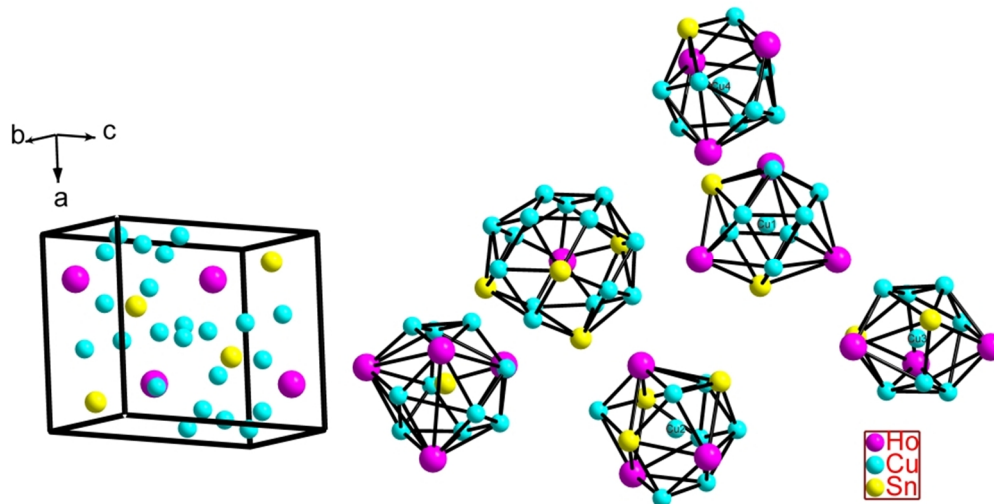


Рис. 4. Модель кристалічної структури сполуки HoCu₅Sn.

методом рентгенофазового аналізу. За результатами проведеного аналізу підтверджено існування сполук Ho₅Sn₃ (структурний тип Mn₅Si₃), Ho₅Sn₄ (структурний тип Sm₅Ge₄), Ho₁₁Sn₁₀ (структурний тип Ho₁₁Ge₁₀), HoSn₂ (структурний тип ZrSi₂), Ho₂Sn₅ (структурний тип Er₂Ge₅) і HoSn₃ (структурний тип GdSn_{2.75}). Дві сполуки Ho₄Sn₅ і Ho₃Sn₇ не ідентифіковані за температури відпалювання, відповідні зразки містили фази Ho₁₁Sn₁₀, HoSn₂ і Ho₂Sn₅, HoSn₂, відповідно. Отримані результати узгоджуються з останньою версією діаграми стану Ho–Sn [27]. Кристалографічні характеристики бінарних сполук системи Ho–Sn приведені в таблиці 2. На основі бінарної сполуки HoCu₅ (структурний тип AuBe₅) встановлено утворення твердого розчину заміщення до вмісту 5 ат.% Sn ($a = 0,7028(2)$ нм для HoCu₅, $a = 0,7048(2)$ нм для Ho₁₇Cu₇₈Sn₅). Граничний склад підтверджений результатами рентгеноспектрального аналізу (Ho_{17.62}Cu_{77.55}Sn_{4.83},

рис. 2, а). Утворення твердого розчину включення HoCu_xSn₂ (до 5 ат.% Cu) на основі HoSn₂ (структурний тип ZrSi₂) узгоджується з даними праці [32] ($a = 0,4393(3)$, $b = 1,6197(5)$, $c = 0,4298(4)$ нм для Ho_{31.5}Cu₅Sn_{63.5}). Помітної розчинності третього компонента в інших бінарних сполуках не спостерігається за використаних умов дослідження.

Згідно результатів рентгенофазового і мікροструктурного аналізів фазові рівноваги в системі Ho–Cu–Sn характеризуються утворенням чотирьох тернарних сполук, кристалографічні характеристики яких приведені в таблиці 3. За температури дослідження всі сполуки утворюються при постійному складі. Серед сполук системи Ho–Cu–Sn найвищий вміст стануму властивий для сполуки Ho₃Cu₄Sn₄ (36 ат. %), для якої проведено дослідження методом диференціальної скануючої калориметрії (DSC). Результати дослідження не виявили наявності піків на термограмі до 1023 К, які

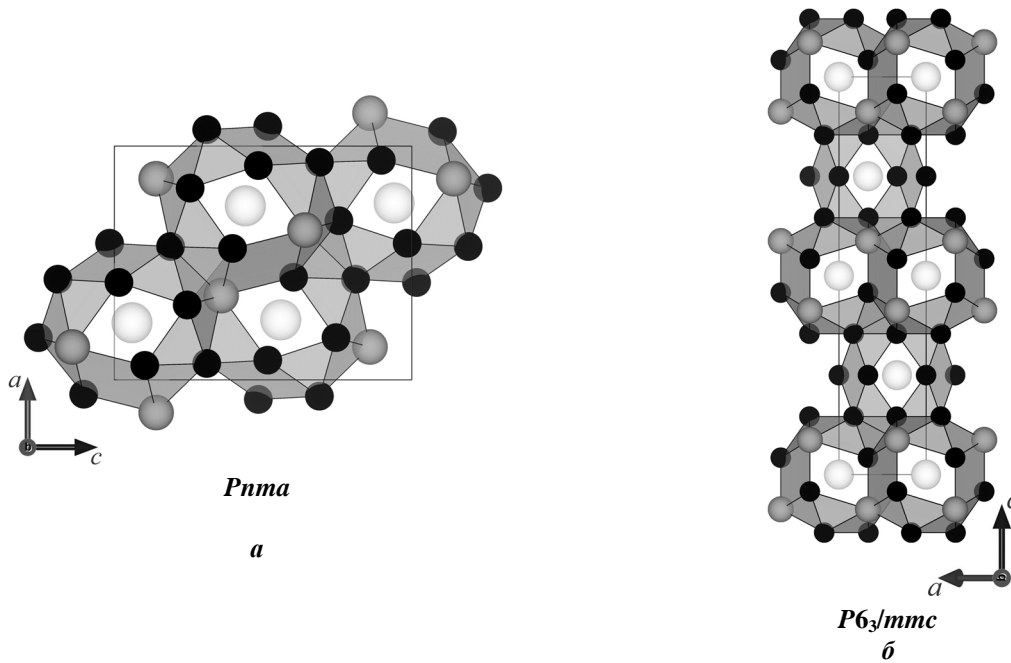


Рис. 5. Укладка поліедрів для атомів рідкісноземельного металу в структурах CeCu_5Au (а) і CeNi_5Sn (б).

Таблиця 5

Координати атомів та ізотропні параметри атомного зміщення сполуки $\text{Ho}_3\text{Cu}_4\text{Sn}_4$
 ($R_p = 0,0856$, $R_{wp} = 0,115$, $R_{Bragg} = 0,0647$)

Атом	ПСТ	x/a	y/b	z/c	$B_{\text{iso}} \cdot 10^2$ (нм ²)
Ho1	4j	1/2	0	0.3692(1)	1.25(6)
Ho2	2a	0	0	0	1.20(8)
Cu	8l	0	0,3075(4)	0.3283(2)	1.04(8)
Sn1	4i	0	0	0.2152(1)	0.59(7)
Sn2	4h	0	0.2020(3)	1/2	0.68(4)

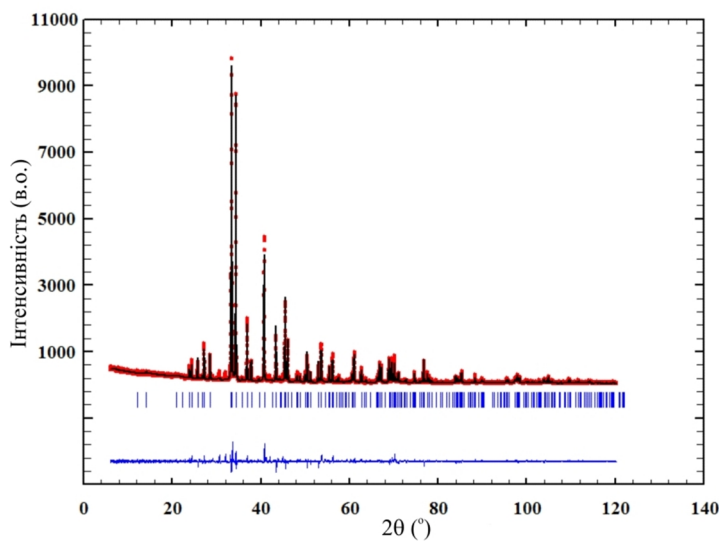


Рис. 6. Спостережувана, розрахована і різницева дифрактограми сполуки $\text{Ho}_3\text{Cu}_4\text{Sn}_4$.

б вказували на розпад сполуки $\text{Ho}_3\text{Cu}_4\text{Sn}_4$.

2.2. Кристалічна структура.

Про існування сполуки HoCu_5Sn зі структурою типу CeCu_6 та її періоди ґратки повідомляється в

праці [21]. В ході нашого дослідження кристалічна структура станіду досліджена методом порошку (дифрактометр STOE STADI P, пакет програм WinCSD). За результатами розрахунків встановлено,

що ця сполука належить до структурного типу CeCu_5Au (надструктура до структурного типу CeCu_6 , просторова група $R\bar{3}m$, $a = 0,81889(7)$, $b = 0,49599(4)$, $c = 0,50652(8)$ нм) з впорядкованим розміщенням всіх атомів у структурі. Уточнені координати атомів приведені в таблиці 4. Спостережувана, розрахована і різницева дифрактограми сполуки HoCu_5Sn показані на рис. 3. Міжатомні відстані в структурі HoCu_5Sn корелюють з сумою атомних радіусів компонентів. Модель кристалічної структури сполуки HoCu_5Sn показана на рис. 4. Структурний тип CeCu_5Au як і структурний тип CeNi_5Sn , в якому кристалізуються сполуки RNi_5Sn з рідкісноземельними металами підгрупи церію [17], є похідним від структури CaCu_5 . Обидві структури містять фрагменти структурного типу CaCu_5 [33, 34]. Укладка поліедрів для атомів рідкісноземельного металу в структурах CeCu_5Au (а) і CeNi_5Sn (б) показана на рис. 5.

В ході виконання досліджень кристалічна структура станіду $\text{Ho}_3\text{Cu}_4\text{Sn}_4$ досліджена методом порошку (дифрактометр STOE STADI P, пакет програм WinPLOTR). За результатами проведених розрахунків підтверджено приналежність сполуки $\text{Ho}_3\text{Cu}_4\text{Sn}_4$ до структурного типу $\text{Gd}_3\text{Cu}_4\text{Ge}_4$ (просторова група Immm , $a = 0,44197(1)$ нм, $b = 0,69065(1)$ нм, $c = 1,45799(3)$ нм). Уточнені координати атомів приведені в таблиці 5. Спостережна, розрахована і різницева дифрактограми сполуки $\text{Ho}_3\text{Cu}_4\text{Sn}_4$ показані на рис. 6.

Висновки

Порівняння дослідженої Ho–Cu–Sn і раніше

вивчених систем R–Cu–Sn з рідкісноземельними металами підгрупи Ітрію засвідчує певну аналогію в стехіометрії і кристалічних структурах утворених тернарних сполук. Подібність взаємодії компонентів в усіх досліджених системах проявляється в утворенні сполук RCuSn , $\text{R}_3\text{Cu}_4\text{Sn}_4$, $\text{R}_{1,9}\text{Cu}_{9,2}\text{Sn}_{2,8}$ і RCu_5Sn (за винятком Lu). Кристалічна структура сполуки HoCu_5Sn характеризується впорядкованим розподілом атомів відповідно до структурного типу CeCu_5Au на противагу раніше дослідженій сполуці з Er (структурний тип CeCu_6), стехіометрія якої відрізняється від ErCu_5Sn до $\text{ErCu}_{4,5}\text{Sn}_{1,5}$ [21]. Сполуки еквіатомного складу RCuSn утворюються зі всіма рідкісноземельними елементами, проте в залежності від валентного стану і розміру рідкісноземельного елемента кристалізуються в різних структурних типах – LiGaGe (або CaIn_2) (Y, La–Sm, Gd–Er, Lu) [35–38], CeCu_2 (Eu) [39], TiNiSi (Yb) [40] і ZrBeSi (La, Ce) [35, 41]. Сполуки структурного типу $\text{Sm}_2\text{Cu}_4\text{Sn}_5$ реалізуються в системах з Gd, Tb і Dy. Станіди зі структурою типу MgCu_4Sn є типовими для систем Y–Cu–Sn і Yb–Cu–Sn.

Ромака Л.П. - к.х.н., провідний науковий співробітник;

Романів І.М. - аспірант

Ромака В.В. - д.т.н., к.х.н., доцент

Коник М.Б. - к.х.н., доцент;

Горинь А.М. - к.х.н., старший науковий співробітник;

Стадник Ю.В. - к.х.н., провідний науковий співробітник.

- [1] L. Romaka, I. Romaniv, Yu. Stadnyk, V.V. Romaka, R. Serkiz, R. Gladyshevskii, Chem. Met. Alloys 7, 132 (2014).
- [2] Y. Zhan, H. Xie, J. Jiang, Y. Xu, Y. Wang, Y. Zhuang, J. Alloys Compd. 461, 570 (2008).
- [3] P. Riani, D. Mazzone, G. Zanichchi, R. Marazza, R. Ferro, F. Faudot, M. Harmelin, J. Phase Equilibria 3, 239 (1998).
- [4] Л.П. Комаровская, Л.А. Мыхайлив, Р.В. Сколоздра, Изв. АН СССР. Металлы 4, 209 (1989).
- [5] P. Riani, D. Mazzone, G. Zanichchi, R. Marazza, R. Ferro, Intermetallics 8, 259 (2000).
- [6] D. Mazzone, P.L. Paulose, S.K. Dhar, M.L. Fornasini, P. Manfrinetti, J. Alloys Compd. 453, 24 (2008).
- [7] P. Riani, D. Mazzone, G. Zanichchi, R. Marazza, J. Alloys Compd. 247, 148 (1997).
- [8] P. Riani, M.L. Fornasini, R. Marazza, D. Mazzone, G. Zanichchi, R. Ferro, Intermetallics 7, 835 (1999).
- [9] I. V. Senkovska, Ya.S. Mudryk, L.P. Romaka, O.I. Bodak, J. Alloys Compd. 312, 124 (2000).
- [10] L. Romaka, V.V. Romaka, E.K. Hlil, D. Fruchart, Chem. Met. Alloys 2(1,2), 68 (2009).
- [11] O.I. Bodak, V.V. Romaka, L.P. Romaka, A.V. Tkachuk, Yu.V. Stadnyk, J. Alloys Compd. 395, 113 (2005).
- [12] В. Ромака, Ю. Гореленко, Л. Ромака, Вісник Львів. унів. Сер. хім. 49, 3 (2008).
- [13] G. Zanichchi, D. Mazzone, M.L. Fornasini, P. Riani, R. Marazza, R. Ferro, Intermetallics 7, 957 (1999).
- [14] L. Romaka, V.V. Romaka, V. Davydov, Chem. Met. Alloys. 1(2), 192 (2008).
- [15] Л.П. Комаровская, С.А. Садьков, Р.В. Сколоздра, Изв. АН СССР. Металлы 33(8), 1249 (1988).
- [16] S. Singh, M.L. Fornasini, P. Manfrinetti, A. Palenzona, S.K. Dhar, P.L. Paulose, J. Alloys Compd. 317–318, 560 (2001).
- [17] R.V. Skolozdra, in: K.A. Gschneidner, Jr. and L. Eyring (Eds.), Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Vol. 24, 1997, 399 p.
- [18] В.В. Ромака, Л.П. Ромака, В.Я. Крайовський, Ю.В. Стадник, Станіди рідкісноземельних та перехідних металів (Львівська політехніка, Львів, 2015).
- [19] M.L. Fornasini, P. Manfrinetti, D. Mazzone, P. Riani, G. Zanichchi, J. Solid State Chem. 177, 1919 (2004).

- [20] M.L. Fornasini, G. Zanocchi, D. Mazzone, P. Riani, Z. Kristallogr. 216(1), 21 (2001).
[21] Ya. Mudryk, O. Isnard, L. Romaka, D. Fruchart, Solid State Commun. 119, 423 (2001).
[22] V.V. Romaka, D. Fruchart, R. Gladyshevskii, P. Rogl, N. Koblyuk, J. Alloys Compd. 460, 283 (2008).
[23] A. Palenzona, P. Manfrinetti, J. Alloys Compd. 201, 43 (1993).
[24] M.L. Fornasini, F. Merlo, G.B. Bonino, Atti Accad. Naz. Lincei 50, 186 (1971).
[25] M.V. Bulanova, V.N. Eremenko, V.M. Petjukh, V.R. Sidorko, J. Phase Equil. 19, 136 (1998).
[26] X.C. Zhong, M. Zou, H. Zhang, Z. W. Liu, D.C. Zeng, K.A.Jr. Gschneidner, V.K. Pecharsky, J. Appl. Phys. 109, 07A917 (2011).
[27] J. Kim, J.-H. Jung, Calphad 55, 134 (2016).
[28] T.B. Massalski, in: Binary Alloy Phase Diagr., ASM, Metals Park, Ohio, 1990.
[29] P. Villars, L.D. Calvert, in: Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases, ASM, Metals Park, OH, 1991.
[30] L. Akselrud, Yu. Grin, WinCSD: software package for crystallographic calculations (Version 4), J. Appl. Cryst. 47, 803 (2014).
[31] T. Roisnel, J. Rodriguez-Carvajal, WinPLOTR: a Windows tool for powder diffraction patterns analysis. Mater. Sci. Forum 378–381, 118 (2001).
[32] M. Francois, G. Venturini, B. Malaman, B. Roques, J. less-Common Met. 160, 197 (1990).
[33] Р.В. Сколоздра, В.М. Мандзюк, Л.Г. Аксельруд, Кристаллография 26, 272 (1981).
[34] M. Ruck, G. Portish, H.G. Schlager, M. Sieck, H. Löhneysen, Acta Crystallogr. B49 (1993) 936–941.
[35] C.P. Sebastian, C. Fehse, H. Eckert, R.D. Hoffmann, R. Pottgen, Solid State Sci. 8(11), 1386 (2006).
[36] J.P. Maehlen, M. Stange, V.A. Yartys', R.G. Delaplane, J. Alloys Compd. 404, 112 (2005).
[37] J.V. Pacheco, K. Yvon, E. Gratz, Z. Kristallogr. 213, 510 (1998).
[38] S. Baran, V. Ivanov, J. Leciejewicz, N. Stusser, A. Szytula, A. Zygmunt, Y.F. Ding, J. Alloys Compd. 257, 5 (1997).
[39] R. Pottgen, J. Alloys Compd. 243, L1 (1996).
[40] K. Katon, T. Takabatake, A. Minami, I. Oguro, H. Sawa, J. Alloys Compd. 261, 32 (1997).
[41] F. Yang, J.P. Kuang, J. Li, E. Brueck, H. Nakotte, F.R. de Boer, X. Wu, Z. Li, Y. Wang, J. Appl. Phys. 69(8), 4705 (1991).

L. Romaka¹, I. Romaniv¹, V.V. Romaka², M. Konyk¹, A. Horyn¹, Yu. Stadnyk¹

Isothermal Section of the Ho–Cu–Sn Ternary System at 670 K

¹*Inorganic Chemistry Department, Ivan Franko L'viv National University, Kyryla and Mefodiya str. 6, 79005 L'viv, Ukraine*

²*Department of Materials Engineering and Applied Physics, Lviv Polytechnic National University, Ustyianovycha Str. 5, 79013, Lviv, Ukraine*

The interaction of the components in the Ho–Cu–Sn ternary system was investigated at 670 K over the whole concentration range using X-ray diffraction and EPM analyses. Four ternary compounds were formed in the Ho–Cu–Sn system at 670 K: HoCuSn (LiGaGe type, space group $P6_3mc$), Ho₃Cu₄Sn₄ (Gd₃Cu₄Ge₄-type, space group $Immm$), HoCu₅Sn (CeCu₅Au-type, space group $Pnma$), and Ho_{1.9}Cu_{9.2}Sn_{2.8} (Dy_{1.9}Cu_{9.2}Sn_{2.8}-type, space group $P6_3/mmc$). The formation of the interstitial solid solution based on HoSn₂ (ZrSi₂-type) binary compound up to 5 at. % Cu was found.

Keywords: Intermetallics; Phase diagrams; X-ray diffraction; Crystal structure.

І.В. Горічок¹, М.О. Галушак², Т.О. Семко¹, О.М. Матківський¹, Р.О. Дзумедзей¹

Електротехнічна модель провідності п्लомбум телуриду, отриманого методом пресування порошку

¹Фізико-хімічний інститут Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76018, Україна, e-mail: fcss@pu.if.ua

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

Представлено результати дослідження термоелектричних властивостей п्लомбум телуриду отриманого методом пресування порошку. Запропоновано модифіковану електротехнічну модель для інтерпретації емпіричних залежностей $\sigma(T)$, згідно якої пресований зразок представляється системою кристалітів з міжзерними межами, властивості яких відрізняються вздовж та впоперек осі пресування.

Ключові слова: п्लомбум телурид, легування, пресування, термоелектрична добротність.

Стаття постуила до редакції 11.05.2018; прийнята до друку 15.06.2018.

Вступ

Актуальність пошуку та дослідження ефективних термоелектричних матеріалів визначається рядом суттєвих переваг термоелектричних генераторів над іншими видами альтернативних джерел енергії [1-2]. В першу чергу, це стосується високої надійності та значного терміну необслуговуваної експлуатації таких пристроїв. Ефективність матеріалів, що використовуються в термоелектричних перетворювачах, визначається величиною термоелектричної добротності Z , яка прямо пропорційна значенню питомої електропровідності, квадрату коефіцієнта термо-ЕРС та обернено пропорційна коефіцієнту теплопровідності.

Перспективним напрямком є дослідження термоелектричних зразків отриманих методом пресування порошку, що забезпечує отримання значної площі міжзерних меж та, відповідно, низьких значень коефіцієнта теплопровідності [1, 7]. Існує два основних варіанти пресування: холодне пресування під тиском 4-10 т/см² з наступним спіканням у вакуумі, аргоні, водні, дрібнодисперсному графіті; гаряче пресування нагрітого у прес-формі порошку [1, 7]. Варто звернути увагу, не те, що для пресованих зразків параметр Z може проявляти залежність від геометричних розмірів зразка [1, 8]. Згідно [8], особливо суттєва ця залежність для зразків довжиною > 5 мм.

Згідно [9], утворення зв'язку між різними зернами порошку можливе двома способами: утворення Ван дер Ваальсівського зв'язку та

утворення стійкого хімічного зв'язку, який на кілька порядків міцніший за попередньо згаданий. Основною перешкодою на шляху утворення зв'язків є забрудненість поверхні кристалітів, уникнути якої практично неможливо. Домішкові атоми на поверхні насичують обірвані зв'язки атомів матриці і перешкоджають прямій взаємодії атомів з різних кристалітів. Проте, під дією тиску порядку ГПа зерна сколюються, утворюючи вільні від домішок поверхні, які і можуть утворювати міцні хімічні зв'язки [10].

При реалізації металокерамічного методу без спеціальної захисної атмосфери зростає можливість значного окиснення зразків, особливо у випадку високодисперсних фракцій [9]. Також кисень практично завжди буде присутній у порах, які при пресуванні закриваються [9]. Це призводить до утворення на поверхні кристалітів окисних непровідних плівок, які зменшують електропровідність матеріалу. Окисними процесами, зокрема, обмежена і температура гарячого пресування халькогенідів на повітрі – 700 К [9].

Теоретично, повітря з пор може бути повністю витіснено за умов реалізації дуже повільного пресування. Кількісні оцінки тиску запресованого повітря зазвичай на порядки відрізняються від експериментально визначених, що свідчить про складність цього процесу. Зазвичай, експериментальні значення P є нижчими [10]. Варто мати на увазі, що при збільшенні тиску розчинність газів у кристалах буде зростати, що може впливати на тиск повітря у порах [10].

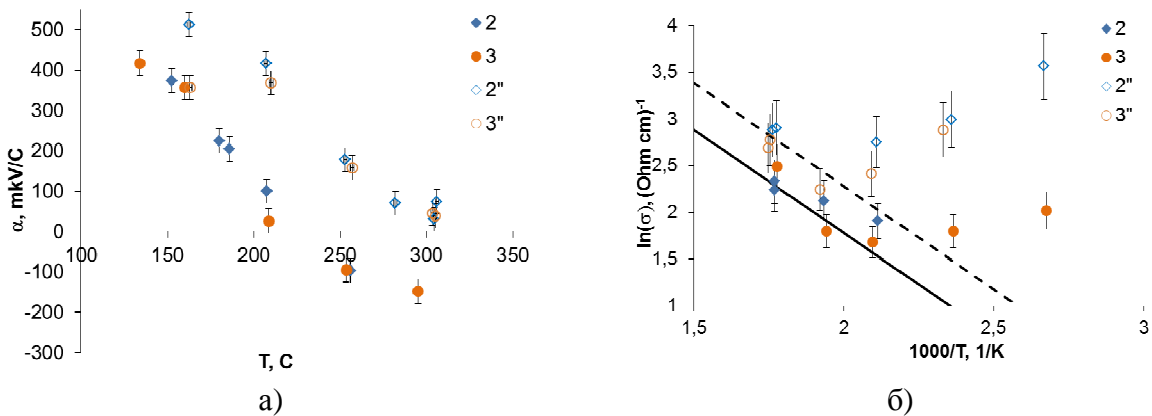
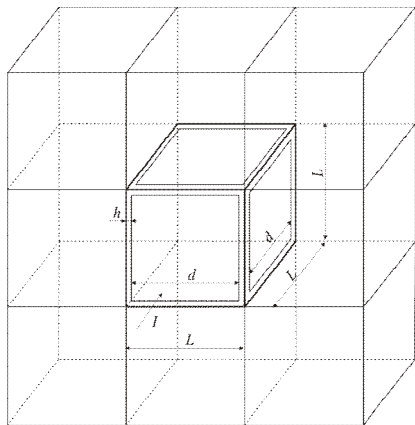


Рис. 1. Залежність коефіцієнта термо-ЕРС α від температури (а) та залежність логарифму питомої провідності від оберненої температури (б) для зразків нелегованого РbТе отриманих методом пресування порошку (0,05 - 0,5) мм під тиском 2 ГПа. Зразки 2, 3 – не відпалені, 2'', 3'' – відпалені при 773 К. Прямі на рис. б відповідають залежності $\ln(\sigma) = -0,38/2kT + A$.

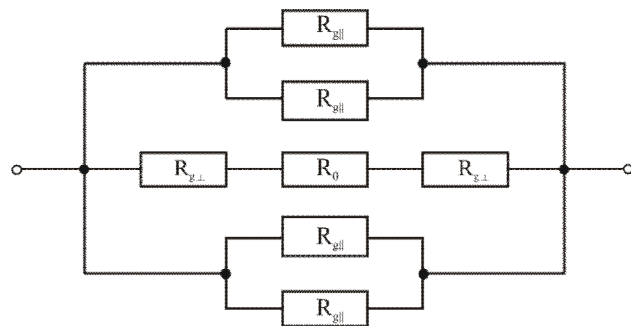
Метою даної роботи є встановлення впливу атмосферного кисню на температурну залежність питомої електропровідності та коефіцієнта термо-ЕРС зразків плумбум телуриду отриманого методом пресування порошку на повітрі.

I. Методи дослідження

Методика отримання зразків та їх дослідження детально описана у [11]. Синтез телуриду свинцю здійснювали у вакуумованих запаяних ампулах з кварцового скла при температурі 1020 °С. Фазовий склад і параметр елементарної комірки визначали Х-дифракційними методами на установці STOE STADI P. Зразки для досліджень отримували методом пресування порошку на повітрі при тисках 1.5-2.0 ГПа. Коефіцієнт термо-ЕРС визначали вимірюючи величину термоелектрорушійної сили на зразку при градієнті температури на його кінцях ≈ 10 °С. Електропровідність визначали вимірюючи спад напруги на зразку при проходженні крізь нього змінного струму.



а)



б)

Рис. 2. Модель полікристала (а) та її еквівалентна електротехнічна схема (б) [14].

II. Результати експерименту

На основі Х-променевого дослідження встановлено, що синтезовані злитки та виготовлені на їх основі методом пресування порошку зразки є однофазними, структурного типу NaCl. Параметр елементарної комірки для синтезованих полікристалічних злитків становить $a_{\text{зл}} = 6,4577 \pm 0,0010 \text{ \AA}$, а для пресованого і відпаленого зразка – ($a_{\text{п}} = 6,4564 \pm 0,0010 \text{ \AA}$).

Типові температурні залежності термоелектричних параметрів нелегованого телуриду свинцю представлено на рис. 1. Невідпалені зразки при температурах нижче 200 °С проявляють дірковий тип провідності. Коефіцієнт термо-ЕРС при 100 °С становить ≈ 400 мкВ/К. З ростом температури в околі 200 °С тип провідності змінюється на електронний і при 300 °С $\alpha \approx 200$ мкВ/К. Температурна залежність електропровідності для всіх зразків є немонотонною з мінімумом при температурі, що відповідає р-п-переходу. Відпал при 500 °С, призводить до значного підвищення електропровідності матеріалу, який в

досліджуваному діапазоні температур проявляє лише р-тип провідності.

Причиною якісних змін електропровідності матеріалу після відпалу може бути як реструктуризація міжзеренних меж, зафіксована при дослідженні структури поверхні зразків [11], так і модифікація його дефектної підсистеми. Проте, згідно [12-13], дефектна підсистема РbТе практично повністю гартується при значно вищих температурах ніж 500 °С. Таким чином саме зменшення опору між зернами, з яких спресований зразок, є найбільш ймовірною причиною росту величини σ .

Якщо представити вимірні залежності питомої електропровідності від температури в координатах $\ln(\sigma)-1/T$, то в діапазоні високих температур нахил експериментальних залежностей відповідає енергії активації 0,38 еВ, що відповідає ширині забороненої зони РbТе. Після відпалу нахил досліджуваної залежності не змінюється, хоча вільний член залежності $\ln(\sigma) = -E_g/2kT + A$ зростає.

Для пояснення характеру залежностей термоелектричних параметрів при температурах нижче 200 °С найбільш логічною, зважаючи на те, що пресування зразків здійснюється на повітрі, є модель утворення приповерхневого шару р-типу провідності, внаслідок взаємодії поверхні зерен з атмосферним киснем.

Для розрахунку провідності полікристалічних пресованих зразків з приповерхневим шаром, властивості якого відрізняються від властивостей центральної частини зерен, можна використати електротехнічну модель [14]. В результаті проведених розрахунків можуть бути встановлені деякі параметри приповерхневого шару, зокрема його товщина.

Згідно [14], полікристалічний зразок можна представити як систему кристалітів кубічної форми з довжиною ребра L які мають міжзеренні межі товщиною h (рис. 2,а). Відповідно, лінійний розмір самого моноблочного зерна буде дорівнювати $d = L-2h$, а його опір $R_0 = \rho_0 d^{-1}$, де ρ_0 – питомий опір моноблочного зерна. Крім того, така електротехнічна комірка буде мати ще чотири опори $R_{g\parallel}$ міжзеренних меж, що включені паралельно і два опори $R_{g\perp}$ послідовних до R_0 (рис. 2,б):

$$R_{g2} = \frac{1}{4} R_{g\parallel} = \rho_g \frac{1}{L^2 - d^2}, \quad (1)$$

$$R_{g1} = 2R_{g\perp} = \rho_g \frac{L-d}{d^2}, \quad (2)$$

тут ρ_g – питомий опір області міжзеренних меж.

Враховуючи еквівалентну схему (рис. 2, б), загальний опір кристаліта з міжзеренними межами R_e буде визначатися співвідношенням [14]:

$$\frac{1}{R_e} = \frac{1}{R_0 + R_{g1}} + \frac{1}{R_{g2}}, \quad (3)$$

$$R_e = \frac{R_{g2}(R_0 + R_{g1})}{R_0 + R_{g1} + R_{g2}}. \quad (4)$$

Знаючи опір електротехнічної комірки плівки R_e можна визначити її еквівалентний питомий опір [14]:

$$\rho_e = R_e L = \frac{R_{g2}(R_0 + R_{g1})L}{R_0 + R_{g1} + R_{g2}}, \quad (5)$$

Використовуючи представлені у третьому розділі результати та вважаючи, що до температури 200 °С питома електропровідність визначається приповерхневим шаром р-типу провідності, а при вищих температурах – центральною частиною п-типу, температурна залежність провідності р-шару визначається як $\sigma = 10^{10.2} T^{-3.4}$ (відпалений зразок), а температурна залежність провідності п-шару $\sigma = \exp\left(6,6 - \frac{0,38}{2kT}\right)$ (відпалений зразок).

Приймаючи середній розмір зерен рівним 200 мкм, та варіюючи товщину при поверхневого шару, отримати навіть якісного узгодження розрахованої кривої $\sigma(T)$ з експериментальними даними не вдалось. Вочевидь, окремі модельні уявлення для пресованих зразків та тонких плівок, для яких модель і розроблялась, будуть відмінними. Так, при рості полікристалічної плівки структура міжзеренних меж повинна б бути однаковою для різних напрямків. Водночас, для пресованих зразків тиски, що діють на зерна вздовж та впоперек осі пресування є різними, що, вочевидь, зумовлюватиме, відмінні параметри при поверхневих шарів і, в першу чергу, їх провідностей.

Якщо тиски пресування вдвож і впоперек осі пресування відмінні, то, ймовірно, й опір сформованих контактів буде різним. Тобто у формулах (1) і (2) замість величини питомого опору ρ_g варто ввести окремо ρ_{g1} та ρ_{g2} . Результати такого розрахунку представлено на рис 3. При цьому, задовільної кореляції з експериментом можна досягнуто для двох наборів модельних параметрів. У першому випадку припускалось, що опір приповерхневих шарів вздовж осі пресування становить $\sigma_1 = 10^{10.2} T^{-3.4}$, а опір інших чотирьох, та

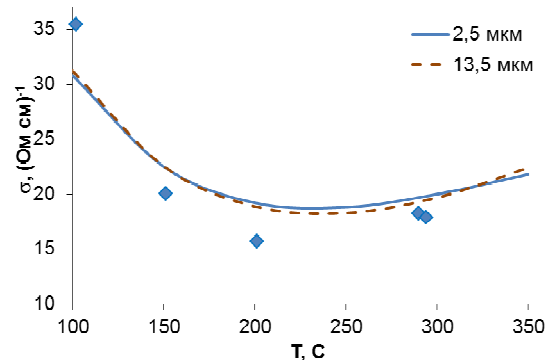


Рис. 3. Розрахована на основі модифікованої електротехнічної моделі залежність питомої електропровідності РbТе отриманого методом пресування порошку від температури для відпаленого при 500 °С зразка. Параметри розрахунку: суцільна крива – $\rho_{g2} = 5 \rho_{g1}$, $h = 2,5$ мкм; штрихована крива – $\rho_{g2} = 30 \rho_{g1}$, $h = 13,5$ мкм.

товщина приповерхневого шару варіювались. Найбільш оптимальними значеннями при цьому є $\rho_{g2} = 5\rho_{g1}$, $h = 2,5$ мкм. Інша модель передбачала $\sigma_2 = 10^{10,2} T^{-3,4}$, а інші параметри, встановлені шляхом підгонки, становлять $\rho_{g1} = 30 \rho_{g2}$, $h = 13,5$ мкм. Проте, така товщина приповерхневого шару виглядає необґрунтованою, а тому перший варіант (набір параметрів) є більш логічним. Варто звернути увагу на те, що в обох випадках необхідним є припущення про ріст провідності одного з шарів. Тобто, можна припустити, що менші тиски пресування в напрямку перпендикулярному до осі пресування, будуть значно менше руйнувати при поверхневий шар, що й зумовлюватиме вищі значення його провідності.

Висновки

1. Температурні залежності властивостей досліджуваних матеріалів визначаються особливістю структури зерен отриманих розмелюванням

синтезованого злитку, а саме приповерхневим шаром, утворення якого зумовлене взаємодією кисню з поверхнею PbTe, та його центральною частиною, яка характеризується власною провідністю.

2. Напряжене пресування при тисках 1,0-2,0 ГПа термоелектричних матеріалів на основі плюмбум телуриду призводить до відмінних властивостей міжзерених меж паралельно та перпендикулярно до осі пресування. Відношення величин їх питомих електропровідностей становить $\sigma_{\parallel} / \sigma_{\perp} \approx 5$.

Робота виконана в рамках виконання проектів за державним замовленням МОН України, державні реєстраційні номери 0117U006425 та 0117U002407.

Горічок І.В. – кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник;
Галушчак М.О. - доктор фізико-математичних наук;
Семко Т.О. – аспірант;
Матківський О.М. – аспірант;
Дзумедзей Р.О. – науковий співробітник.

- [1] Л.И. Анатычук, Термоэлементы и термоэлектрические устройства: Справочник (Наукова думка, Київ, 1979).
- [2] Ю.Н. Равич, В.А. Ефимова, В.А. Смирнова, Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe, PbSe, PbS (Наука, Москва, 1968).
- [3] Li-Dong Zhao, Vinayak P. Dravid, and Mercouri G. Kanatzidis, Energy Environ. Sci. 7, 251 (2014).
- [4] Joseph R. Sootsman, Duck Young Chung, and Mercouri G. Kanatzidis, Angew. Chem. Int. Ed. 48, 8616 (2009).
- [5] А.В Дмитриев, И.П. Звягин, УФН 180(8), 821 (2010).
- [6] Hongchao Wang, Je-Hyeong Bahk, Chanyoung Kang, Junphil Hwang, Kangmin Kim, Jungwon Kim, Peter Burke, John E. Bowers, Arthur C. Gossard, Ali Shakouri, and Woochul Kim, PNAS, July 29, 111(30), 10949 (2014).
- [7] Б.С. Поздняков, Е.А. Коптелов, Термоэлектрическая энергетика (Атомиздат, Москва, 1974).
- [8] Gao Min, Thermoelectric Energy Harvesting (Cardiff University, United Kingdom, 2000).
- [9] Е.П. Сабо, Термоэлектричество 3, 30 (2000). (також див. всі наступні номери до 2006 р.).
- [10] Р.Я. Попильский, Ю.Е. Пивинский, Прессование порошковых керамических масс (Металлургия, Москва, 1983).
- [11] І.В. Горічок, І.М. Ліщинський, С.І. Мудрий, О.С. Оберемок, Т.О. Семко, І.М. Хацевич, О.М. Матківський, Г.Д. Матеїк, Р.О. Дзумедзей, SEMST 14(3), 53 (2017).
- [12] Д.М. Фреїк, І.В. Горічок, М.В. Шевчук, Л.В. Туровська, ФХТТ 12(2), 378 (2011).
- [13] Д.М. Фреїк, І.В. Горічок, Ю.В. Лисюк, Л.Й. Межиловська, Sensor Electronics and Microsystem Technologies 2(8), 37 (2011).
- [14] Я.П. Салій, І.М. Фреїк, Фізика і хімія твердого тіла 5(1), 94 (2004).

I.V. Horichok¹, M.O. Galushchak², T.O. Semko¹, O.M. Matkivskiy¹, R.O. Dzumedzey¹

Electrotechnical Model of Conductivity of Lead Telluride, Obtained by Method of Powder Pressing

¹Vasyl Stefanyk PreCarpathian National University, 57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine, E-mail: fcss@pu.if.ua
²Ivano-Frankivsk National Technical University of Oil and Gas, 15, Karpatska Str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine.

The results of study of thermoelectric properties of lead telluride obtained by method of powder pressing are presented. A modified electrical model for interpreting the empirical dependences $\sigma(T)$ is proposed, according to which the compressed sample is represented by a system of crystallites with intergranular boundaries whose properties differ along and across the compression axis.

Keywords: Lead telluride, doping, pressing, thermoelectric figure of merit.

Л.П. Ромака¹, Ю.В. Стадник¹, В.В. Ромака^{1,2,3}, П.-Ф. Рогль³,
В.А. Ромака², А.М. Горинь¹

Дослідження структурних, термодинамічних та енергетичних характеристик твердого розчину $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$

¹Львівський національний університет ім. І.Франка, вул. Кирила і Мефодія, 6, Львів, 79005, Україна,
e-mail: lyubov.romaka@gmail.com;

²Національний університет "Львівська політехніка", вул. С. Бандери, 12, Львів, 79013, Україна

³Віденський університет, вул. Верінгерштрассе, 42, Відень, А-1090, Австрія

Досліджено особливості кристалічної та електронної структур, термодинамічні та енергетичні характеристики напівпровідникового твердого розчину $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$. Показано, що у сполуці $ZrNiSn$ одночасно існують два види структурних дефектів донорної природи, які породжують у забороненій зоні дві донорні зони з різною енергією іонізації: а) донорна зона ε_D^1 , утворена у результаті часткового, до $\sim 1\%$, зайняття атомами Ni позиції 4a атомів Zr (механізм «апріорного легування») та глибока донорна зона ε_D^2 , утворена у результаті часткового зайняття атомами Ni тетраедричних пустот (Vac). Заміщення в $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ у позиції 4c атомів Ni на Rh генерує структурні дефекти акцепторної природи та породжує у забороненій зоні домішкову акцепторну зону ε_A , що поряд з існуванням у напівпровіднику донорних зон ε_D^1 та ε_D^2 робить його сильно легованим та сильно компенсованим. Отримані результати дозволяють зрозуміти механізми електропровідності термоелектричних матеріалів на основі n - $ZrNiSn$ та шляхи усвідомленої оптимізації їхніх характеристик для отримання максимальної ефективності перетворення теплової енергії в електричну.

Ключові слова: електропровідність, коефіцієнт термо-ерс, рівень Фермі, електронна структура.

Стаття постуила до редакції 20.04.2018; прийнята до друку 15.06.2018.

Вступ

Дослідження кінетичних та магнітних характеристик термоелектричного матеріалу на основі напівпровідникового твердого розчину $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ виявили цікаву особливість у поведінці рівня Фермі ε_F в залежності від концентрації атомів Rh та температури [1]. Ці результати дозволили авторам висунути припущення, що або у напівпровіднику одночасно з акцепторами ε_A генеруються донори ε_D^2 невідомого походження з більшою, ніж в акцепторів ε_A , енергією іонізації, і/або вони сформовані ще у $ZrNiSn$ у спосіб, що відрізняється від механізму «апріорного легування» [2]. Нагадаємо, що згідно механізму «апріорного легування» [2] структура $ZrNiSn$ (стр. тип MgAgAs, пр. група $F\bar{4}3m$ [3]) є неупорядкованою у результаті часткового, до $\sim 1\%$ ($z = 0,01$), зайняття атомами Ni ($3d^84s^2$) позиції 4a атомів Zr ($4d^25s^2$), що генерує структурні дефекти донорної природи і відповідну донорну зону ε_D^1 (у Ni більше d -електронів), а формула сполуки набере виду $(Zr_{1-z}Ni_z)NiSn$.

Розчинення у $ZrNiSn$ атомів рідкісноземельних i /або d -, p -елементів упорядковує структуру (Ni залишає позицію 4a) і за концентрації домішки $\sim 1\%$ дефекти донорної природи та зона ε_D^1 зникають.

Так, в [1] встановили, що в $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ за температури $T = 80$ К та найменшої концентрації Rh ($x = 0,005$) коефіцієнт термо-ерс $\alpha(x)$ змінює знак з від'ємного (для n - $ZrNiSn$) на додатний. Така зміна знаку $\alpha(x)$ прогнозувалася, оскільки заміщення у позиції 4c атомів Ni на Rh ($4d^85s^1$) генерує структурні дефекти акцепторної природи (у Rh менше s -електронів). Зміна знаку $\alpha(x)$ також свідчить, що число іонізованих акцепторів перевищує число іонізованих донорів. Це можливо, коли концентрація акцепторів переважає концентрацію донорів за умови близьких значень енергій іонізації (глибин залягання енергетичних рівнів відносно країв зон), або, коли енергія іонізації донора більша, ніж акцептора, однак температура є достатньою для іонізації акцептора і недостатня для закиду електрона у зону провідності. Додатні значення $\alpha(x)$ $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ показують, що дірки є основними носіями струму, а рівень Фермі ε_F

розташовується біля валентної зони. Поведінка рівня Фермі ε_F за температури $T = 80$ К є реакцією напівпровідника n -типу на легування акцепторами, що робить його сильно легованим та сильно компенсованим (СЛСКН) [4]. Подібною була поведінка рівня Фермі ε_F та коефіцієнта термо-ерс $\alpha(x)$ $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ і для більших концентрацій Rh, зокрема, $x = 0,01$ та $x = 0,03$.

Однак, у зразках $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$, $x = 0,005$, $x = 0,01$ та $x = 0,03$ при підвищенні температури, за $T_{inv.} \geq 254$ К, $T_{inv.} \geq 295$ К та $T_{inv.} \geq 362$ К, відповідно, знак $\alpha(x)$ неочікувано ставав від'ємним, засвідчуючи, що електрони знову, як в n - $ZrNiSn$, основні носії струму. Тобто, за цих концентрацій $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ рівень Фермі ε_F з ростом температури дрейфує від валентної зони (низькі температури) до зони провідності (високі температури), перетинаючи середину забороненої зони ε_g (повна компенсація) за температур $T_{inv.} \approx 254$ К, $T_{inv.} \approx 295$ К та $T_{inv.} \approx 362$ К, відповідно. І це при тому, що концентрація акцепторів набагато перевищує концентрацію донорів ε_D^1 у моделі неупорядкованої структури сполуки $ZrNiSn$ [2].

Така поведінка рівня Фермі ε_F $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ однозначно засвідчує, що у кристалі одночасно з акцепторами ε_A генеруються структурні дефекти донорної природи ε_D^2 за невідомим досі механізмом з більшою, ніж у акцепторів, енергією іонізації, а зміна температури впливає на електронну структуру напівпровідника. Однак, проведених в [1] досліджень виявилось недостатньо для розуміння механізму появи донорів ε_D^2 у $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$, що важливо при оптимізації характеристик термоелектричного матеріалу шляхом відповідного легування. Тому при аналізі кінетичних властивостей сполуки $ZrNiSn$ та твердих розчинів на її основі необхідно, поряд з механізмом «априорного легування» [2], дослідити інші механізми появи дефектів, які змінюють електронну структуру напівпровідника. Запропонована робота присвячена розв'язанню даної проблеми.

I. Методики дослідження

Зразки синтезовано шляхом сплавлення шихти вихідних компонентів в електродуговій печі в інертній атмосфері з наступним гомогенізуючим відпалюванням впродовж 720 год. За температури 1073 К. Методом рентгеноструктурного аналізу (метод порошку) отримано масиви даних (дифрактометр Guinier-Huber image plate system, $CuK\alpha_1$), а за допомогою програми Fullprof [5] розраховано структурні характеристики. Хімічний та фазовий склад зразків контролювали мікросондовим аналізатором (EPMA, energy-dispersive X-ray analyzer). Розрахунки електронної структури $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ поводити методами Корінгі-Кона-Ростокера (KKR) у наближенні когерентного потенціалу (CPA) і локальної густини (LDA) [6]. Термодинамічні розрахунки проведено у наближенні гармонійних коливань (LMTO) у рамках теорії функціонала густини DFT. Використовували значення постійної

решітки у k -просторі розміром $10 \times 10 \times 10$ та тип параметризації обмінно-кореляційного потенціалу Moruzzi-Janak-Williams [7]. Ширина енергетичного вікна становила 22 еВ, а точність розрахунку положення рівня Фермі $\varepsilon_F \pm 8$ меВ.

II. Особливості кристалічної структури $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$

Мікросондовий аналіз концентрації атомів на поверхні зразків $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ встановив їхню відповідність вихідним складам шихти, а рентгенівські фазовий та структурний аналізи показали, що дифрактограми зразків індексуються у структурному типі $MgAgAs$ [3] і не містять слідів інших фаз. Заміщення атомів Ni ($r_{Ni} = 0,124$ нм) на більші Rh ($r_{Rh} = 0,136$ нм) очікувано приводить до росту значень періоду елементарної комірки $a(x)$. Моделювання зміни значень $a(x)$ $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ у випадку зайняття атомами Rh кристалографічної позиції 4c атомів Ni показало збільшення значень $a(x)$ (рис. 1, крива 2). Однак в експерименті на залежності $a(x)$ має місце максимум (рис. 1, крива 1), який є характерною особливістю твердих розчинів на основі $ZrNiSn$ і одним з аргументів неупорядкованої моделі структури [2]. Зупинимося на цьому детальніше.

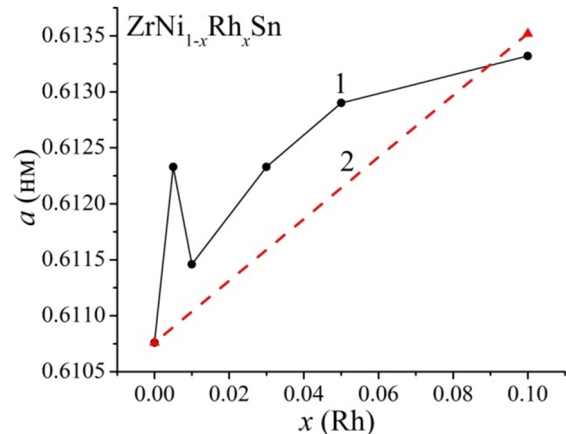


Рис. 1. Зміна значень періоду елементарної комірки $a(x)$ $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$: 1 – експеримент, 2 – розрахунок.

Уточнення структури $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ показало, що за вмісту Rh $x \geq 0,01$ структура упорядкована, тобто зайнятість позиції Zr становить 100 %, а дефекти донорної природи «заліковуються» шляхом витіснення невеликих атомів Ni з позиції 4a більшими атомами Zr ($r_{Zr} = 0,160$ нм). Одночасно відбувається заміщення у позиції 4c атомів Ni більшими атомами Rh. Оскільки різниця атомних радіусів Zr та Ni ($r_{Zr} - r_{Ni}$) = 0,036 нм є більшою за таку для Rh та Ni ($r_{Rh} - r_{Ni}$) = 0,011 нм, то амплітуда зміни значень $a(x)$ на ділянках $0 \leq x \leq 0,01$ та $0,01 < x \leq 0,10$ є різною. У першому випадку ці зміни більші через витіснення атомів Ni з позиції 4a атомами Zr (ріст залежності $a(x)$). Після витіснення Ni з позиції Zr (упорядкування структури) ріст значень $a(x)$ на ділянці $0,01 \leq x \leq 0,10$ (рис. 1) виникає внаслідок

зайняття позиції Ni (4c) атомами Rh.

При такому механізмі реалізації твердого розчину заміщення $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ структурні зміни ведуть до змін електронної структури, перерозподіляючи густину електронних станів через наступні процеси:

- ліквідація структурних дефектів донорної природи при витісненні $\sim 1\%$ (z) атомів Ni з позиції Zr (4a);

- генерування структурних дефектів акцепторної природи при заміщенні атомів Ni (4c) на Rh.

Наведені зміни у кристалічній та електронній структурах $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ передбачають одночасне зростання концентрації структурних дефектів акцепторної природи та зменшення дефектів донорної природи, які за концентрації Rh $x \geq 0.01$ мають зникнути, а основними носіями струму за усіх температур мають стати дірки. Однак експериментальні дослідження кінетичних характеристик зразків $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$, $x = 0.01$ та $x = 0.03$ [1] виявили присутність у них значного числа донорів невідомого походження. Тому описані вище зміни кристалічної структури твердого розчину $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ не можна вважати повними та вичерпними.

У роботі [8] досліджено особливість кристалічної структури сполуки $ZrNiSn$, яка перерозподіляє густину електронних станів. Так, аналіз діаграми фазових рівноваг системи Zr-Ni-Sn показав, що поруч зі сполукою $ZrNiSn$ існує $ZrNi_2Sn$ (стр. тип $MnCu_2Al$, пр. група $Fm\bar{3}m$ [3]). Кристалічні структури цих сполук не лише відносяться до кубічної сингонії, а є спорідненими: $ZrNi_2Sn$ – фаза Гейслера, а $ZrNiSn$ – фаза напів-Гейслера (half-Heusler). Головна відмінність між фазами полягає у тому, що фаза Гейслера є центросиметричною, а фаза напів-Гейслера – нецентросиметричною. Відсутність центра симетрії у фазі напів-Гейслера породжує сильні тетраедричні зв'язки, що забезпечує напівпровідникові властивості сполуки. Особливістю кристалічної структури $ZrNiSn$, як і багатьох напівпровідників, структури яких відносяться до кубічної сингонії [3], є наявність тетраедричних пустот, які складають $\sim 24\%$ від загального об'єму елементарної комірки (рис. 2).

Під терміном «спорідненість» кристалографи розуміють наступне. Якщо гіпотетично припустити,

що у тетраедричних пустотах $ZrNiSn$ можуть розташовуватися атоми найменшого розміру Ni і розглядати пустоту як вакансію (Vac) кристалографічної позиції 4d, то зайняття атомом Ni позиції 4d (заповнення вакансії) приведе до зміни симетрії кристалу і реалізації за певних концентрацій Ni сполуки $ZrNi_2Sn$. Важливо зауважити, що через різну симетрію сполук $ZrNiSn$ і $ZrNi_2Sn$ між ними не існує неперервного твердого розчину [2, 3].

Автори [8] виявили ефект акумулювання атомів Ni у цих пустотах $ZrNiSn$, у тому числі і надлишкових атомів Ni_{1+y} (надалі $[Ni_y]$) без зміни симетрії структури до концентрацій $y \leq 0.30$, які породжують структурні дефекти донорної природи, а формула сполуки трансформується у $ZrNi[Ni_y]Sn$ (Рис. 2б). Виявилося також, що ширина забороненої зони ϵ_g $ZrNi[Ni_y]Sn$ залежить від концентрації атомів $[Ni_y]$ у таких пустотах. Зроблено висновок, що у напівпровідниках кубічної симетрії з ковалентними зв'язками та тетраедричними пустотами, останні відіграють роль вакансій як для власних атомів, так і домішкових, генеруючи при цьому структурні дефекти, які визначають їхні властивості. Вивчення термодинамічних процесів у системі Zr-Ni-Sn [9] підтвердили результати [8] стосовно акумулювання атомів $[Ni_y]$ у тетраедричних пустотах сполуки $ZrNiSn$.

Отже, у твердому розчині $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$, поряд із наведеними вище двома механізмами зміни структурних дефектів, зокрема, ліквідації донорів ϵ_D^1 при витісненні $\sim 1\%$ ($z = 0.01$) атомів Ni з позиції Zr (4a) та генеруванні акцепторів ϵ_A при заміщенні атомів Ni (4c) на Rh, необхідно враховувати механізм генерування донорів ϵ_D^2 при зайнятті атомами вакансій. Ними можуть бути як невеликі атоми Ni, так і атоми Rh. Можемо припустити, що у $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ частина атомів Ni та Rh у різних співвідношеннях займають як позицію Ni (4c), так і вакансії, генеруючи структурні дефекти акцепторної та донорної природи, відповідно.

У даному контексті необхідно зазначити, що точність рентгенівських методів дослідження кристалічної структури $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ не дозволяє встановити, чи акумулюються атоми Ni і/або Rh у тетраедричних пустотах, генеруючи структурні дефекти донорної природи. Для практичного вирішення цієї проблеми необхідно залучити більш

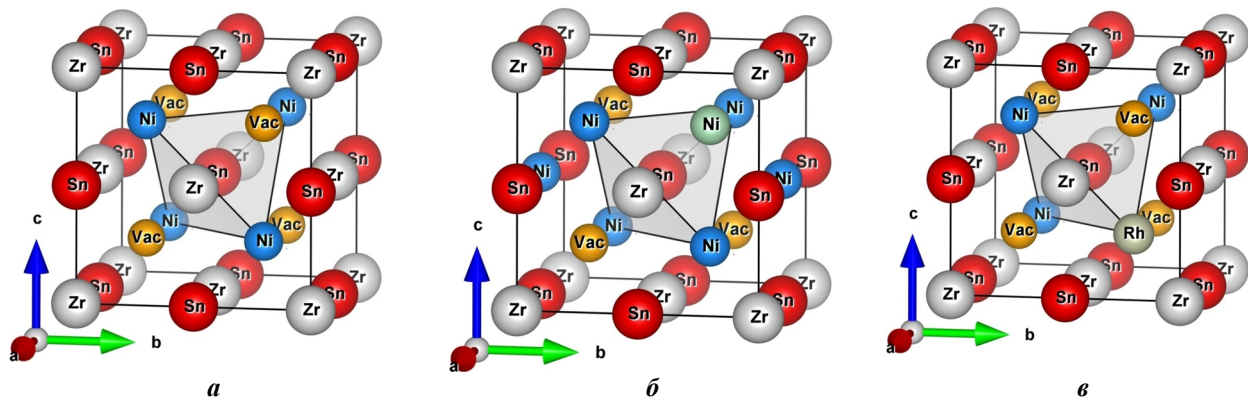


Рис. 2. Моделі кристалічних структур $ZrNiSn$ (а), $ZrNi[Ni_y]Sn$ (б) та $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ (в).

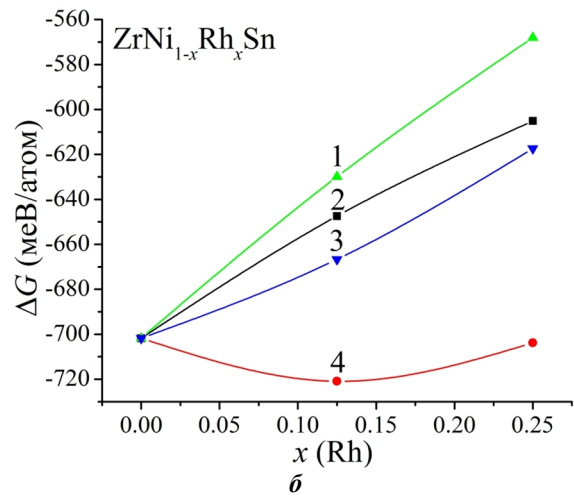
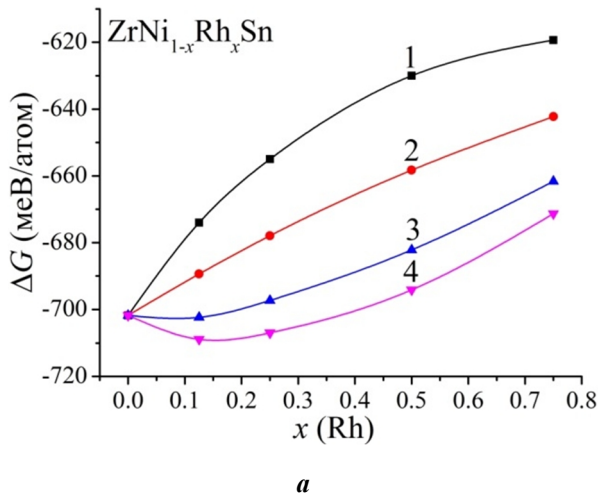


Рис. 3. Зміна значень термодинамічного потенціалу $\Delta G(x)$ $\text{ZrNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$ для випадків: **a** – заміщення атомів Ni на Rh (Ni/Rh) у позиції 4c за різних температур: **1** – $T = 0$ K, **2** – $T = 473$ K, **3** – $T = 873$ K, **4** – $T = 1273$ K; **б** – **1** – Ni/Rh в 4c та атоми Rh в 4d за $T = 0$ K; **2** – Ni/Rh в 4c та атоми Ni в 4d за $T = 0$ K; **3** – Ni/Rh в 4c та атоми Rh в 4d за $T = 1273$ K; **4** – Ni/Rh в 4c та атоми Ni в 4d за $T = 1273$ K.

чутливі методи, зокрема, дослідити термодинамічні та енергетичні характеристики $\text{ZrNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$ на відповідність результатам експериментальних вимірювань [1].

III. Дослідження термодинамічних характеристик $\text{ZrNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$

Проводячи термодинамічні розрахунки, ми керувалися наступними міркуваннями. Реалізація напівпровідникового твердого розчину заміщення («ідеальна» модель) $\text{ZrNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$ передбачає заміщення у кристалографічній позиції 4c атомів Ni на Rh, генеруючи структурні дефекти акцепторної природи. При цьому жодний атом не займає тетраедричних пустот (Vac). Для цієї моделі спостерігається зменшення значень ентальпії утворення, що вказує на відсутність розчинності за температури $T = 0$ K (рис. 3, a). Однак, з ростом температури внесок конфігураційної ентропії, у рівнянні якої загальна кількість атомів у комірки залишається сталою, стає більш суттєвим і на кривій залежності $\Delta G(x)$ виникає мінімум, який зсувається у бік більших концентрацій Rh. Таким чином, у даній моделі ентропійна складова термодинамічного потенціалу є визначальною в утворенні напівпровідникового твердого розчину $\text{ZrNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$.

Оскільки особливістю кристалічної структури ZrNiSn є наявність тетраедричних пустот (Vac) (рис. 2), то можливий варіант розташування атомів, який передбачає заміщення атомів Ni на Rh у позиції 4c, при цьому атоми Ni ($[\text{Ni}_y]$) частково займають тетраедричні пустоти, а формула сполуки буде мати вигляд: $\text{Zr}(\text{Ni}_{1-x}\text{Rh}_x)[\text{Ni}_y]\text{Sn}$. У даній моделі, враховуючи результати досліджень [8, 9], розглянуто випадки, коли атоми Ni, з одного боку, витісняються з позиції 4c атомами Rh, генеруючи структурні дефекти акцепторної природи ε_A , а з іншого – частково займають вакансії, генеруючи структурні дефекти донорної природи ε_D^2 .

Заміщення атомів Ni на Rh у позиції 4c за наявності атомів Ni в тетраедричних пустотах підвищує ентальпію утворення сплавів, однак, через збільшення кількості атомів у комірки, максимум конфігураційної ентропії зміщується у бік менших концентрацій Rh. Це призводить до суттєвого зменшення термодинамічного потенціалу за температури 1273 K у порівнянні із впорядкованим твердим розчином. Отже, наявність атомів Ni у тетраедричних пустотах (Vac) робить процес заміщення Ni на Rh енергетично вигідним за високих температур (мінімум на залежності $\Delta G(x)$, рис. 3, б, крива 4).

Ще одним варіантом просторового розташування атомів при уведенні у сполуку ZrNiSn атомів Rh є модель $\text{ZrNi}[\text{Rh}_x]\text{Sn}$, в якій атоми Ni повністю заповнюють кристалографічну позицію 4c та частково займають кристалографічну позицію 4d (тетраедричні пустоти), а атоми Rh витісняють атоми Ni з цих пустот (Vac), генеруючи структурні дефекти донорної природи. З результатів розрахунку випливає (рис. 3, б, криві 2, 3), що заміщення атомів Ni на Rh у вакансіях є енергетично не вигідним навіть за високих температур.

Таким чином, з результатів термодинамічних розрахунків однозначно випливає, що при реалізації твердого розчину $\text{ZrNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$ енергетично доцільним є зайняття атомами Rh кристалографічної позиції 4c шляхом заміщення атомів Ni (розчин заміщення), що генерує структурні дефекти акцепторної природи та одночасне генерування донорів шляхом акумулювання частини атомів Ni у тетраедричних пустотах (Vac) структури (розчин включення).

IV. Дослідження електронної структури $\text{ZrNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$

Для прогнозування поведінки рівня Фермі ε_F , ширини забороненої зони ε_g та кінетичних

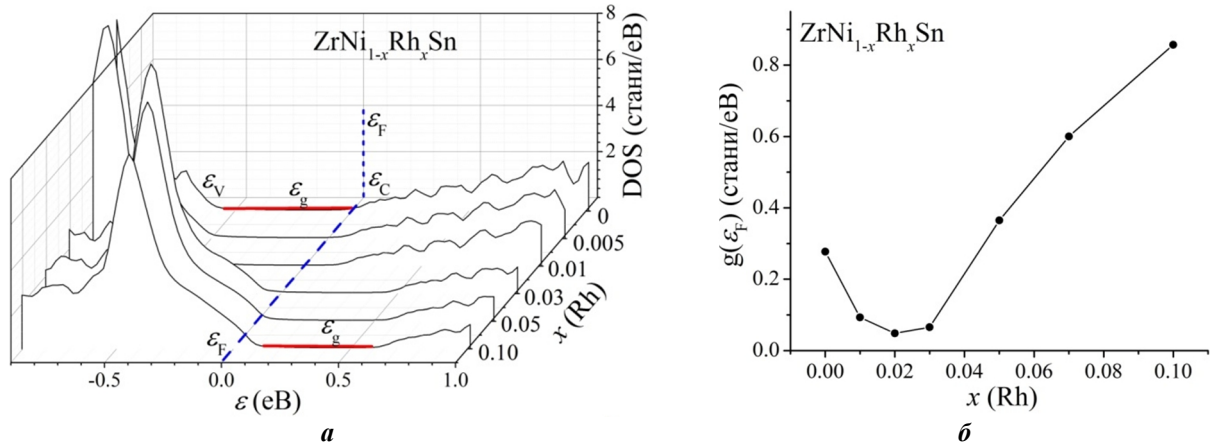


Рис. 4. Розрахунок розподілу густини електронних станів DOS (а) та густини електронних станів на рівні Фермі $g(\epsilon_F)$ (б) для випадку «ідеальної» моделі $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$: тетраедричні пустоти (Vac) не зайняті.

характеристик $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ розраховано розподіл густини електронних станів (DOS). Розрахунки проведено для кількох варіантів моделі просторового розташування атомів у твердому розчині $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ (рис. 4).

а). «Ідеальна» модель (рис. 4, а) напівпровідникового твердого розчину $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$, в якій структура сполуки упорядкована та відбувається заміщення у кристалографічній позиції 4с атомів Ni на Rh, що генерує структурні дефекти акцепторної природи і жодний атом не займає тетраедричні пустоти (Vac).

Як видно з рис. 4, а, за найменших концентрацій Rh рівень Фермі ϵ_F $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ дрейфує від зони провідності ϵ_C , на відстані $\sim 97,6$ меВ від якої він був у n - $ZrNiSn$ [1], до середини забороненої зони ϵ_g і далі до валентної зони ϵ_V , яку перетне за $x \approx 0,05$: відбудеться перехід провідності діелектрик-метал (перехід Андерсона [10]). При перетині рівнем Фермі ϵ_F середини забороненої зони ($x \approx 0,02$) і подальшому русі до валентної зони ϵ_V , зміниться тип провідності і дірки стануть основними носіями струму. Окрім дрейфу рівня Фермі ϵ_F , викликаного зміною компенсації напівпровідника, зменшується ширина забороненої зони ϵ_g $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$.

Для даної моделі $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ за малих концентрацій Rh має місце зменшення густини

електронних станів на рівні Фермі $g(\epsilon_F)$, а мінімум на залежності $g(\epsilon_F)$ (рис. 4, б) припадає на перетин рівнем Фермі ϵ_F середини забороненої зони ϵ_g . За більших концентрацій Rh, коли рівень Фермі ϵ_F підходить до стелі валентної зони ϵ_V напівпровідника, значення густини станів на рівні Фермі $g(\epsilon_F)$ збільшуються. Ця модель не може бути прийнята за основу, оскільки результати кінетичних досліджень $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ [1] виявили участь в електропровідності електронів (від'ємні значення $\alpha(x)$) за концентрацій акцепторів $x > 0,01$, яка перевищує концентрацію донорів ϵ_D^1 у моделі неупорядкованої структури $ZrNiSn$ [2].

б). Участь в електропровідності $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ електронів за концентрацій акцепторів $x > 0,01$ змушує більш детально розглянути механізм генерування структурних дефектів донорної природи при зайнятті атомами Ni тетраедричних пустот ($[Ni_y]$). На рис. 5а показано результати уточнених розрахунків розподілу густини електронних станів DOS $ZrNi[Ni_y]Sn$. У роботі [8] при розрахунках DOS ширина енергетичного вікна становила 16 еВ, що недостатньо для отримання вичерпної картини електронної структури, тому проведено розрахунки для випадку ширини енергетичного вікна у 22 еВ.

Можемо бачити, що за найменшої концентрації атомів Ni у кристалографічній позиції 4d

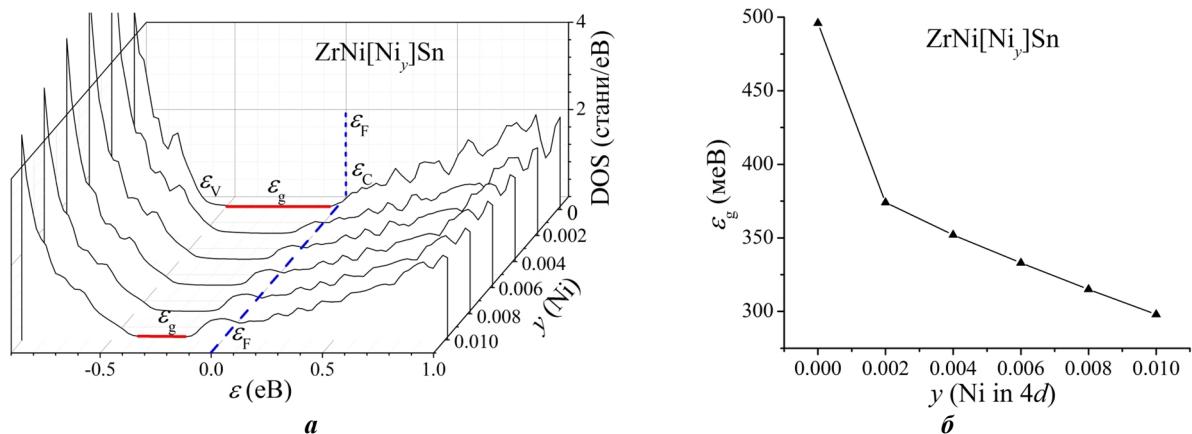


Рис. 5. Розрахунок розподілу густини електронних станів DOS (а) та ширини забороненої зони ϵ_g (б) $ZrNi[Ni_y]Sn$.

ZrNi[Ni_{0.002}]Sn рівень Фермі ε_F наблизився до зони провідності ε_C та фіксується на донорній зоні ε_D^2 , утвореній генерованими структурними дефектами донорного типу при зайнятті атомами Ni тетраедричних пустот. За більших концентрацій [Ni_y] рівень Фермі ε_F перетне дно зони провідності ε_C і відбудеться перехід провідності діелектрик-метал (перехід Андерсона [10]). Одночасно зі зміною ступеню компенсації ZrNi[Ni_y]Sn стрімко зменшується ширина забороненої зони ε_g (рис. 5, б). Зазначимо, що під терміном «ширина забороненої зони» ε_g ми розуміємо енергетичну щільну між вершинами зон неперервних енергій, а не енергетичний бар'єр між краями рухливості [10] цих зон (між «хвостами» зон [4]).

Таким чином, зайняття атомами Ni тетраедричних пустот ([Ni_y]) сполуки ZrNiSn є ефективним механізмом генерування структурних дефектів донорної природи ε_D^2 і суттєво впливає на значення ширини забороненої зони ε_g та ступінь компенсації. Зазначимо, що в експериментальних дослідженнях ступінь компенсації визначається як співвідношення іонізованих акцепторів та донорів, а процес іонізації (закид носія у зону неперервних енергій) залежить від температури. У випадку розрахунків, *a priori* приймають, що акцептори і донори іонізовані, тому ступінь компенсації визначається як співвідношення акцепторів та донорів.

в). У третій моделі досліджено вплив на положення рівня Фермі ε_F та ширину забороненої зони ε_g заміщення атомів Ni на Rh у позиції 4c за наявності у тетраедричних пустотах (Vac) різних концентрацій атомів Ni: ZrNi_{1-x}Rh_x[Ni_{0.002}]Sn (рис. 6, а) та ZrNi_{1-x}Rh_x[Ni_{0.004}]Sn (рис. 6, б).

Як видно з рис. 6, а, за відсутності домішкових атомів Rh ($x = 0$) рівень Фермі ε_F розташовується під дном зони провідності удонорній зоні ε_D^2 , утвореній при зайнятті атомами [Ni_{0.002}] вакансій. Додавання у напівпровідник ZrNi_{1-x}Rh_x[Ni_{0.002}]Sn найменшої в експерименті концентрації домішкових атомів Rh ($x = 0,005$) генерує структурні дефекти акцепторної природи та відповідну їм домішкову акцепторну зону ε_A , що не приводить до суттєвого руху рівня Фермі ε_F від краю зони провідності ε_C . Провідність ZrNi_{1-x}Rh_x[Ni_{0.002}]Sn, $x = 0,005$, за умови іонізації донорів та акцепторів будуть визначати вільні

електрони, що зумовить від'ємний знак коефіцієнта термо-ерс $\alpha(x)$. Подібною є поведінка рівня Фермі ε_F ZrNi_{1-x}Rh_x[Ni_{0.002}]Sn і для більшої концентрацій Rh, $x = 0,01$.

Для випадку ZrNi_{1-x}Rh_x[Ni_{0.002}]Sn, $x = 0,03$, рівень Фермі ε_F розташовується близько середини забороненої зони ε_g , а знак коефіцієнта термо-ерс $\alpha(x)$ буде чутливий до найменших змін ступеню компенсації (рис. 6, а). І лише за концентрації ZrNi_{1-x}Rh_x[Ni_{0.002}]Sn, $x = 0,05$, рівень Фермі ε_F перетне середину забороненої зони ε_g і наблизиться до валентної зони ε_V . Відбудеться інверсія типу провідності і основними носіями електричного струму стануть дірки, що зумовить зміну знака коефіцієнта термо-ерс з від'ємного на додатний. За більшої концентрації атомів Rh ($x = 0,10$) рівень Фермі ε_F перетне стелю валентної зони ε_V і реалізується перехід провідності діелектрик-метал, що є переходом Андерсона [10]. При цьому провідність ZrNi_{1-x}Rh_x[Ni_{0.002}]Sn, $x = 0,10$, буде носити металічний характер. Описана поведінка рівня Фермі ε_F та коефіцієнта термо-ерс $\alpha(x)$ є близькою до результатів експериментальних досліджень ZrNi_{1-x}Rh_xSn [1].

На рис. 6б наведено результати розподілу густини електронних станів DOS для випадку твердого розчину ZrNi_{1-x}Rh_x[Ni_{0.004}]Sn, коли у тетраедричних пустотах (Vac) знаходиться більша концентрація атомів Ni: $y = 0,004$. Для цього випадку через значну концентрацію генерованих структурних дефектів донорної природи рівень Фермі ε_F за відсутності домішкових атомів Rh ($x = 0$) розташовується на утвореній донорній зоні ε_D^2 , яка зливається к дном зон провідності ε_C , відіграючи роль краю рухливості [10] чи «хвоста» зони [4]. Додавання у ZrNi_{1-x}Rh_x[Ni_{0.004}]Sn домішкових атомів Rh ($x = 0,005 - 0,03$) збільшить ступінь компенсації напівпровідника та зумовить вихід рівня Фермі ε_F з донорної зони ε_D^2 та рух у напрямі середини забороненої ε_g . Інверсія типу провідності ZrNi_{1-x}Rh_x[Ni_{0.004}]Sn відбудеться за концентрації $x \geq 0,05$, коли основними носіями струму стануть дірки, що також зумовить зміну знака коефіцієнта термо-ерс.

Поведінка рівня Фермі ε_F у моделі ZrNi_{1-x}Rh_x[Ni_{0.004}]Sn відрізняється від результатів експериментальних досліджень [1] особливо за

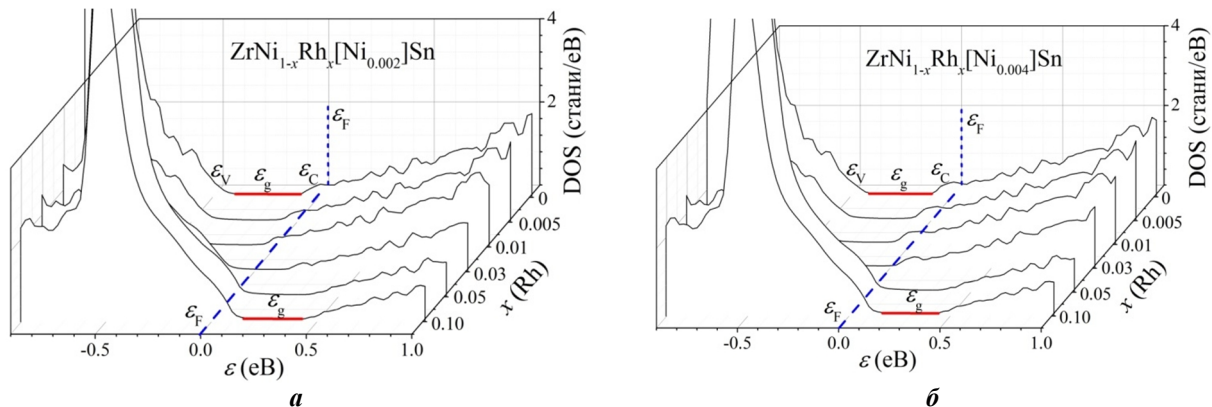


Рис. 6. Розрахунок розподілу густини електронних станів DOS ZrNi_{1-x}Rh_x[Ni_{0.002}]Sn (а) та ZrNi_{1-x}Rh_x[Ni_{0.004}]Sn (б).

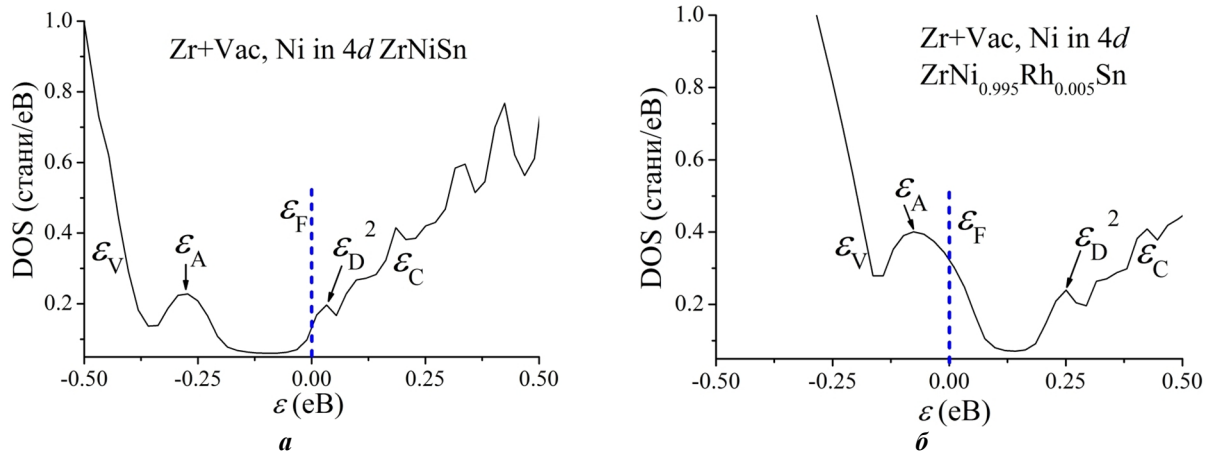


Рис. 7. Розрахунок розподілу густини електронних станів DOS ZrNiSn (а) та ZrNi_{1-x}Rh_xSn (б) за наявності вакансії у позиції 4а атомів Zr ($\lambda = 0,0016$) і атомів Ni у позиції 4d ($y = 0,0018$).

концентрацій домішкових атомів Rh, $x = 0,005 - 0,01$.
 з). Розглянемо ще одну модель просторового розташування атомів (або їхньої відсутності) у ZrNiSn та ZrNi_{1-x}Rh_xSn, яка демонструє механізми генерування структурних дефектів акцепторної та донорної природи, які визначають положення рівня Фермі ϵ_F та ширину забороненої зони ϵ_g напівпровідника.

Механізм «априорного легування» ZrNiSn донорами передбачає наявність вакансій у кристалографічній позиції 4а атомів Zr, які зайняті атомами Ni, що робить структуру неупорядкованою та генерує структурні дефекти донорної природи ϵ_D^1 . Зазначимо, що автори [9] виявили менший вміст атомів Zr у ZrNiSn, що може свідчити про наявність вакансій у кристалографічній позиції 4а атомів Zr.

Ми задалися питанням, як буде змінюватися розподіл густини електронних станів та положення рівня Фермі ϵ_F у ZrNiSn та ZrNi_{1-x}Rh_xSn у випадку, якщо вакансії позиції 4а атомів Zr не зайняті атомами Ni, а певне число атомів Ni займає кристалографічну позицію 4d (тетраедричні пустоти)?

На рис. 7 наведено результати розрахунку DOS ZrNiSn та ZrNi_{1-x}Rh_xSn за наявності вакансії у позиції 4а атомів Zr та зайняття атомами Ni позиції 4d. В обох випадках концентрація вакансій λ у позиції 4а становила $\lambda = 0,0016$, а концентрація атомів Ni у позиції 4d становила $y = 0,0018$. Можемо бачити, що у випадку ZrNiSn вакансії у позиції 4а генерують структурні дефекти акцепторної природи, а в забороненій зоні біля стелі валентної зони ϵ_V (рис. 7, а) сформована потужна акцепторна зона ϵ_A . У той же час атоми Ni у позиції 4d генерують структурні дефекти донорної природи, а в забороненій зоні біля дна зони провідності ϵ_C утворилася донорна зона ϵ_D^2 . Оскільки концентрація структурних дефектів донорної природи ($y = 0,0018$) переважає концентрацію дефектів акцепторної природи ($\lambda = 0,0016$), рівень Фермі ϵ_F розташується у донорній зоні ϵ_D^2 .

У випадку напівпровідникового твердого розчину ZrNi_{1-x}Rh_xSn, $x = 0,005$, в якому також існують вакансії у позиції 4а ($\lambda = 0,0016$), а атоми Ni також займають тетраедричні пустоти ($y = 0,0018$), рівень Фермі ϵ_F покинув донорну зону ϵ_D^2 і

розташувався на краю акцепторної зони ϵ_A (рис. 7, б). Донорна зона ϵ_D^2 ZrNi_{1-x}Rh_xSn, $x=0,005$, є такою ж, як у випадку ZrNiSn. У той же час домішкова акцепторна зона ϵ_A є набагато потужнішою, що свідчить про більшу концентрацію акцепторів в ZrNi_{1-x}Rh_xSn, $x = 0,005$, у порівнянні з ZrNiSn. Така трансформація акцепторної зони ϵ_A є зрозумілою, адже в ZrNi_{1-x}Rh_xSn одночасно діє два механізми генерування акцепторів:

- заміщення атомів Ni на Rh у позиції 4с;
- наявність вакансій у позиції 4а атомів Zr.

Ми вважаємо, що дана модель носить скоріше методичний характер, демонструючи механізми впливу на положення рівня Фермі ϵ_F , густину станів на рівні Фермі $g(\epsilon_F)$, ширину забороненої зони ϵ_g тощо. Ймовірність існування значного числа вакансій у багатокомпонентній сполуці за наявності домішкових атомів невеликого розміру є мізерною з точки зору фізики та кристалохімії.

Висновки

Результатом проведеного комплексу досліджень кристалічної та електронної структур, термодинамічних та енергетичних характеристик напівпровідникового твердого розчину ZrNi_{1-x}Rh_xSn показано, що у базовій сполуці ZrNiSn одночасно існують два види структурних дефектів донорної природи, які породжують у забороненій зоні дві донорні зони з різною енергією іонізації, що визначає механізми провідності:

а) донорна зона ϵ_D^1 , утворена у результаті часткового, до $\sim 1\%$ ($z = 0,01$), зайняття атомами Ni кристалографічної позиції 4а атомів Zr (механізм «априорного легування» [2]);

б) глибока донорна зона ϵ_D^2 , утворена у результаті часткового зайняття атомами Ni тетраедричних пустот (кристалографічної позиції 4d).

Заміщення у кристалографічній позиції 4с ZrNi_{1-x}Rh_xSn атомів Ni на Rh генерує структурні дефекти акцепторної природи та породжує у забороненій зоні домішкову акцепторну зону ϵ_A , що поряд з існуванням у напівпровіднику донорних зон ϵ_D^1 та ϵ_D^2 робить його сильно легованим та сильно

компенсованим [4]. Отримані результати дозволяють зрозуміти механізми електропровідності термоелектричних матеріалів на основі n -ZrNiSn та шляхи усвідомленої оптимізації їхніх характеристик для отримання максимальної ефективності перетворення теплової енергії в електричну.

Робота виконана у рамках грантів МОН України (№ 0118U003609) та Austrian BMWFW Ernst Mach grant (ICM-2017-06580).

Ромака Л.П. - к.х.н., провідний науковий співробітник;
Стадник Ю.В. - к.х.н., провідний науковий співробітник;
Ромака В.В. - д.т.н., к.х.н., доцент;
Рогль Петер-Франц - доктор фізики, професор;
Ромака В.А. - д.т.н., к.ф.-м.н., професор;
Горинь А.М. - к.х.н., старший науковий співробітник.

- [1] Л.П. Ромака, Ю.В. Стадник, В.А.Ромака, А.М. Горинь, В.Я. Крайовський, ФХТТ 19(1), 21 (2018).
- [2] В.В. Ромака, Л.П. Ромака, В.Я. Крайовський, Ю.В. Стадник, Станіди рідкісноземельних та перехідних металів (видавництво Львівської політехніки, Львів, 2015).
- [3] V.A. Romaka, D. Fruchart, E.K. Hlil, R.E. Gladyshevskii, D. Gignoux, V.V. Romaka, B.S. Kuzhel and R.V. Kraiovskii, Semiconductors, 44(3), 293 (2010).
- [4] B.I. Shklovskii and A.L. Efros, Electronic Properties of Doped Semiconductors (Springer, NY, 1984).
- [5] T. Roisnel, J. Rodriguez-Carvajal, Mater. Sci. Forum, Proc. EPDIC7, 378-381, 118 (2001).
- [6] M. Schroter, H. Ebert, H. Akai, P. Entel, E. Hoffmann, G.G. Reddy, Phys. Rev. B 52, 188 (1995).
- [7] V.L. Moruzzi, J.F. Janak, A.R. Williams, Calculated electronic properties of metals (Pergamon Press, NY, 1978).
- [8] V.A. Romaka, P. Rogl, V.V. Romaka, Yu.V. Stadnyk, E.K. Hlil, V.Ya. Kraiovskii, and A.M. Goryn, Semiconductors 47(7), 822 (2013).
- [9] P. Sauerstich, A. Grytsiv, J. Vrestal, V.V. Romaka, B. Smetana, G. Giester, E. Bauer, P. Rogl, J. Alloys and Compd., 740, 1 (2018).
- [10] Н. Мотт, Э. Дэвис, Электронные процессы в некристаллических веществах (Мир, Москва, 1982).

L.P. Romaka¹, Yu.V. Stadnyk¹, V.V. Romaka^{1,2,3}, P.-F. Rogl³,
V.A. Romaka², A.M. Horyn¹

Investigation of Structural, Thermodynamic and Energy State Characteristics of the $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ Solid Solution

¹Ivan Franko National University of Lviv, 6, Kyryla and Mefodiya Str., Lviv, 79005, Ukraine,
e-mail: lyubov.romaka@gmail.com;

²National University "Lvivska Politechnika", 12, S. Bandera Str., Lviv, 79013, Ukraine

³Universität Wien, 42, Währinger Str., Wien, A-1090, Österreich

The peculiarities of crystal and electronic structures, thermodynamic and energy state characteristics of the $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ semiconductive solid solution were investigated. It has been shown that in the $ZrNiSn$ compound simultaneously exist two types of structural defects of the donor nature which generate two donor bands with different ionization energy in the band gap: a) the donor band ε_D^1 , formed as a result of a partial, up to ~ 1 %, occupation of $4a$ position of Zr atoms by Ni atoms (mechanism of "a priori doping") and deep donor band ε_D^2 , formed as a result of partial occupation of the tetrahedral voids by Ni atoms (Vac). The substitution in $4c$ position of the Ni atoms by Rh ones in $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ generates structural defects of acceptor nature and creates an impurity acceptor band ε_A in the band gap, which, in addition to the existence of ε_D^1 та ε_D^2 donor bands, makes semiconductor highly doped and strongly compensated. The obtained results allow to understand the mechanisms of electrical conductivity of thermoelectric materials based on n -ZrNiSn and the ways of conscious optimization of their characteristics for obtaining the maximum efficiency of conversion of thermal energy into electric.

Keywords: electrical conductivity, thermopower coefficient, Fermi level, electronic structure.

В.М. Камінський, З.Д. Ковалюк, В.І. Іванов, І.Г. Ткачук, В.В. Нетяга

Електричні властивості кристалів InSe<Cd>

*Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича Національної академії наук України, Чернівецьке відділення,
вул. І. Вільде 5, м. Чернівці, 58001, Україна, e-mail chimsp@ukrpost.ua*

Проведено виміри електропровідності вздовж (в змінному електричному полі) і перпендикулярно (в постійному електричному полі) кристалографічної осі *C* кристалів селеніду індію легованого кадмієм. Розраховані параметри стрибкової провідності в InSe<Cd>.

Ключові слова: шаруватий кристал, селенід індію, електропровідність.

Стаття постуила до редакції 17.04.2018; прийнята до друку 15.06.2018.

Вступ

Шаруватий напівпровідник InSe може використовуватися як ефективний матеріал для виготовлення різноманітних гетероструктур [1-3]. Перевагою гетероструктур на основі InSe є стійкість до радіаційного випромінювання [4], що розширює область їх практичного використання. Легування кристалів InSe кадмієм змінює *n*-тип провідності на *p*, що дозволяє змінювати зональні параметри гетеропереходів.

Наявність слабого ван-дер-ваальсового зв'язку між шарами і сильного іонно-ковалентного у шарах в InSe визначає особливості фізичних властивостей кристалів. Зокрема, існуючі структурні дефекти суттєво впливають на електричні властивості. Дефекти упаковки, дислокаційні сітки, розміщені в площині (0001), створюють додаткові енергетичні бар'єри E_{δ} для руху носіїв заряду вздовж осі *C*, що обумовлює великі значення анізотропії електропровідності. Через існування вакансій і дислокацій виникають локалізовані стани поблизу рівня Фермі [5, 6]. Велика густина станів у забороненій зоні визначає електронні процеси в InSe, зокрема, механізм стрибкової провідності, досліджений раніше у кристалах InSe<Mn> на постійному струмі [7].

У даній роботі представлено результати дослідження електропровідності кристалів *p*-InSe в постійному і змінному електричних полях, вздовж та перпендикулярно кристалографічної осі *C*.

I. Методика експерименту

Монокристали InSe<Cd> вирощували у кварцових ампулах методом Бріджмена із розплаву нестехіометричного складу $\text{In}_{1.03}\text{Se}_{0.97} < 0,1 \text{ мас.} \% \text{ Cd}$. Для технології використовували вихідні компоненти In-000, Se- ОСЧ 22-6, Cd-0000. Легування кадмієм забезпечувало дірковий тип провідності матеріалу. Контроль кристалічної структури кристалів проводили рентгенографічним методом на установці ДРОН-2.0 (CuK_{α} -випромінювання).

Зразки для досліджень електричних властивостей вирізали у формі паралелепіпеду. Омичні контакти наносились з високочистого In. Електропровідність на постійному струмі досліджено у діапазоні температур 80 - 275 К уздовж ($\sigma_{\perp C}$) шарів кристалу. Для вимірювання $\sigma_{\perp C}$ використовувалась стандартна геометрія шести контактів.

Частотні залежності електропровідності вивчали на спектрометрі "Solartron 1255 FRA" в діапазоні $0,1 \cdot 10^6$ Гц і амплітуді збуджуючого сигналу 5 мВ. Дослідження проведено при кімнатній температурі.

II. Отримані результати та їх обговорення

Вирощені кристали InSe < 0,1 мас. % Cd> мали *p*-тип провідності, концентрація вільних носіїв *p* складала $\approx 10^{14} \text{ см}^{-3}$, холлівська рухливість $\mu \approx 50 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ при кімнатній температурі, а розрахована

концентрація домішкових атомів $\sim 3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$.

Із рентгенографічних досліджень встановлено, що $\text{InSe}<\text{Cd}>$ має монокристалічну структуру. На рис. 1 наведена дифрактограма монокристала p - $\text{InSe}<\text{Cd}>$, знята від поверхні сколу (0001). Додаткових піків, що відповідають мікротвіченням іншої фази на рентгенограмі не зафіксовано. Виміряні параметри елементарної комірки $a = 4,004$, $c = 24,960 \text{ \AA}$ перевищують розміри комірки InSe ($a = 4,003 \pm 0,001$, $c = 24,9553 \pm 0,0006 \text{ \AA}$), що обумовлено деформацією кристалічної решітки $\text{InSe}<\text{Cd}>$.

Стрибковий механізм електропровідності вздовж осі C ($\sigma_{\parallel C}$) досліджували раніше в кристалах InSe , $\text{InSe}<\text{Mn}>$ при $T < 160 \text{ K}$ [7, 8], а також у тонких плівках $\text{InSe}<\text{Cd}>$ [9]. У даній роботі на рис. 2, а приведена температурна залежність електропровідності поперек кристалографічної осі C ($\sigma_{\perp C}$) кристалу $\text{InSe}<\text{Cd}>$. Хід кривої $\sigma_{\perp C}(T)$ має напівпровідниковий характер. Можна припустити, що ріст електропровідності в низькотемпературній області (80 - 160 K) обумовлений стрибковим механізмом провідності, як у кристалах $\text{InSe}<\text{Sn}>$ [6], а у високотемпературній ($> 200 \text{ K}$) – активацією акцепторних рівнів.

Температурна залежність електропровідності $\sigma_{\perp C}$ кристалів $\text{InSe}<\text{Cd}>$ при $T < 160 \text{ K}$ в координатах Мотта $\ln(\sigma_{\perp C}) - T^{-1/4}$ (рис. 2б) має лінійний характер, що підтверджує стрибковий механізм провідності. Розраховані за теорією стрибкової електропровідності, параметри [10] склали:

густина станів поблизу рівня Фермі $N(E_F) = 2,8 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3} \text{ eV}^{-1}$, середня довжина стрибка $R(115 \text{ K}) = 140 \text{ \AA}$, ширина полоси рівнів біля E_F $W(115 \text{ K}) = 13 \text{ меВ}$. Для розрахунку використовувались наступні параметри: радіус локалізації $a_0 \approx 50 \text{ \AA}$, $\beta = 21$ [8].

Для моделі компенсованого напівпровідника $\text{InSe}<\text{Cd}>$ [9] температурна залежність концентрації дірок $p \sim T^{3/2} \cdot \exp(-E_a/kT)$. Відомо, що в InSe рухливість при високих температурах визначається розсіюванням на оптичних фонах ($\mu \sim T^{-3/2}$). Використовуючи співвідношення $\sigma = ep\mu$ знаходимо $\sigma \sim \exp(-E_a/kT)$. Це дозволяє оцінити енергію активації акцепторних рівнів по залежності $\ln \sigma_{\perp C}$ від $1/T$ (рис. 3): $E_a = 36,2 \text{ меВ}$. Одержане значення E_a узгоджується з енергією активації носіїв $28 - 41 \text{ меВ}$ у плівках $\text{InSe}<\text{Cd}>$ [9].

Електричні параметри InSe (електропровідність, рухливість, концентрація вільних носіїв) значною мірою залежать від структурної досконалості вирощених кристалів. Рентгенографічні структурні дослідження нелегованого InSe показують, що, залежно від умов вирощування, кристали можуть бути безблочні, блочні і мозаїчні. Виміряна на двохкристальному спектрометрі в $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -випромінюванні півширини відбивання 004 складала $72''$, дисперсія приладу не перевищувала $2 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$. У мозаїчних кристалах розорієнтація окремих мікроблоків становить приблизно 10 кутових секунд, їх розмір $l \approx 1,6 \cdot 10^{-2} \text{ см}$. Розрахунок зонних параметрів стрибкової провідності проводився для

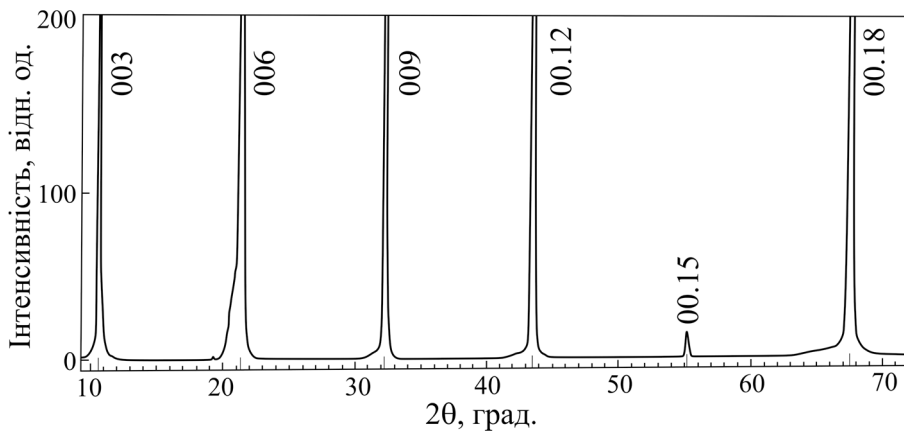


Рис. 1. Рентгенограма кристала $\text{InSe}<\text{Cd}>$.

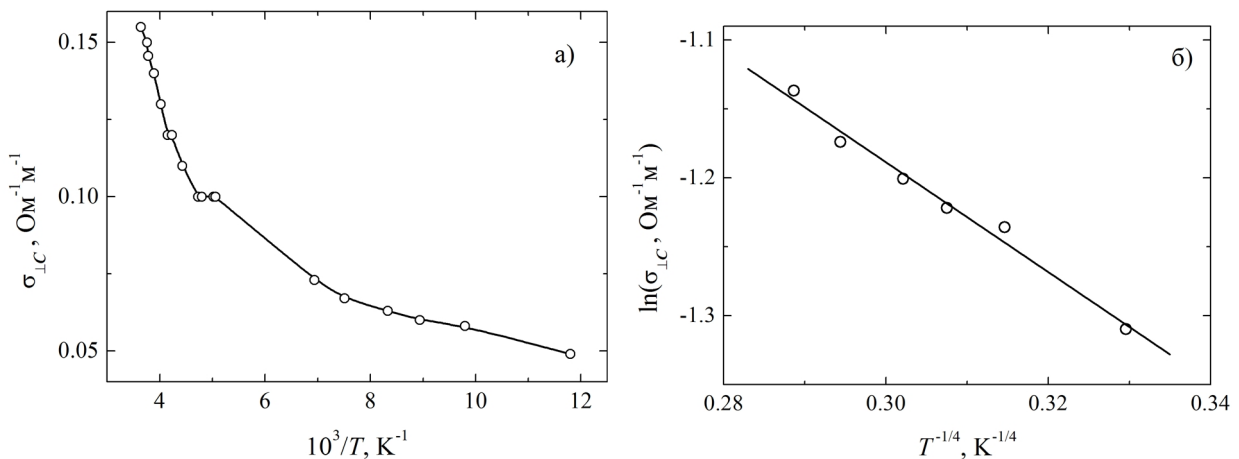


Рис. 2. Температурна залежність електропровідності кристала $\text{InSe}<\text{Cd}>$.

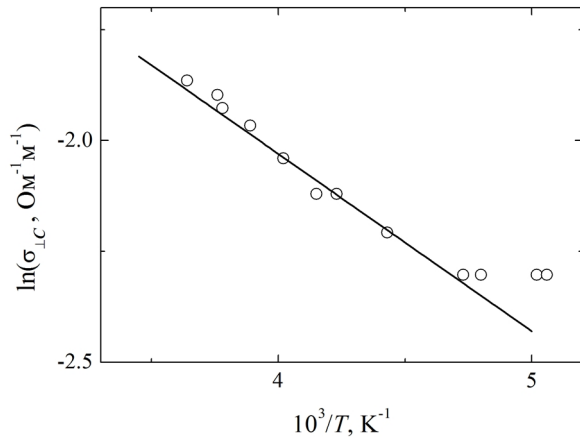


Рис. 3. Температурна залежність електропровідності кристала InSe<Cd>.

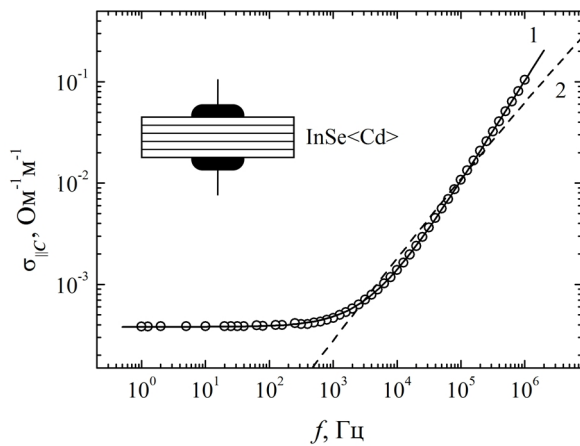


Рис. 4. Частотні залежності ефективних значень питомої електропровідності кристала InSe<Cd>.

моделі безблочного монокристалу. Для мозаїчних кристалів розрахунки слід проводити за формулою $\sigma T^{1/2} = \sigma_0 \exp(-T_0/T)^{1/4}$, як у випадку тонких плівок [10] і полікристалів.

Механізм стрибкової електропровідності в InSe<Cd> досліджено в змінному електричному полі вздовж кристалографічної осі *C*. На рис. 4 приведені частотні залежності ефективних значень питомої електропровідності при кімнатній температурі. Отримана залежність відповідає степеневому закону

$\sigma(f) = \sigma_0 + A \cdot f^n$ (σ_0 – електропровідність на постійному струмі, $0 < n < 1$) [11]. Другий доданок представляє собою поляризаційну компоненту електропровідності, що відповідає стрибкам носіїв по локалізованих поблизу рівня Фермі станам. На рис. 4 (крива 1) показано результати теоретичної підгонки методом найменших квадратів з наступними параметрами: $\sigma_0 = 3,8 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$, $A = 1,02 \cdot 10^{-7}$, $n \approx 1$ (середня квадратична похибка складала 2,6 %). Той факт, що n не перевищує одиницю є однією з ознак стрибкового механізму переносу заряду.

Розраховані, згідно з теорією стрибкової електропровідності на змінному струмі [12], параметри складалі: густина станів поблизу рівня Фермі $N(E_F) = 4 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3} \cdot \text{eV}^{-1}$, середня довжина стрибка $R(10^5 \text{ Гц}) = 123 \text{ \AA}$, ширина полоси рівнів $\Delta E(10^5 \text{ Гц}) = 0,64 \text{ меВ}$, середній час стрибка $\tau(10^5 \text{ Гц}) = 10 \text{ пкс}$. Для розрахунку використовувались такі параметри: радіус локалізації 14 \AA [5], фононна частота $\nu_{ph} = 4 \cdot 10^{12} \text{ Гц}$. Теоретична частотна залежність $\sigma_{||C}(f)$, що відповідає приведеним параметрам, представлена на рис. 4 (крива 2).

Висновки

На основі вимірів у постійному і змінному електричних полях досліджено механізми електропровідності вздовж і поперек шарів у кристалах InSe<Cd>. Показано, що $\sigma_{\perp C}$ в постійному електричному полі при низьких температурах (менших від 160 К) та $\sigma_{||C}$ в змінному електричному полі при кімнатних температурах визначаються стрибками носіїв заряду по локалізованим домішковим станам. При високих температурах (вищих від 160 К), $\sigma_{\perp C}$ носить активаційний характер.

Камінський В.М. - кандидат фізико-математичних наук, науковий співробітник;
Ковалюк З.Д. - професор, доктор фізико-математичних наук, керівник;
Іванов В.І. - кандидат фізико-математичних наук, науковий співробітник;
Ткачук І.Г. – аспірант;
Нетяга В.В. - кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник.

- [1] I.G. Orletsky, M.I. Ilashchuk, V.V. Brus, P.D. Marianchuk, M.M. Solovan, Z.D. Kovalyuk, Semiconductors. 50(3), 334 (2016).
- [2] W. Feng, W. Zheng, W. Cao, P.A. Hu, Adv. Mater. 26 (38), 6587 (2014).
- [3] R.T. Srinivasa, Y.-Y. Lu, U. Rajesh Kumar, R. Sankar, C.-D. Liao, B. Karukanara Moorthy, C.-H. Cheng, F. C. Chou, Y.-T. Chen, Nano Lett. 14 (5), 2800 (2014).
- [4] Z.D. Kovalyuk, O.A. Politanska, O.N. Sydor, V.T. Maslyuk, Semiconductors. 42(11), 1292 (2008).
- [5] S.N. Mustafaeva, Physics of the Solid State. 46(6), 1008 (2004).
- [6] S.N. Mustafaeva, A.A. Ismailov, M.M. Asadov, Low temperature physics. 36(4), 310 (2010).
- [7] В.М. Каминский, З.Д. Ковалюк, А.В. Заслонкин, В.И. Иванов, Неорг. мат., 48(2), 1 (2012).
- [8] G.L. Belen'kii, N.A. Abdullaev, V.N. Zverev, V.Ya. Shteinshraiber, JETP Letters. 47(10), 584 (1988).
- [9] A.F. Qasrawi, I. Günal, C. Ercelebi, Cryst. Res. Technol. 35(9), 1077 (2000).

В.М. Камінський, З.Д. Ковалюк, В.І. Іванов, І.Г. Ткачук, В.В. Нетяга

- [10] B.I Shklovskii, A.L. Efros, Electronic properties of doped semiconductors (Springer-Verlang, Berlin, 1984).
[11] A.K. Jonscher, J. Phys. C: Solid State Phys. 6, L235 (1973).
[12] N.F. Mott, E.A. Davis, Electron processes in non-crystalline materials (Claredon Press, Oxford, 1979).

V.M. Kaminskii, Z.D. Kovalyuk, V.I. Ivanov, I.G. Tkachyuk, V.V. Netyaga

Electrical Properties of Cd Doped InSe Crystals

I.M. Frantsevich Institute for Problems of Materials Science of the National Academy of Sciences of Ukraine, Chernivtsi Department, Iryna Vilde str., 5, 58001 Chernivtsi, Ukraine, e-mail chimsp@ukrpost.ua

The measurements of electrical conductivity along (alternating electric field) and across (direct electric field) the crystallographic *C* axis of Cd-doped indium selenide single crystals are carried out. The parameters of the hopping conductivity of InSe <Cd> are calculated.

Keywords: layered crystal, indium selenide, conductivity.

В.Ф. Зінченко¹, І.Р. Магунов¹, О.В. Мозгова², Г.В. Нечипоренко¹, І.В. Стоянова¹

Вивчення взаємодії у системі GeO – V₂O₃ спектроскопічними методами

¹Фізико-хімічний інститут ім. О.В. Богатського Національної академії наук України, Люстдорфська дорога, 86, Одеса, 65080, Україна, vfzinchenko@ukr.net

²Казенне підприємство спеціального приладобудування "Арсенал", вул. Московська, 8, Київ, 02010, Україна, borisgor@i.com.ua

Через рентгеноаморфний характер GeO та V₂O₃ для вивчення взаємодії між ними застосовані методи ІЧ спектроскопії пропускання та спектроскопії дифузного відбиття. Встановлено суттєву зміну положення й інтенсивності смуг поглинання у системі GeO–V₂O₃ (H₃BO₃) при нагріванні та термічному випаровуванні у вакуумі. Спостерігається суттєвий гіпсохромний зсув короткохвильової межі і батохромний зсув довгохвильової межі області оптичної прозорості покриття порівняно з вихідним GeO, що свідчить на користь зміни природи матеріалу. Покриття з оксиду Германію(II) володіють високими оптичними й експлуатаційними параметрами та є перспективними для інтерференційної оптики ІЧ діапазону спектру.

Ключові слова: оксид Германію(II), оксид Бору, спектроскопічні методи, тонкоплівкові покриття

Стаття поступила до редакції 28.05.2018; прийнята до друку 15.06.2018.

Вступ

Оксидні сполуки Германію, як і елементна речовина, викликають у дослідників неослабний інтерес. По-перше, це пов'язано з їх незвичними хімічними й фізичними властивостями, не характерними для аналогів Германію, а саме, сполук Силіцію та Стануму. Так, наприклад, α - й β -модифікації GeO₂ поведуть себе так, нібито вони є різними за складом сполуками; більш того, високотемпературну β - (тобто гексагональну) модифікацію GeO₂ одержати значно простіше, ніж α - (тетрагональну) модифікацію, за звичайних умов [1].

Що стосується монооксиду Германію, GeO, то він є метастабільним (на відміну, наприклад, від SnO) у твердому стані, з плином часу, особливо при підвищених температурах [2], перетворюючись на композит Ge-GeO₂ (склоподібна речовина); через таку структуру його завжди одержують у рентгеноаморфному стані. Саме через це найефективнішими методами дослідження GeO та систем на його основі є спектроскопічні, а не рентгенівський аналіз. Будучи якісно подібними між собою, ІЧ спектри пропускання GeO_{2(гекс.)} та GeO суттєво різняться в деталях [3]. Так, смуги поглинання першої з речовин є набагато інтенсивнішими, виразнішими й добре розділеними;

натомість у GeO вони є розмитими й гірше розділеними, а їхня інтенсивність майже на порядок нижча. Характерною рисою як GeO, так і систем, у яких має місце його утворення (Ge-GeO₂, Ge-SnO₂ тощо) є прояв осциляції на певних ділянках, що нагадує картину накладання обертових рухів на коливні спектри [4]. Природа цього явища, яке, до речі, виявляють й деякі інші наноструктуровані системи, поки що залишається незрозумілою.

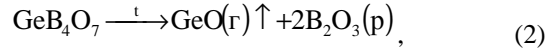
Другою причиною зацікавленості у елементному Германії та його сполуках, особливо оксидних, є можливість їх практичного застосування – для виготовлення елементів ІЧ оптики із використанням у тепловізійній техніці, виготовлення оптичного волокна, фотоелектричних перетворювачів (переважно космічного базування). Останнім часом монокристалічний Германій широко використовують для одержання покриттів з високим показником заломлення (~ 4,0) [5, 6] у інтерференційній оптиці ІЧ діапазону аж до 20 мкм спектру. Проте, ширшому застосуванню германію у багатошарових покриттях дещо заважає не надто добра сумісність шарів германію та будь-якої іншої речовини з нижчим показником заломлення. Може здатися, що ідеальним варіантом міг би бути монооксид Германію, показник заломлення якого (~ 2,1 – 2,2) не надто відрізняється

від оптимального співвідношення, а саме, $n_1 = \sqrt{n_h}$, де n_l , n_h – показники заломлення матеріалів з низьким (low) та високим (high) значеннями, відповідно. Зважаючи на потенційно високу взаємну адгезію шарів через близькість хімічної природи речовин, для таких багатошарових покриттів слід було б очікувати на високу механічну міцність. Проте, спроби застосування як GeO, так і композитів GeO-GeO₂, Ge-GeO₂, Ge-SnO₂ для одержання покриттів з оксиду Германію виявилися не вельми успішними [4]. У перших двох випадках утворювалися покриття низької міцності, а у останніх – надто тонкі покриття через необхідність у застосуванні струму значно вищої сили й перегорання випарника. Аналогічна картина мала місце при застосуванні системи GeO₂-SiO, яка до того ж виявилася нетехнологічною через розбризування матеріалу (переважно частинок на основі SiO) у процесі випаровування й, відповідно, налипання їх на підкладку [7]. Очевидно, вихід з ситуації мав би полягати у формуванні потрійної системи за кислотно-основними принципами. Дійсно, для стабілізації валентного стану Ge(II) в оксиді, який володіє амфотерними властивостями (з переважанням основних) слід підібрати як партнера оксид з виразними, але не надто сильними кислотними властивостями. При цьому він повинен мати досить низьку температуру топлення й водночас високу (набагато вищу за таку для GeO) температуру кипіння (сублімації), середню за значенням в'язкість – аби не дозволяти розплаву вихлюпуватися випарника або мішені й у той же час сприяти взаємодії з GeO або компонентами складніших систем. Таким ідеальним "компаньйоном" для GeO виявився оксид Бору, температури топлення (460°C) та кипіння (2100°C) якого різняться більш ніж на 1700°C. За фактором кислотності (χ) B₂O₃ поступається лише P₂O₅, SO₃ та деяким іншим оксидам, які до того ж є легколеткими і нестабільними [8]. Характер взаємодії у системі GeO-B₂O₃ досі не досліджено. Виходячи з того, що GeO виявляє переважно основні властивості, а B₂O₃ є ангідридом кислоти, тобто володіє помітно вираженими кислотними властивостями, слід очікувати помітної хімічної взаємодії між компонентами системи за кислотно-основним механізмом. Оскільки в якості вихідного борвмісного компонента виступає H₃BO₃, одним з продуктів взаємодії має бути вода (через високу температуру термообробки (понад 700°C) – у пароподібному стані). Таким чином, схеми у реакцій можуть бути записані у вигляді:



Виходячи з можливих аніонних форм, можна передбачити утворення сполук типу Ge₃(BO₃)₂, GeB₂O₄, GeB₄O тощо. Експериментальним методом підбрано в якості оптимального співвідношення компонентів GeO : B₂O₃ = 3 : 1 відповідає першій зі сполук, яку можна назвати за гіпотетичним складом ортоборатом Германію (II). Оскільки стабільність сполук бору, як і кислотні властивості відповідних

гідроксидів, зростають від ортоборатів до метаборатів й, далі тетраборатів, слід очікувати, що у системі запропонованого складу, скоріш за все, буде мати місце рівновага між GeO та GeB₄O₇. В останній зі сполук має відбуватися (завдяки вираженій кислотно-основній взаємодії) стабілізація валентного стану Ge(II), з якої при достатньо високій температурі вилітатиме GeO у молекулярній формі (минаючи взаємодію Ge з GeO₂, характерну для твердого "GeO") за схемою:



Це має забезпечувати високу стехіометрію сполуки у парі, а отже, й її збереження при конденсації на підкладці у метастабільному (однак, достатньо тривкому) стані:



без диспропорціонування або з мінімальним його ефектом та утворення наноструктурованого покриття.

Певним недоліком B₂O₃ є його добра розчинність у воді, а також гігроскопічність, але можна сподіватися на зниження цього фактора завдяки взаємодії його з GeO з утворенням більш-менш стійких сполук.

I. Методики синтезу та експериментального дослідження

В якості базових матеріалів – оксидів Германію використовували GeO – препарат кваліфікації х.ч. виробництва ВО "Хімреактив" (м. Донецьк), а як вихідний матеріал для одержання B₂O₃ – борну кислоту, H₃BO₃, яка є зручнішою у поводженні (м'які лушпайки, натомість плавлений B₂O₃ є вельми й гігроскопічний твердий), марки 14-3 (вміст основної речовини не менш 99,5%, (препарат наявний у широкому продажу).

Зразки системи GeO-B₂O₃ (3 : 1) отримували змішуванням вихідних компонентів (GeO та H₃BO₃) у потрібному співвідношенні і наступною термообробкою у високотемпературній трубчастій (горизонтальній) печі RHTC 804-450 (фірма Nabertherm, ФРН) у середовищі очищеного інертного газу (аргону). Термообробка проводилася у дві стадії. На першій стадії термообробка ведеться у вакуумі за тиску 10⁻² атм. При 250°C - 10 хвилин, при 300°C - 10 хвилин, при 350°C - 10 хвилин, при 400°C - 10 хвилин. Закінчення термообробки у вакуумі відбувається після повного зникнення пари води. Візуально це проявляється як відсутність конденсату на холодних кінцях кварцового реактора. На другій стадії термообробки, яка проводиться в інертному середовищі газу аргону (при надлишковому тиску – 1,05 - 1,1 атм.). Відпал ведеться при повільному підвищенні температури в печі. Стадії нагріву - 500, 600, 700°C - по 10 хвилин, 750°C - 30

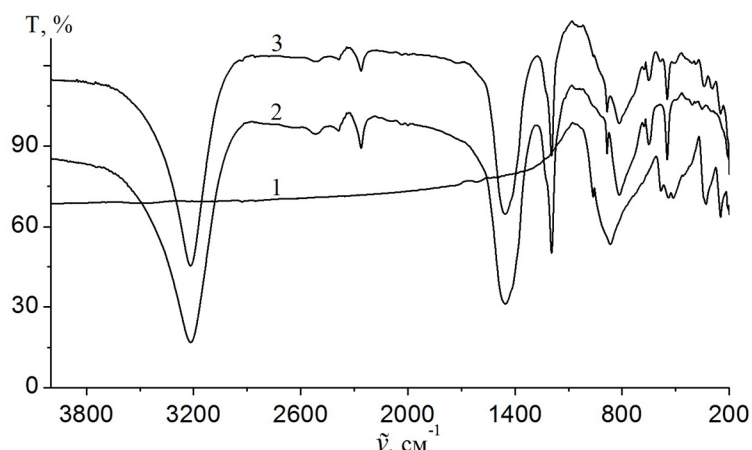


Рис. 1. ІЧ спектри пропускання системи GeO-H₃BO₃: 1 – GeO; 2 – H₃BO₃; 3 – GeO-H₃BO₃ (шихта).

хвилин до появи темного нальоту на холодних частинах реактора. Потім проводять повільне охолодження печі до кімнатної температури. Плівкоутворюючий матеріал GeO-B₂O₃ (3 : 1) являє собою плав чорного кольору зі скляним блиском.

Вихідні реагенти, шихту та одержані плави та залишки після термічного випаровування у вакуумі досліджували, зважаючи на склоподібний та рентгеноаморфний характер продуктів взаємодії, спектроскопічними методами. Як методи дослідження використовували ІЧ спектроскопію пропускання та електронну спектроскопію дифузного відбиття.

ІЧ спектри пропускання записували для 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 1:20. Запис спектрів проводили на спектрофотометрі із Фур'є перетворенням Frontier (фірма Perkin-Elmer, США) у діапазоні хвильових чисел ($\tilde{\nu}$) 4000-200 cm^{-1} .

Запис спектрів дифузного відбиття (ДВ) в координатах $F(R) = f(\lambda)$, де $F(R)$ – функція Кубелки-Мунка, що описується рівнянням:

$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R} = \frac{k}{s}, \quad (4)$$

де R – відносне відбиття зразка, k – коефіцієнт поглинання, s – коефіцієнт розсіювання, проводили на спектрофотометрі Lambda 9 фірми (Perkin Elmer, США) зі спеціальною приставкою у кюветах з товщиною шару досліджуваного порошкоподібного матеріалу 3 мм відносно зразка порівняння (MgO) в інтервалі довжин хвиль 200 - 2200 нм. Всі матеріали розтирали в агатовій ступці безпосередньо перед записом спектрів ДВ. Відтворюваність вимірів значень довжин хвиль: $\pm 0,05$ нм для УФ й видимого діапазонів, $\pm 0,2$ нм для ближнього ІЧ діапазону.

Тонкоплівкові покриття одержували термічним випаровуванням (резистивний варіант) у вакуумі на установці ВУ-1А. Подрібнений на уламки матеріал закладали у молібденовий випарник. Режим випаровування і нанесення покриття: сила струму

через молібденовий випарник 100А; тривалість випаровування й нанесення покриття – біля 5 хв.; температура підкладки 200°C. Покриття наносили на підкладки з наступних матеріалів: германій (плоскопаралельна пластина); кварцове скло (плоскопаралельна пластина); скло К-8 (клиноподібна пластина, кут клину – 12°).

Визначення показника заломлення покриття проводили на клиноподібній пластині зі скла К-8. Визначення n покриття проводили шляхом визначення коефіцієнта відбиття (R) від клиновидної пластини, вимірюючи екстремальні значення R на інтерференційній картині. Оптична (d_{opt}) та фізична (d) товщини пов'язані через n , тобто, $d_{\text{opt}} = nd$.

II. Результати та їх обговорення

На рис.1 представлено ІЧ спектри пропускання вихідних реагентів, GeO та H₃BO₃, а також їх механічної суміші у співвідношенні 3 : 1 при перерахунку на B₂O₃. ІЧ спектри компонентів суттєво різняться між собою: так, смуга поглинання H₂O у GeO – як валентних, так і деформаційних коливань – суттєво (~ на 250 і 150 cm^{-1} , відповідно) зсунуті у бік вищих частот порівняно із такими для смуг O–H у H₃BO₃. Це пов'язано, очевидно, із більш кислотним характером зазначених груп у випадку борної кислоти. Решта смуг у GeO, навпаки, зсунуті батохромно порівняно із смугами з валентних і деформаційних коливань зв'язків B–O. При цьому інтенсивність усіх смуг у H₃BO₃ є значно – на порядок – вищою. Тому у шихті, що складається з вихідних компонентів, в основному, проявляються смуги поглинання H₃BO₃; на їх фоні смуги поглинання зв'язків GeO видаються мало помітними.

Проте, як впливає з рис. 2, після термообробки шихти інтенсивності піків компонентів у значній мірі зрівнюються: смуги поглинання B₂O₃, що утворюється з H₃BO₃ після прожарювання, стають значно слабшими порівняно з такими для H₃BO₃, а також менш виразними. Очевидно, це пов'язано зі склуванням як самого B₂O₃, так і, частково, усієї системи GeO-B₂O₃. Завдячуючи цьому, на ІЧ спектрах поглинання смуги, властиві обом компонентам, проявляються якщо не в однаковому

ступені, то майже співмірно (табл. 1).

Додаткову інформацію про характер взаємодії у

досліджуваній системі можна дістати, порівнюючи спектри ДВ вихідного GeO та його сплаву з B₂O₃

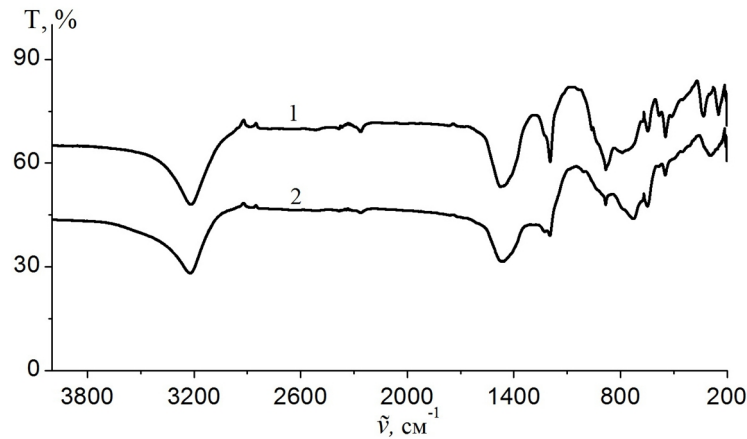


Рис. 2. ІЧ спектри пропускання системи GeO-B₂O₃: 1 – після термообробки системи GeO-H₃BO₃; 2 – залишок після термічного випаровування у вакуумі.

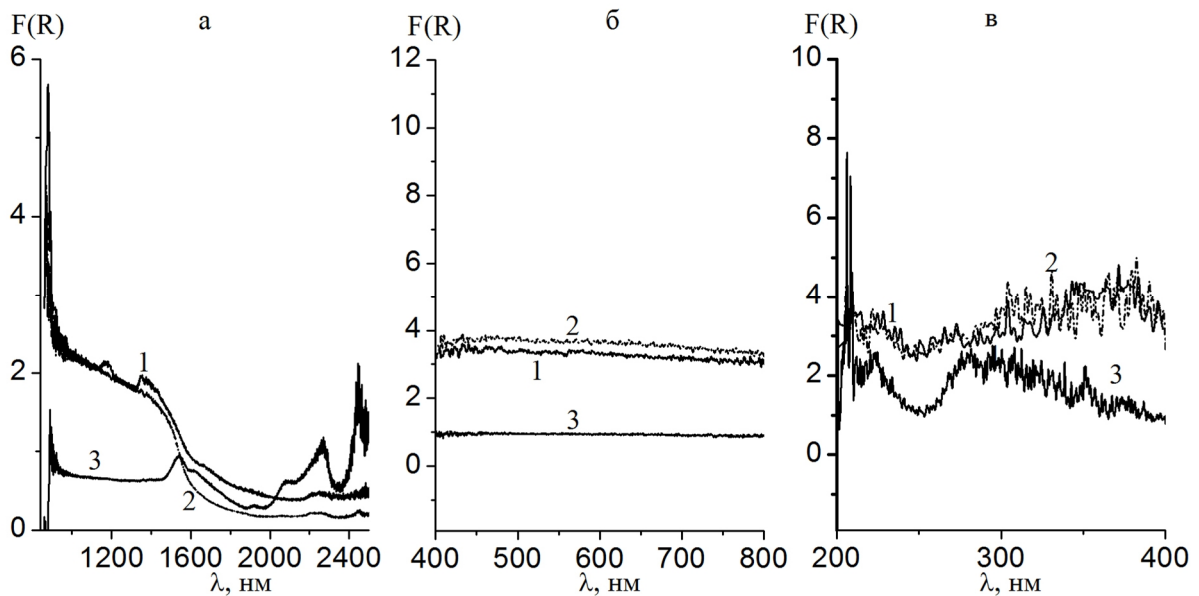


Рис. 3. Спектри дифузного відбиття системи GeO-B₂O₃ у ближньому ІЧ діапазоні (а), видимому (б) й УФ (в) діапазонах спектру: 1 – вихідний GeO; 2 – після термообробки системи GeO-H₃BO₃; 3 – залишок після термічного випаровування у вакуумі.

Таблиця 1

Положення й інтенсивність характеристичних смуг поглинання в ІЧ діапазоні спектру системи GeO-B₂O₃

Зразок	Положення піків (хвильове число, см ⁻¹)									
	3480.4	1617.7	961.9	866.8	582.4	540.1	513.0	458.9	329.5	248.1
GeO										
H ₃ BO ₃	3216.4	1455.5	1195.3	884.2	816.4	678.6	651.2	548.0	495.0	410.7 350.5
GeO-H ₃ BO ₃ шихта	3216.7	1455.0	1195.6	958.5	884.1	817.5	678.6	651.2 <i>567.0</i>	<i>585.3</i> 410.7	547.9 386.6
GeO-B ₂ O ₃ *	3224.8	1425.9	1197.8	961.8	883.3 <i>579.3</i>	866.0 <i>545.1</i>	814.0 <i>516.1</i>	777.9 <i>449.8</i>	735.8 <i>328.7</i>	651.5 <i>247.5</i>
GeO-B ₂ O ₃ **	3222.5	1470.9	1197.6	1006.7	884.4	790.0	727.3	649.2	585.3	548.2 296.7

Примітка: *після термообробки; **залишок після термічного випаровування у вакуумі; прямим шрифтом позначено смуги, що стосується сполук В; курсивом позначено смуги, що стосується сполук Ge; напівжирним шрифтом позначено сильні або середньої інтенсивності смуги.

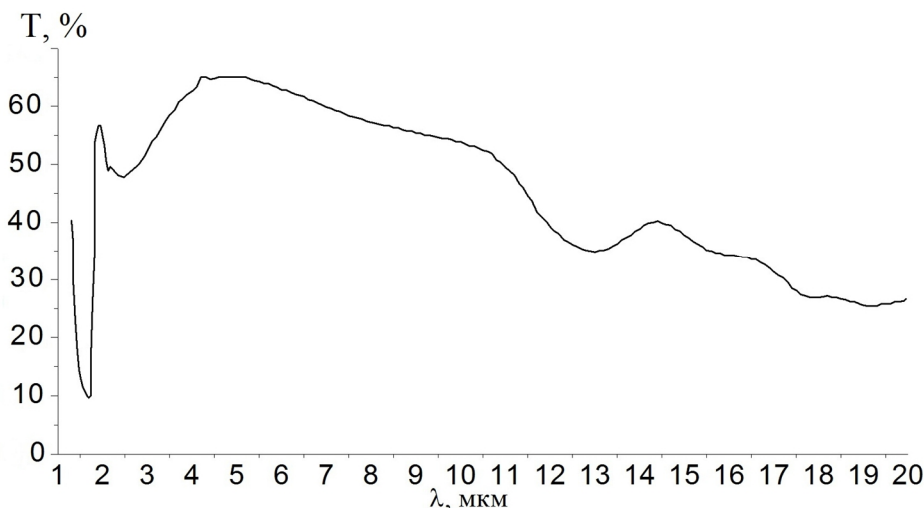


Рис.4. Спектр пропускання пластини з германію з нанесеним покриттям з GeO.

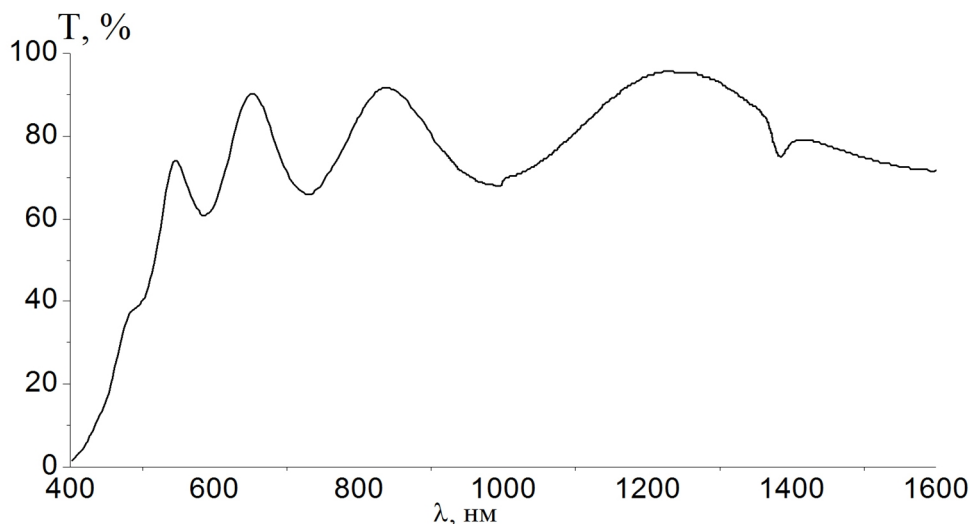


Рис. 5. Спектр пропускання плоскопаралельної пластини з кварцового скла з покриттям з GeO.

(рис. 3). Спектральні залежності GeO (крива 1) та його сплаву з B₂O₃ (крива 2) у ближньому ІЧ діапазоні спектру мають схожу, S-подібну форму і своєю появою завдячують електронним переходам через заборонену зону дрібнокристалічного елементного Германію; в обох випадках в області 1400 – 1900 нм спостерігається перегін, причому, точка перегину, що лежить у випадку GeO при 1570 нм, зсувається ближче до 1550 нм при переході до сплаву GeO-B₂O₃. Смуги поглинання сплаву GeO-B₂O₃ і вихідного GeO є достатньо близькими за інтенсивністю, хоча у точці перегину вони відрізняються – F(R) є більшим для GeO у ~ 1,5 рази. Очевидно, останнє пов'язано з ефектом розведення речовини, що поглинає (GeO) при топленні з не поглинаючим у цьому діапазоні B₂O₃. Однак, при переході у короткохвильовий (видимий і, далі, УФ) діапазон картина змінюється: інтенсивність смуги поглинання чистого GeO стає нижчою за таку для сплаву GeO-B₂O₃, можливо, через часткову заміну GeO₂ у наноккомпозиті Ge-GeO₂, яким є по суті GeO, на B₂O₃ з нижчим показником заломлення.

Оскільки у процесі термічного випаровування основним (практично єдиним) компонентом, що вилітає, є GeO через значно нижчу леткість B₂O₃, слід очікувати, що у залишку після термічного випаровування вміст GeO мав би бути значно нижчим порівняно з вихідним зразком системи GeO-B₂O₃. Дійсно, на ІЧ спектрах пропускання зразка після випаровування майже не залишається смуг поглинання, характерних для GeO (табл. 1, рис. 2). Те ж стосується спектрів ДВ (рис. 3), з яких випливає значне зниження інтенсивності смуги поглинання GeO з характерним перегином; натомість стають виразнішими смуги поглинання в області 1500 – 2500 нм, властиві сорбованій воді, через зростання вмісту B₂O₃ у плаві (B₂O₃, як вже зазначалося, є вельми гігроскопічною речовиною). Суттєве зниження рівня поглинання GeO (F(R) падає з 3,5 – 4,0 й вище до 0,9 ÷ 1,0 у видимому діапазоні й з 2,5 - 5,0 до 1,0 ÷ 2,5 в УФ діапазоні) спостерігається й у інших областях спектру.

Спектр пропускання покриття, нанесеного на пластині з Ge, представлено на рис. 4.

Експериментальна крива пропускання покриття на підкладці лежить вище кривої для підкладки (пропускання майже 0.65, у той час як підкладка має пропускання біля 0.47) з максимумом при 4,5 - 5,0 мкм. У середньому ІЧ діапазоні (~ 11,1 - 11,3 мкм) експериментальні значення пропускання покриття стають нижчими за пропускання підкладки, що свідчить про досягнення довгохвильової межі області його прозорості. Зазначена вище межа області пропускання покриття корелює з положенням основного піка поглинання у GeO (13,0 мкм), що завдячує своєю появою валентним коливанням зв'язків Ge-O. Певний батохромний зсув мінімуму, очевидно, свідчить про утворення на поверхні підкладки "справжньої" сполуки Ge(II) або нанокompозиту за її участю.

У спектрі пропускання покриття на підкладці з кварцового скла (рис. 5) проявляється характерна інтерференційна картина, розташована нижче за пропускання самої підкладки, через співвідношення $n_{\text{шару}} > n_{\text{підкл.}}$. Таким чином, у даному випадку має місце утворення відбивної системи. Початок

помітного поглинання покриття лежить поблизу 550 нм, що підтверджується його жовтим (темно-жовтим) кольором.

З кривої відбиття від клиноподібної пластини з покриттям (рис. 6), що також має характерний періодичний вигляд, розраховано дисперсію показника заломлення самого покриття (рис. 7). В області спектру, близькій до короткохвильової межі, значення показника заломлення становлять 2.3 й вище, суттєво зменшуючись при переході в ІЧ діапазон до 2,15 - 2,20.

Усі покриття мають добру адгезію до підкладки з будь-якого матеріалу й задовільні термічну й кліматичну стійкість. Механічна міцність, оцінена згідно ОСТ3-1901-85 на приладі СМ-55, становить біля 20000 обертів до появи подряпини, що відповідає групі міцності 0.

Суттєвий зсув смуги поглинання при 13,0 мкм порівняно з такою для вихідного є свідченням на користь збереження у покритті саме сполуки GeO, а не нанокompозиту Ge_{нано}-GeO_{2 скл.}, яким є по суті вихідний матеріал. Дійсно, оскільки розміри йона

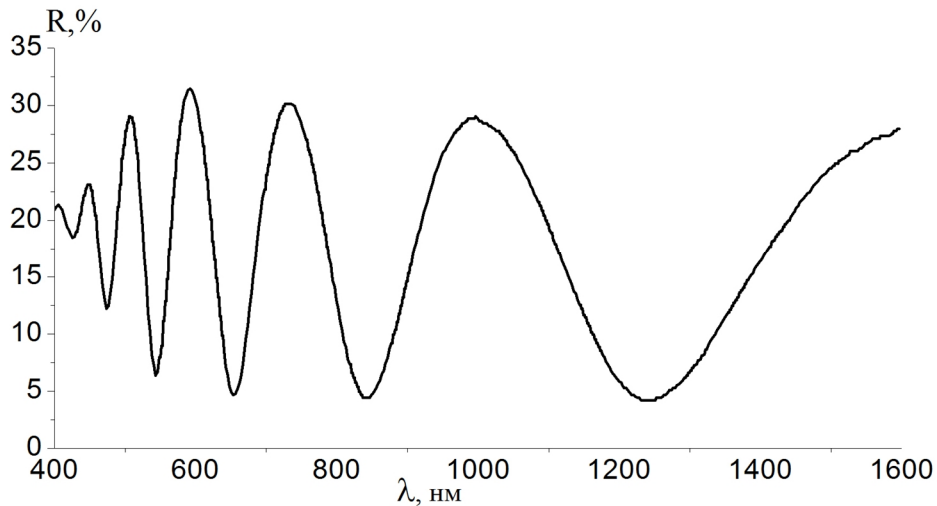


Рис. 6. Спектр відбиття від клиноподібної пластини зі скла К-8 з покриттям з GeO.

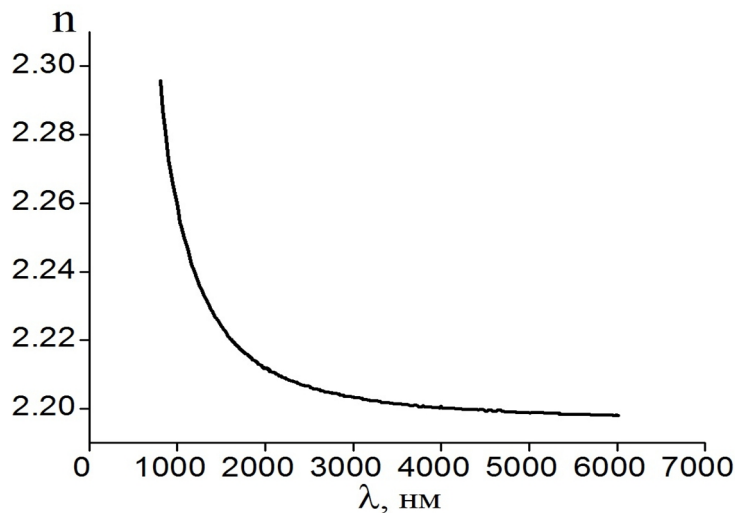


Рис. 7. Дисперсія показника заломлення покриття GeO, розрахованого за відбиттям від клиноподібної пластини зі скла К-8.

Ge²⁺ (0,087 нм) є суттєво більшими за такі для йона Ge⁴⁺ (0,067 нм), то й довжини відповідних зв'язків Ge(II)–O мають бути більшими, ніж такі для зв'язків Ge(IV)–O.

Так, співвідношення зазначених довжин зв'язків становить 1,11, що є близьким до співвідношення положень максимумів смуг поглинання (1,12). На користь "наявності" справжньої сполуки GeO у покритті свідчить також значна різниця у положеннях короткохвильових меж поглинання вихідного матеріалу (1550 нм) та покриття з нього (550 нм), а також незвично низькі значення показника останнього.

Висновки

1. Спостерігається суттєва зміна ІЧ спектрів пропускання прожареного зразка системи GeO–B₂O₃ порівняно з шихтою, що свідчить про перебіг реакції з можливим утворенням сполук Ge(II). Натомість спектри дифузного відбиття системи є подібними до таких для GeO.

2. Термічне випаровування у вакуумі зразка системи GeO–B₂O₃ викликає кардинальну зміну спектральних кривих, що свідчать про збіднення зразка на GeO через його вилітання.

3. Тонкоплівкове покриття, одержане з системи GeO–B₂O₃, очевидно, містить сполуки саме Ge(II), а

не композит, що підтверджується різкою зміною меж області прозорості (0,55 ÷ 11 мкм) порівняно з вихідним матеріалом (1,55 ÷ 9 мкм), а також значеннями показника заломлення (2,15 ÷ 2,25 мкм).

4. Матеріал на основі GeO–B₂O₃ слід вважати перспективним для інтерференційної оптики ІЧ діапазону спектру.

Роботу виконано в рамках науково-технічного проекту "Розробка матеріалу на основі сполук германію для інтерференційного покриття з полішеними характеристиками, прозорого у діапазоні 3 – 5 мкм" на замовлення КП Спеціального приладобудування "Арсенал" (м.Київ).

Зінченко В.Ф. - доктор хімічних наук, професор, завідувач відділу хімії функціональних неорганічних матеріалів;
Магунов І.Р. - кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник відділу хімії функціональних неорганічних матеріалів;
Мозгова О.В. - провідний технолог;
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.

- [1] И.В. Тананаев, М.Я. Шпирт, Химия германия (Химия, Москва, 1967).
- [2] Н.А. Васютинский, Ю.И. Рысьева, Г.И. Петров, А.П. Сидоренко, Неорганические материалы 1(7), 1057(1965).
- [3] В.Ф. Зінченко, В.П. Антонович, В.Е. Чигринов, Фізика і хімія твердого тіла 13(4), 1006(2012).
- [4] В.Ф. Зінченко, В.Е. Чигринов, О.В. Мозкова, І.Р. Магунов, Л.В. Садковська, Український хімічний журнал 79(10), 91(2013).
- [5] И.Я. Бубис, В.А. Вейденбах, И.И. Духопел, В.Г. Зубаков, С.С. Качкин, С.М. Кузнецов, Ю.В. Лисицын, М.А. Окатов, Г.Т. Петровский, Г.Д. Придатко, Л.В. Сергеев, В.И. Смирнов, Н.В. Суйковская, И.Д. Торбин, Б.А. Чунин, Справочник технолога-оптика (Машиностроение, Ленинград, 1983).
- [6] Г.А. Абыльсиитов, В.С. Голубев, В.Г. Гонтарь, Ю.А. Горохов, А.А. Колпаков, В.С. Майоров, Л.А. Новицкий, Г.И. Рукман, А.Н. Сафонов, В.В. Сумерин, В.П. Якунин, Технологические лазеры. Справочник (Машиностроение, Москва, 1991).
- [7] В.Ф. Зінченко, А.В. Нечипоренко, І.Р. Магунов, І.В. Стоянова, Л.В. Садковская, Р.Н.Пшеничний, Український хімічний журнал 82(11), 52 (2016).
- [8] В.Ф. Зінченко, В.В. Менчук, В.П. Антонович, Е.В. Тимухин, Кислотно-основные свойства неорганических соединений (Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова, Одесса, 2016).

Interaction Studying in System GeO - B₂O₃ by Spectroscopic Methods

¹*O.V.Bogatsky Physico-chemical institute of National academy of Sciences of Ukraine, Lustdorfska road, 86, Odessa, 65080, Ukraine, e-mail: yfzinchenko@ukr.net*

²*State the enterprise of Special instrument making "Arsenal", Moscow street, 8, Kyiv, 02010, Ukraine, e-mail: borisgor@ukr.net*

Because of X-ray amorphous character of GeO and B₂O₃ for study of interaction between them methods of IR transmission spectroscopy and spectroscopy of diffuse reflectance are applied. Essential change of position and intensity of bands of absorption in system GeO-B₂O₃ (H₃BO₃) at heating and thermal evaporation in vacuum is established. It is observed essential gypsichromic shift of short-wave border and bathochromic shift of long-wave border of domain of an optical transparency of a coating compared with initial GeO that testifies in favour of change of the nature of a material. A coating from Germanium (II) oxide exhibits high optical and operational parameters and are perspective for interference optics of an IR range of a spectrum.

Keywords: Germanium (II) oxide, Boron oxide, spectroscopic methods, thin-film coatings.

І.Ф. Миронюк¹, Т.Р. Татарчук², Г.В. Васильєва³, І.П. Яремій⁴, І.М. Микитин¹

Морфологія, фазовий склад та радіологічні властивості золи виносу Бурштинської теплової електростанції

¹Кафедра хімії, ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»,
Івано-Франківськ, 76018, Україна, myrif555@gmail.com

²Навчально-науковий центр хімічного матеріалознавства та нанотехнологій, ДВНЗ «Прикарпатський
національний університет імені Василя Стефаника», Івано-Франківськ, 76018, Україна, tatarchuk.tetyana@gmail.com

³Відділення фізики ядра і елементарних частинок, кафедра теоретичної фізики, Ужгородський національний
університет, 88000, Ужгород, Україна, hanna.vasylyeva@uzhnu.edu.ua

⁴Кафедра матеріалознавства та новітніх технологій, ДВНЗ «Прикарпатський національний університет
імені Василя Стефаника», Івано-Франківськ, 76018, Україна, yaremiyip@gmail.com

Досліджено фізико-хімічні властивості золи, що вилучається з диму під час згорання вугілля на Бурштинській тепловій електростанції. Утворені в полум'ї частинки є закристалізованими скляними кульками з розміром 0,8 – 600 мкм. З'ясовано, що частинки золи неоднорідні за хімічним складом. Масовий вміст оксидів феруму в них може змінюватися в межах від 2,1 % до 96,4 %, однак, незважаючи на це, співвідношення Al_2O_3/SiO_2 в кульках залишається величиною сталою, рівною $0,47 \pm 0,02$. Фазовий аналіз підтвердив наявність у частинках α -кварцу (~ 62 мас. %), муліту (~ 32 мас. %) та суміші α -FeOOH, α -Fe₂O₃ і Fe₃O₄ (разом 6 мас. %). Радіологічні дослідження виявили вищу β - і γ -активність золи, відібраної з відвалу, порівняно із золою з електрофільтру. Це зумовлено накопиченням на поверхні вказаних частинок радіонуклідів ²¹⁴Pb і ²¹⁴Bi, які утворюються внаслідок розкладу адсорбованого ²²²Rn.

Ключові слова: зола виносу, скляні мікросфери, муліт, кварц, радіологія.

Стаття постуила до редакції 02.04.2018; прийнята до друку 15.06.2018.

Вступ

Під час спалювання на теплових електростанціях (ТЕС) вугілля, антрациту або горючих сланців утворюються тверді відходи у вигляді шлаку (розміри частинок > 1 мм) і дрібнодисперсної золи. Кількість цих відходів відносно спаленого вугілля може становити до 16 % [1]. Шлакові відходи використовуються як компоненти бетонних сумішей, на їх основі виготовляють будівельні шлакоблоки тощо. Однак, дрібнодисперсна зола відрізняється від шлаку як за морфологією частинок, так і за фазовим складом, тому не знаходить широкого застосування. Утворені в зоні згорання вугілля дрібні частинки золи виносяться димовим газом, вилучуються електрофільтром, змішуються з водою і у вигляді суспензії трубопроводом транспортуються в золовідвали. В Україні щороку накопичується близько 8 млн. тонн даних відходів. З цієї кількості лише 5 % знаходять практичне використання. У відвалах теплових електростанцій України зосереджено близько 400 млн. тонн дрібнодисперсної

золи. Кількість накопиченої дрібнодисперсної золи у відвалах Бурштинської ТЕС становить близько 40 млн. тонн [2, 3]. Накопичені відходи є осередком забруднення навколишнього середовища. Зола виносу, внаслідок пиління, розноситься вітром і забруднює повітряне середовище, змінює хіміко-мінералогічний склад ґрунту. Просочення води із золовідвалів у ґрунт приводить до надходження забруднюючих речовин (солей важких металів, радіонуклідів) у підземні води, а з ними – в ріки і водойми, з яких вода постачається в міста для використання людьми.

За літературними даними стан утилізації золи виносу ТЕС задовільним є у Фінляндії, Великобританії та Німеччині [4-6]. В Європейському Союзі 50 % золи виносу переробляється в корисну продукцію, а в США – лише 25 %. У багатьох країнах на цю пору ведуться дослідження щодо створення нових технологій її переробки та використання, наприклад, для одержання цементу, бетонних виробів, а також під час будівництва доріг [5, 7]. Безперечно, поглиблене вивчення фізико-хімічних

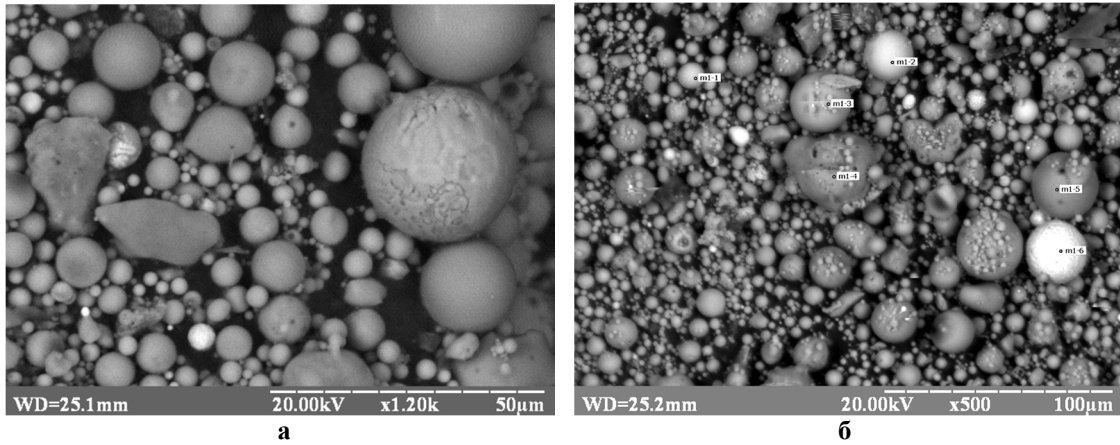


Рис.1. Зображення частинок золи виносу: а – збільшення $\times 1200$ разів; б – збільшення $\times 500$ разів (елементний склад визначався в кульках, позначених мітками на зображенні б).

властивостей золи кожної ТЕС дозволить прискорити пошук нових технологій її збагачення або модифікування, що, в кінцевому результаті, розширить галузі застосування цих мінеральних відходів.

У даній роботі ми ставили за мету дослідити дисперсний стан, фазовий склад та радіологічні властивості золи виносу Бурштинської ТЕС.

I. Матеріали та методи дослідження

Дослідні зразки золи для вивчення їх фізико-хімічних властивостей відбиралися в двох місцях. Першим місцем відбору проб був електрофільтр, в якому зола вилучається з димових газів, а другим – золовідвали, де вона зберігається.

Морфологію частинок золи досліджували за допомогою растрового електронного мікроскопу РЕММА–102–02 (Україна), поєднаного з експрес-аналізатором елементного складу проб. Для прецизійного визначення елементного складу дослідних зразків використовували X-променевиї флуорисцентний аналізатор EXPERT – 3L (Україна).

Розподіл частинок золи за розмірами, а також їх питому поверхню досліджували лазерним дифракційним аналізатором Malvern Mastersizer 3000 E (Англія). Як дисперсійне середовище використовували етиловий спирт.

Фазовий склад золи визначали методом X-променевої дифрактометрії. Запис дифрактограм здійснювали на приладі ДРОН – 3.0 з використанням Cu ($K\alpha$)-випромінювання. Для аналізу дифрактограм методом Рітвельда застосовували програму «FullProf».

Будову частинок золи досліджували методом інфрачервоної спектроскопії (ІЧ-спектроскопії). Для цього наважку зразка (4 мг) змішували з KBr у співвідношенні 1:100 і гомогенізували у вібраційному млині 5 хвилин. Із приготовленої суміші пресуванням формували пластинку розміром 8×20 мм і масою 20 мг. Запис спектрів здійснювали на спектрометрі SPECORD M80 (Німеччина).

Для радіологічних досліджень золи використовували дозиметр СРП 6801, а також γ -

спектрометр, укомплектований сцинтиляційним детектором з кристалом NaI(Tl) БДЕГ–2–23 і амплітудним аналізатором імпульсів СБС–40. Вказане вимірювальне обладнання виготовлене підприємством «Атом комплекс прилад» (Україна). Перед вимірюваннями γ -спектрометр калібрували стандартним радіоактивним джерелом ^{137}Cs , яке дає інтенсивну гамма-лінію з енергією 661 кеВ. Ефективність γ -спектрометра становила 9 %, напруга 1100 В.

II. Експериментальні результати та їх обговорення

Форма частинок і фазовий стан частинок золи виносу теплових електростанцій залежить від мінерального складу вугілля та температури його спалювання. При сумарному вмісті в золі більше 70 % оксидів SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 вона вважається кислою. Якщо кількість вказаних оксидів знаходиться в межах від 50 % до 70 %, то таку золу називають основною. Частинки кислої золи, як правило, є мікросферичними, а частинки основної золи мають неправильну форму [8, 9].

Зображення частинок досліджуваної золи, одержані з використанням растрового електронного мікроскопу (рис. 1) засвідчують, що вони мають мікросферичну форму. Інтегральна залежність

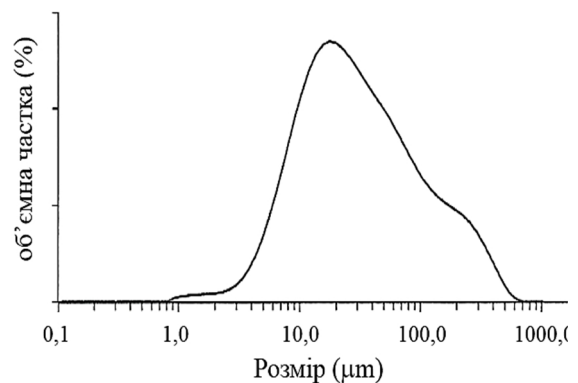


Рис. 2. Інтегральний розподіл об'єму частинок золи виносу за їх розмірами.

Таблиця 1

Дисперсний стан золи виносу

Питома поверхня, $\text{см}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	Розмір частинок у фракції (мкм) і їх об'ємна частка (%)			
	0,8 - 32	32 - 63	63 - 200	200 - 600
171	54,8	18,3	19,3	7,6

Таблиця 2

Хімічний склад золи виносу

Найменування компонентів у золі	Масовий вміст компонентів, %	
	Зола з електрофільтру	Зола з відвалу
SiO ₂	56,373 ± 0,067	56,708 ± 0,063
Al ₂ O ₃	21,177 ± 0,071	22,623 ± 0,070
Fe ₂ O ₃	9,390 ± 0,018	9,344 ± 0,016
K ₂ O	4,367 ± 0,065	4,504 ± 0,063
CaO	3,675 ± 0,037	2,525 ± 0,031
MgO	1,500 ± 0,088	1,861 ± 0,082
TiO ₂	1,121 ± 0,012	1,149 ± 0,011
Na ₂ O	0,826 ± 0,008	0,471 ± 0,008
P ₂ O ₅	0,214 ± 0,007	0,248 ± 0,006
SO ₃	0,980 ± 0,005	0,209 ± 0,003
MnO ₂	0,076 ± 0,0002	0,078 ± 0,0002
V ₂ O ₅	(448 ± 50) · 10 ⁻⁶	(489 ± 49) · 10 ⁻⁶
SrO	(472 ± 5) · 10 ⁻⁶	(441 ± 4) · 10 ⁻⁶
ZrO ₂	(358 ± 5) · 10 ⁻⁶	(335 ± 4) · 10 ⁻⁶
Ni ₂ O ₃	(242 ± 7) · 10 ⁻⁶	(228 ± 6) · 10 ⁻⁶
Cr ₂ O ₃	(162 ± 21) · 10 ⁻⁶	(199 ± 21) · 10 ⁻⁶

Сумарний вміст оксидів Rb₂O, CuO, Y₂O₃, GeO₂, Ag₂O і Nb₂O₅ у золі з відвалу становить 7 · 10⁻⁴ %, а в золі з електрофільтру – 7,5 · 10⁻⁴ %

розподілу об'ємної долі частинок від їх розмірів показана на рис. 2, а зведені результати дисперсного аналізу золи приведені в таблиці 1.

Найдрібніші частинки в золі мають розмір 0,8 мкм, а найкрупніші – 600 мкм. Максимум на інтегральній залежності відповідає частинкам, що мають розмір ~ 16 мкм. Об'ємна доля цих частинок є найбільшою і становить 4,5 %. У порошковому матеріалі фракція золи з розмірами 0,8 – 32 мкм є домінуючою і її об'ємна частина становить 54,8 % (таблиця 1).

Елементний склад золи, визначений методом X-променевого флуоресцентного аналізу, перераховували в масовий вміст їх оксидів. У таблиці 2 приведений хімічний склад частинок, відібраних із електрофільтрів та відвалу.

Аналіз даних показує, що в золі з відвалу,

внаслідок її контактування з осадками, вміст Na₂O, CaO зменшується в порівнянні з золою, відбраною з електрофільтру, відповідно з 0,826 % до 0,47 % та з 3,675 % до 2,525 %. Знижується в золі також вміст SO₃ із 0,980 % до 0,209 %. Зміни в їх хімічному складі зумовлені вимиванням із поверхневого шару водорозчинних сполук (Na₂SO₄). У свою чергу, за pH < 7 водного середовища катіони Ca²⁺ заміщуються на протони H⁺.

Поєднання мікрозондового енергодисперсійного аналізатора з растровим електронним мікроскопом дозволяє прослідкувати за зміною хімічного складу в мікросферичних частинках золи, оскільки розмір ділянок діагностування електронним променем не перевищує 1-2 мкм.

Зображені на рис. 1 частинки золи, в яких визначався хімічний вміст компонентів, позначені відповідними номерами. Приведені в таблиці 3 результати досліджень показують суттєву відмінність в їх хімічному складі.

Зокрема, в досліджуваних шести кульках

Таблиця 3

Хімічний склад мікросферичних частинок золи

Компоненти золи	Вміст оксидних сполук у частинках, мас. %					
	M1-1	M2-2	M1-3	M1-4	M1-5	M1-6
Na ₂ O	0,62	0,33	1,0	1,20	1,34	0,02
MgO	2,54	1,76	2,63	2,07	0,63	0,09
Al ₂ O ₃	19,72	13,35	26,2	26,18	28,70	0,93
SiO ₂	42,82	28,35	53,15	57,5	61,02	2,01
K ₂ O	2,3	2,00	3,52	4,39	3,99	0,01
CaO	1,02	2,37	1,3	0,71	0,12	0,24
TiO ₂	0,77	1,06	0,77	0,58	0,09	0,27
Fe _x O _y	30,21	50,18	11,43	6,00	2,10	96,43

масовий вміст оксидів феруму змінюється від 2,1 % до 96,43 %. Простежимо, як змінюється в них співвідношення між оксидами Al₂O₃, CaO, Na₂O, K₂O, MgO, TiO₂ та кремнеземом в міру зростання Fe_xO_y. Графічні залежності, які приведені на рис. 3, засвідчують, що, незважаючи на зміну хімічного складу, співвідношення Al₂O₃/SiO₂ в кульках залишається величиною сталою, рівною 0,47 ± 0,02. Постійним є також співвідношення K₂O/SiO₂, яке становить ~ 0,066. При зростанні в частинках оксидів феруму величина CaO/SiO₂ і MgO/SiO₂ відповідно збільшується з 0,002 до 0,12 та з 0,01 до 0,044 (рис. 3, залежності 2, 3). За цих умов співвідношення TiO₂/SiO₂ теж підвищується з 0,002 до 0,134, (рис. 3, залежність 4), однак величина Na₂O/SiO₂ зменшується з 0,022 до 0,009 (залежність 5).

Отже, результати дослідження дисперсного стану

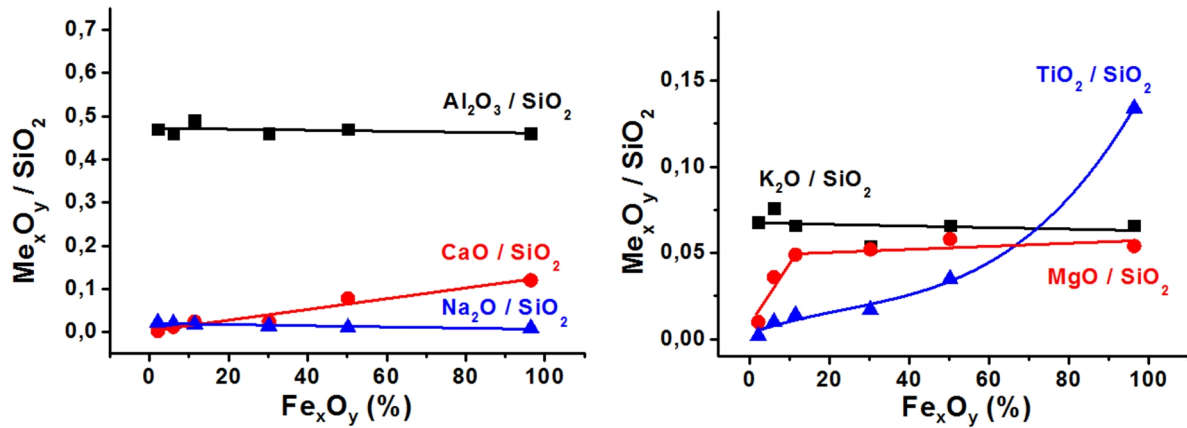


Рис. 3. Зміна співвідношення між оксидними компонентами та кремнеземом у частинках золи в міру зростання в них оксидів заліза (Fe_xO_y).

Таблиця 4

Структурні характеристики кристалічних фаз золи виносу

Структурні характеристики фаз	Найменування фаз				
	SiO ₂ (кварц)	Al _{2,4} Si _{0,6} O _{4,8} (муліт)	α-FeO(OH) (гетит)	Fe ₃ O ₄ (магнетит)	
Просторова група симетрії	P 32/21	Pbam (55)	Pbnm (62)	Fd3m (227)	
Параметри комірки, нм	a	0,4919 ± 3 · 10 ⁻⁴	0,75880 ± 5 · 10 ⁻⁴	0,4625 ± 6 · 10 ⁻⁴	0,8396 ± 6 · 10 ⁻⁴
	b	0,4919 ± 3 · 10 ⁻⁴	0,75880 ± 5 · 10 ⁻⁴	0,9990 ± 6 · 10 ⁻⁴	–
	c	0,5413 ± 5 · 10 ⁻⁴	0,28895 ± 6 · 10 ⁻⁴	0,3037 ± 7 · 10 ⁻⁴	–

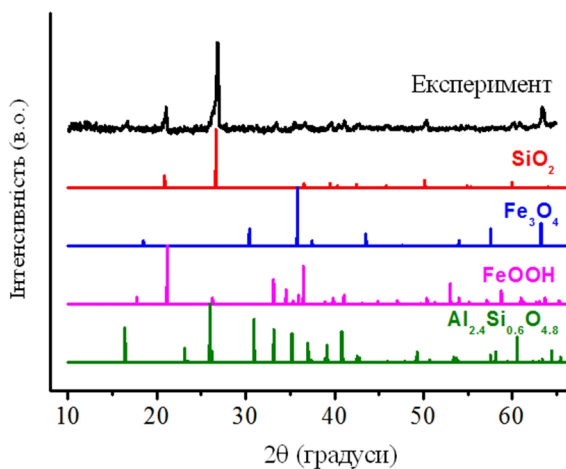


Рис. 4. Дифрактограма золи виносу (експеримент) та штрих-діаграми її мікрокристалічних фаз.

та хімічного складу золи засвідчують її неоднорідність як за розмірами частинок, так і за вмістом компонентів.

Показана на рис. 4 дифрактограма золи вказує на наявність у її складі мікрокристалічних фаз. Детальний аналіз дифрактограми дозволив виявити, що основними фазами в частинках золи є α-кварц (~ 62 мас. %), муліт Al_{2,4}Si_{0,6}O_{4,8} (~ 32 мас. %) та суміш ферумвмісних сполук – гетиту α-FeOOH, гематиту α-Fe₂O₃ і магнетиту Fe₃O₄ (разом 6 мас. %). Структурні характеристики ідентифікованих фаз приведені в таблиці 4.

Елементний склад класичного муліту відповідає хімічній формулі Al₆Si₂O₁₃ (3Al₂O₃·2SiO₂). Мулітна фаза Al_{2,4}Si_{0,6}O_{4,8} (2Al₂O₃·SiO₂) в частинках золи являє собою нестехіометричну сполуку, яка містить надлишкову кількість атомів алюмінію. Це пов'язано з тим, що муліт утворює тверді розчини з Al₂O₃ [10].

Для визначення структурних характеристик ферумвмісних мікрокристалів золи використовували частинки, які вилучалися з порошкового матеріалу магнітним полем. Виділена магніточутлива фракція золи містила 29 % α-кварцу, 50 % Fe₃O₄ і 21 % α-Fe₂O₃. Порівнюючи параметри мікрокристалічних фаз, інкапсульованих у скловидній матриці частинок золи, з параметрами відповідних кристалічних фаз, приведених в літературних джерелах, ми виявили відмінність у їх значеннях. Наведені в таблиці 4 параметри комірки мікрокристалів α-кварцу є більшими за параметри комірки звичайних кристалів α-кварцу [11] (a = b = 0,4914 нм; c = 0,54060 нм). Параметр комірки мікрокристалів Fe₃O₄ в частинках золи є близьким до параметра комірки цієї фази, як самостійного матеріалу (a = 0,8396 нм) [12]. В цьому випадку вплив тиску є незначний, оскільки мікрокристали є відносно великими за розміром.

Зростання параметрів комірок мікрокристалів α-кварцу і муліту вказують на великі механічні напруження в об'ємі мікросферичних частинок золи. Напружений стан мікрокристалічних фаз зумовлений дією значного тиску зі сторони скловидної матриці. Він пов'язаний, власне, із кристалізацією скляних кульок за високих температур.

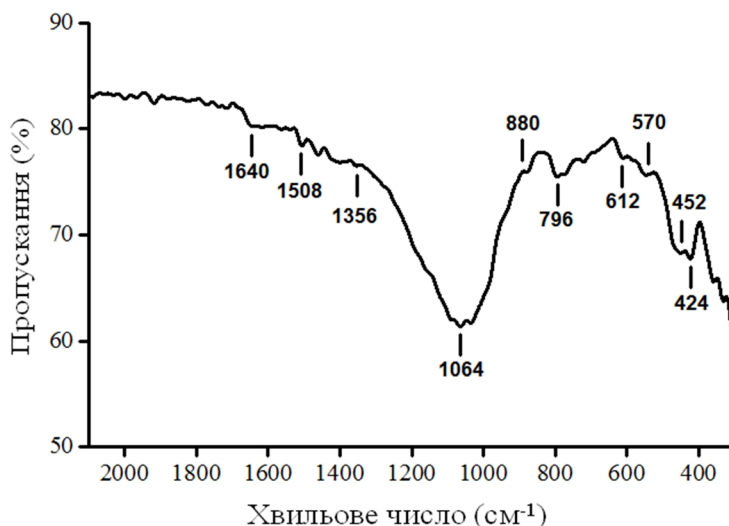


Рис. 5. ІЧ-спектр золи виносу.

Розглянемо послідовність процесів утворення золи виносу в полум'ї. При спалюванні вугілля за температур 1000 – 1500 °С з зони вогню газоподібними продуктами його згорання та гарячим повітрям виносяться аерозольні частинки SiO₂, AlOOH, α-FeOOH, MgCO₃, CaCO₃, Na₂O, K₂O або суміші цих сполук. Під дією турбулентної дифузії малі частинки об'єднуються в агрегати та асоціати. Легкоплавкі компоненти в асоціатах сприяють утворенню розплавлених капель, які при охолодженні стають скляними кульками. Необхідно зазначити, що асоціати, які сформовані з кремнезему та алюмосилікатних компонентів миттєво плавляться вже за температури 900 – 1100 °С, тоді як асоціати, що містять у своєму складі кремнезем та ферумоксидні сполуки, переходять у розплавлений стан за температури ≥ 1100 °С. Отож, неоднорідність температури в зоні згорання вугілля і відповідно різна ступінь турбулентності відхідних газів приводить до утворення золи різної за розмірами і неоднорідної за хімічним складом. Кристалізація скляних кульок розпочинається в розплавленому стані та продовжується за високих температур і в твердому стані. Зростання розмірів мікрокапель скла обмежується лише температурою полум'я та часом їх перебування в ньому.

Утворення в об'ємі скляних кульок мікрокристалітів муліту та магнетиту супроводжується зростанням їх питомого об'єму. За літературними даними густина муліту становить 3,16 г·см⁻³ і вона менша за густину α-Al₂O₃ (3,96 г·см⁻³), а густина магнетиту рівна 5,18 г·см⁻³ і також менша за густину вихідних фаз FeO (5,7 г·см⁻³) і α-Fe₂O₃ (5,25 г·см⁻³) [13]. Зростання питомого об'єму мікрокристалітів спричиняє механічні напруження в скляних кульках. Значний тиск зі сторони скловидної матриці призводить до зменшення валентного кута у містках Si–O–Si, Al–O–Al, Fe–O–Fe, які пов'язують октаедри або тетраедри у ґратці мікрокристалічних фаз.

Зближення внаслідок цього катіонів у підґратках і виникнення між ними відштовхуючої електростатичної сили компенсується видовженням зв'язків у зазначених містках. Цей ефект зумовлює збільшення параметрів ґратки мікрокристалічних фаз.

Механічні напруження в об'ємі закристалізованих частинок золи сприяють зростанню їх твердості. Зокрема, шляхом мікрокристалізації спеціальних сортів скла, отримують високоміцні матеріали – ситали [14].

Приведений на рис. 5 ІЧ-спектр золи містить інтенсивну широку смугу з максимумом 1064 см⁻¹, яка належить асиметричним коливанням силіконових містків Si–O–Si в кристалітах кварцу [11]. Контур цієї смуги перекриває також індивідуальні смуги, зумовлені асиметричними коливаннями атомів, пов'язаних зв'язками Si–O–Al, Al–O–Al. Симетричним валентним коливанням силіконових містків відповідає смуга 810 см⁻¹ [15].

Деформаційні коливання тетраедрів SiO₄ в мікрокристалітах і скловидній матриці проявляються смугою 452 см⁻¹. У кристалічних модифікаціях SiO₂ (коеситі, кварці, кристобаліті, тридиміті) ці коливання реєструються в інтервалі 450 – 500 см⁻¹ [11].

Слабкі за інтенсивністю смуги 1356 см⁻¹, 880 см⁻¹, 796 см⁻¹ є характерними для ґратки α-FeOOH і належать вібраційним коливанням зв'язків Fe–O у структурі гетиту [16]. До цього типу ми відносимо коливання ґратки Fe₃O₄, які проявляються смугами 612 см⁻¹ і 424 см⁻¹.

Окремі слабкі за інтенсивністю смуги в спектрі золи вказують на присутність в об'ємі її частинок включень вуглецевих кластерів. Зокрема, смуги 570 см⁻¹, 1508 см⁻¹ і 1640 см⁻¹ є характерними для коливань атомів вуглецю в гексагональних циклах графенових містків [17].

Добуте із земної кори вугілля може містити природні радіоактивні речовини уранового, актиноуранового і торієвого рядів, а також

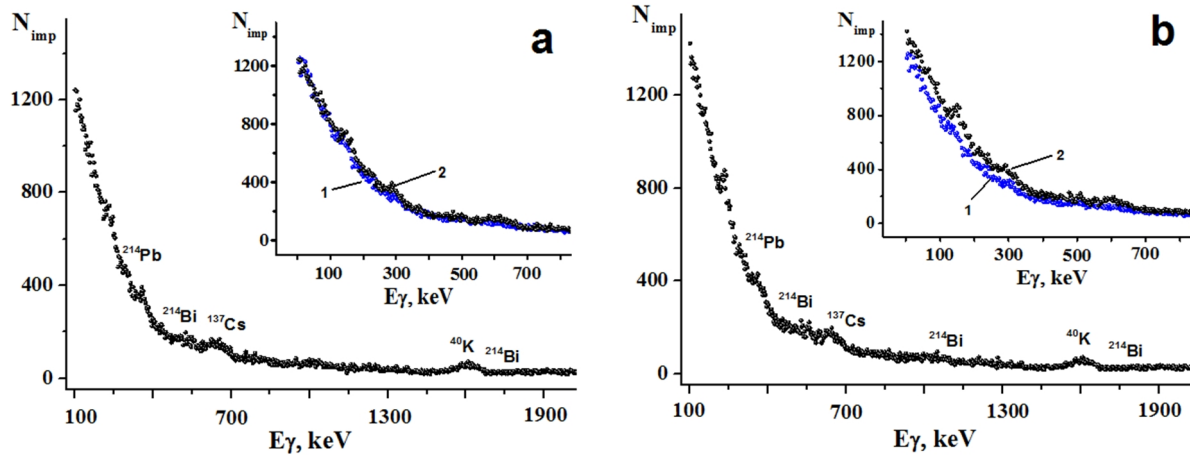


Рис. 6. γ -спектри золи виносу, відібраної з електрофільтру (а) та з відвалу (б). На вставках: спектри γ -активності зразків (2) в інтервалі енергій 100 – 700 кеВ, співставлені із фоновою активністю (1).

радіоактивний ізоотоп ^{40}K [18, 19]. При згоранні вугілля радіонукліди абсорбуються розплавленими частинками золи. У зв'язку з цим вміст, наприклад, Урану в золі перевищує його вміст у деяких видах вугілля в 2,5 - 6 разів [3].

Радіоактивність матеріалів оцінюють за їх питомою активністю $A_{\text{еф}}$ (Бк·кг $^{-1}$):

$$A_{\text{еф}} = A_{\text{Ra}} + 1,31 A_{\text{Th}} + 0,085 A_{\text{K}}, \quad (1),$$

де A_{Ra} , A_{Th} , A_{K} – питома активність відповідно Радію, Торію і Калію.

Середнє значення фонового γ -випромінювання розраховували за 26 вимірюваннями і воно рівне $0,0719 \pm 0,0058$ мкР·с $^{-1}$. Гамма-випромінювання зразків золи, відібраних з електрофільтру і відвалу, відповідно становить $0,0708 \pm 0,0056$ мкР·с $^{-1}$ і $0,0731 \pm 0,0063$ мкР·с $^{-1}$. Отож, доза γ -випромінювання (мкР·с $^{-1}$) дослідних зразків знаходиться на рівні фону.

Середню активність β -випромінювання дослідних зразків розраховували за 18 вимірюваннями. Для золи з відвалу вона становила $9,1$ Бк·кг $^{-1}$. Вказана активність перевищує активність золи з електрофільтру - $7,9$ Бк·кг $^{-1}$ і фонову активність - $7,1$ Бк·кг $^{-1}$.

Вклад у β -активність золи вносять ізотони Калію ^{40}K , Рубідію ^{87}Rb і Стронцію ^{87}Sr [1]. Вміст ізоотопу ^{40}K в природному Калії складає $\sim 0,01$ %. Цей ізоотоп існує у природі, оскільки період його напіврозпаду становить $1,39 \cdot 10^9$ років.

γ -спектри дослідних зразків золи показані на рис. 6. На них проявляються характерні піки ізоотопів Плюмбуму, Бісмугу, Калію і Цезію. Слід зазначити, що Цезій є β -випромінювачем, однак лінію 661 кеВ, за якою калібрують спектрометр, дає його дочірній продукт – ізоотоп $^{137\text{m}}\text{Ba}$. Енергетичний γ -спектр золи, відібраної з електрофільтру, в інтервалі 100 - 1800 кеВ, є близьким до спектру оточуючого середовища (фону). Однак, спектр золи з відвалу в інтервалі енергій від 100 кеВ до 700 кеВ (рис. 6, б) засвідчує вищу γ -активність даного матеріалу. Ця активність золи є набутою внаслідок її тривалого зберігання у відвалі. Вона зумовлена в основному

продуктами розкладу молекул ізоотопу Радону (^{222}Rn). Газ ^{222}Rn , що утворюється в надрах, у результаті розкладу ^{226}Ra , просочується до поверхні, контактує з частинками золи і адсорбується на їх поверхні. Період напіврозпаду ^{222}Rn становить лише 3,1 хвилини. Адсорбовані молекули ^{222}Rn швидко розкладаються на радіонукліди ^{214}Pb (β 1000 кеВ, γ 295;352 кеВ); ^{214}Bi (β 3200 кеВ, β 609, 1120, 1760 кеВ) [20-22], які в свою чергу перетворюються в ізоотоп ^{210}Pb і стабільний ізоотоп ^{206}Pb . Накопичення зазначених ізоотопів на поверхні частинок приводить до зростання їх β - і γ -активності.

Величина ефективної питомої активності золи з електрофільтру становить $200,4 \pm 39,6$ Бк·кг $^{-1}$, а золи з відвалу – $313,2 \pm 59,1$ Бк·кг $^{-1}$. Згідно [23], матеріали з вказаними значеннями ефективної питомої активності не мають обмежень щодо їх практичного використання.

Одержані в даній роботі результати, які стосуються морфології, фазового складу, радіологічних властивостей золи виносу Бурштинської ТЕС вказують, що для подальшого її застосування доцільно здійснювати магнітну сепарацію частинок. Порошкові продукти із високим і низьким вмістом магнетиту можна буде використовувати як компоненти спеціальних марок цементів. У свою чергу їх необхідно буде розділяти на грубо- і тонкодисперсні порошки.

Висновки

1. Частинки золи, що утворюються в полум'ї при згоранні вугілля, є закристалізованими скляними кульками з розміром 0,8 - 600 мкм. Фракція золи з розміром 0,8 – 32 мкм домінує в порошковому матеріалі і її об'ємна доля становить 54,8 %.

2. Мікросферичні частинки золи неодноріні за хімічним складом. Зокрема, масовий вміст оксидів заліза в кульках змінюється в межах від 2,1 % до 96,4 %. Однак, незважаючи на різний хімічний склад,

масове співвідношення Al_2O_3/SiO_2 в частинках золи є величиною сталою, яка становить $0,47 \pm 0,02$.

3. Фазовий аналіз засвідчує наявність у мікросферичних частинках α -кварцу (~ 62 мас. %), муліту $Al_{2,4}Si_{0,6}O_{4,8}$ (~ 32 мас. %) та суміші гетиту, гематиту і магнетиту (разом 6 мас. %). У частинках із високим вмістом оксидів феруму основними фазами є мікрокристалічний α -кварц (~29 мас. %), магнетит (~50 мас. %) і гематит (~21 мас. %).

4. Збільшення питомого об'єму мікрокристалітів, утворених в об'ємі скляних кульок, спричинює в частинках значні механічні напруження, що, у свою чергу, приводить до зростання їх твердості.

5. Вища β - і γ -активність золи у відвалі, порівняно з золою в електрофільтрах, пов'язана з накопиченням на поверхні вказаних частинок

радіонуклідів ^{214}Pb , ^{214}Bi , ^{210}Pb і ^{206}Pb , які утворюються внаслідок розкладу адсорбованих молекул радіоактивного Радону.

Миронюк І.Ф. – д.х.н., професор, завідувач кафедри хімії;

Татарчук Т.Р. – к.х.н., доцент, директор навчально-наукового центру хімічного матеріалознавства та нанотехнологій;

Васильєва Г.В. – к.х.н., доцент кафедри теоретичної фізики;

Яремій І.Ф. – д.ф.-м.н., професор кафедри матеріалознавства і новітніх технологій;

Микитин І.М. – к.т.н., доцент кафедри хімії.

- [1] В.В. Зырянов, Д.В. Зырянов, Зола-уноса – техногенное сырье (ННЦ «Маска», Москва, 2009).
- [2] А.В. Степанов, Достижения энергетики и защита окружающей среды (Наукова думка, Киев, 2004).
- [3] Н.С. Тимошук, И.С. Бобык, Применение золы и шлака Бурштынской ГРЭС в железобетонных изделиях для дорожного строительства (Мир, Москва, 1991).
- [4] Е.И. Путилин, В.С. Цветков, Обзорная информация отечественного и зарубежного опыта применения отходов от твердого топлива на ТЭС (СоюзДорНИИ, Москва, 2003).
- [5] З.Б. Энтин, Л.С. Нефедова, Н.В. Стржалковская, Цемент и его применение 2, 40 (2012).
- [6] E.E. Berry, V.M. Molhotra, ACIJ 2(3), 59 (1982).
- [7] Z.T. Yao, X.S. Ji, P.K. Sarker et al, Earth-Science Reviews 141, 105 (2015).
- [8] А.Г. Мальчик, С.В. Литовкин, Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований 9, 23(2005).
- [9] T.S. Rushad, A. Kumar, S.K. Dugga et al., International Journal of Civil and Structural Engineering 1(4) 2011.
- [10] P. Villars, K. Cenzual, R. Gladyshevskii, Handbook of Inorganic Substances. (Boston: De Gruyter, Berlin, 2014).
- [11] І.Ф. Миронюк, В.Л. Челядин, Р.Р. Якубовський, В.О. Коцюбинський, Фізика і хімія твердого тіла 11(2), 409 (2010).
- [12] T. Tatarchuk, M. Bououdina, Judith J. Vijaya, J. Kennedy. In: Fesenko O., Yatsenko L. (eds) Nanophysics, Nanomaterials, Interface Studies, and Applications. NANO 2016. Springer Proceedings in Physics, Springer, 195, 305 (2017), https://doi.org/10.1007/978-3-319-56422-7_22.
- [13] А.И. Ефимов, Л.П. Белорукова, И.В. Василькова, В.П. Чечев, Свойства неорганических соединений. Справочник. (Химия, Ленинград, 1983).
- [14] W. Höland, G.H. Beall, Glass-Ceramic Technology. Second edition (American Ceramic Society, 2012).
- [15] A.P. Legrand, The Surface Properties of Silicas (Wiley, New York, 1998).
- [16] H.F. Chen, G.D. Wei, X. Han et al., Journal of Materials Science: Materials in Electronics 22, 252 (2011).
- [17] I.F. Myronyuk, V.I. Mandzyuk, V.M. Sachko, V.M. Gun'ko, Nanoscale Research Letters 11(508), 1(2016).
- [18] Л.Я. Кизильштейн, Химия и жизнь 2, 24(2006).
- [19] R.A. Zielinski, Radioactive Elements in Coal and Fly Ash: Abundance, Forms, and Environmental Significance (U.S. Geological Survey, 1997).
- [20] V.E. Guiseppe, S.R. Elliott, A. Hime, K. Rielage, S. Westerdale, AIP Conference Proceedings 1338, 95 (2011).
- [21] J. Argyriades, R. Arnold, C. Augier et al., Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment 606 (3), 449 (2009)
- [22] E. De la Cruz, R. Gonzalez et al., Rev. Int. Cont. Ambient 27(3), 2011.
- [23] Норми радіаційної безпеки України (НРБУ-97) (Київ, 1997).

І.Ф. Миронюк, Т.Р. Татарчук, Г.В. Васильєва, І.П. Яремій, І.М. Микитин

I.F. Mironyuk¹, T.R. Tatarchuk², H.V. Vasylyeva³, I.P. Yaremiy⁴, I.M. Mykytyn¹

Morphology, Phase Composition and Radiological Properties of Fly Ash Obtained from the Burshtyn Thermal Power Plant

¹*Department of Chemistry, Faculty of Natural Science, Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine*

²*Educational and Scientific Center of Material Science and Nanotechnology, Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine*

³*Department of Physics of Nucleus and Elementary Particles, Department of Theoretical Physics, Uzhgorod National University, Uzhgorod, 88000, Ukraine*

⁴*Department of Materials Science and New Technologies, Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine*

The physic-chemical properties of ash extracted from smoke during the combustion of coal at the Burshtyn thermal power plant were investigated. The particles formed in the flame are crystallized glass beads with a size of 0.8–600 μm . It was found that the ash particles are heterogeneous in their chemical composition. The mass content of the ferric oxides can vary from 2.1 % to 96.4 %, however, despite this, the $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ ratio in the glass balls remains constant at a value of 0.47 ± 0.02 . Phase analysis confirmed the presence of α -quartz particles (~ 62 wt%), mullite (~ 32 wt%) and α -FeOOH, α -Fe₂O₃ and Fe₃O₄ mixtures (totaling 6 wt%). Radiological studies have revealed higher β - and γ -activity of fly ash, selected from the dump, compared with the fly ash from the electro-filter. This is due to the accumulation of ²¹⁴Pb and ²¹⁴Bi radionuclides particles formed on the surface of the particles due to decay of ²²²Rn.

Key words: fly ash, glass microspheres, mullite, quartz, radiology.

О.І. Наконечна, Н.М. Білявина, М.М. Дашевський, К.О. Іваненко, С.Л. Рево
**Нові карбіди Ti_2CuC_x та $Ti_3Cu_2C_x$, отримані спіканням
продуктів механохімічного синтезу шихти Ti-Cu з добавками
вуглецевих нанотрубок**

Науково-дослідна лабораторія «Фізики металів та кераміки» Київського національного університету імені Тараса Шевченка, вул. Володимирська, 64/13, м. Київ, Україна, 01601, s_revo@i.ua

Механохімічною активацією у високоенергетичному планетарному кульовому млині з порошків титану та міді (розмір частинок ~ 90 нм, чистота не нижче 99,6 мас.%) синтезовано системи Ti:Cu із співвідношенням компонент 2:1 та 3:1. Результатом додавання до шихти 1 об. % багатшарових вуглецевих нанотрубок (БВНТ, середній діаметр 10 – 20 нм) є вперше синтезовані нанорозмірні карбіди Ti_2CuC_x та $Ti_3Cu_2C_x$ (із вмістом 0,5 та 4,2 ат. % вуглецю та 30,8 та 37,5 ат. % міді, відповідно). Дослідження характеру взаємодії після обробки компонентів шихти в млині проведено з використанням комплексу рентгенівських методик, а саме, повнопрофільного аналізу первинної обробки дифрактограм, отриманих на апараті ДРОН-3М; якісного і кількісного фазового аналізів для визначення фазового складу продуктів синтезу; рентгеноструктурного аналізу для перевірки і уточнення структурних моделей; методики Вільямсона-Холла для визначення розмірів зерен синтезованих карбідів. Показано, що модель структури карбіду $Ti_3Cu_2C_x$ можна розглядати як новий, описаний вперше структурний тип, вона є дефектною як по титану так і по міді, і містить певну кількість вуглецю (4,2 ат. %), який занурюється в тетраедричні пори металічної ґратки. Визначено, що мікротвердість компактованих зразків із 20,1 та 27,3 ат. % Cu є неоднорідною за значеннями величини, які змінюються в основному в межах (6,9 – 7,1) ГПа, тобто, середня величина мікротвердості синтезованих матеріалів у 7 разів перевищує величину мікротвердості чистого титану.

Ключові слова: багатшарова вуглецева нанотрубка, нанокмпозиційний матеріал, рентгенівська дифракція, мікротвердість

Стаття постуила до редакції 05.06.2018; прийнята до друку 15.06.2018.

Вступ

Завдяки унікальним механічним властивостям сплави системі Ti-Cu поряд зі сплавами систем Ti-Au та Ti-Ag знайшли своє застосування як матеріали для протезування в стоматології. Так, виготовлені за методом аргоно-дугової плавки сплави із вмістом до 20 ваг. % міді за даними авторів [1-3] мали високу щільність, а також пластичність та міцність значно вищі ніж у литого комерційно чистого титану (CP Ti). Більше того, добавка міді до титану покращує шліфувальні характеристики виготовленого матеріалу [4] та забезпечує його стабільні антибактеріальні властивості [5]. Автори роботи [3] вказують також на те, що еластичність сплавом Ti-Cu забезпечує наявність у них домішок інтерметалідів багатих на титан (Ti_3Cu , Ti_2Cu , тощо), тобто, науковий інтерес представляють і сплави із вмістом понад 20 ваг. % міді.

Відомо, що окрім стандартних методів (таких, наприклад, як дугова або індукційна плавка), які застосовуються у виробництві при високих температурах компактних матеріалів, для отримання титан-мідних порошків було реалізовано такий ефективний метод порошкової металургії як синтез в високоенергетичному кульовому млині. Так, методом механічного легування порошків титану та міді автори [6] здійснили синтез низки композицій $Ti_{1-x}Cu_x$ ($0,10 < x \leq 0,87$), в результаті чого в широкому інтервалі концентрацій було одержано аморфні порошки із характеристиками аналогічними тим, що мають швидкозагартовані аморфні сплави того ж складу. Саме цей ефективний та низько енерговитратний метод порошкової металургії [7] був обраний нами для синтезу серії порошкових матеріалів системи Ti-Cu із вмістом 20 - 30 ат. % Cu. При цьому, для запобігання посиленої аморфізації порошків цієї системи в процесі їх виготовлення до

Таблиця 1

Фазовий склад продуктів, отриманих механічним легуванням (МЛ) сумішей Ti-Cu й Ti-Cu-ВНТ в планетарному кульовому млині з наступним їх спіканні

Склад шихти, ат.%			Спосіб отримання зразка	Фазовий склад	Періоди ґратки, нм		
Ti	Cu	ВНТ ¹⁾			Титан		Мідь
					<i>a</i>	<i>c</i>	<i>a</i>
Композиція Ti:Cu 3:1 (мас. %)							
79,9	20,1	-	Суміш порошків, МЛ у млині упродовж 60 хв	α -Ti (68) ²⁾ + Cu (11)+Ti ₃ Cu (21)	0,2963(3)	0,4685(4)	0,3623(3)
79,9	20,1	+	Суміш порошків, МЛ у млині упродовж 60 хв	α -Ti (46) + Cu (19)+Ti ₃ Cu (35)	0,2950(4)	0,4686(4)	0,3630(4)
79,9	20,1	+	Холодне пресування та спікання при 980 °С	Ti ₂ CuC _x (78) + α -Ti (22)	0,2973(1)	0,4768(6)	-
Композиція Ti:Cu 2:1 (мас. %)							
72,7	27,3	-	Суміш порошків, МЛ у млині упродовж 60 хв	α -Ti (66) + Cu (19) + Ti ₃ Cu (15)	0,2944(9)	0,4708(7)	0,3623(9)
72,7	27,3	+	Суміш порошків, МЛ у млині упродовж 60 хв	Ti ₃ Cu (100)	-	-	-
72,7	27,3	+	Спікання при 980 °С	Ti ₂ CuC _x (53) + Ti ₃ Cu ₂ C _x (40) + Ti ₃ Cu (7)	-	-	-
72,7	27,3	+	Холодне пресування та спікання при 980 °С	Ti ₂ CuC _x (58) + Ti ₃ Cu ₂ C _x (42)	-	-	-

¹⁾ Шихта із добавкою 1 об. % ВНТ маркована як “+”.

²⁾ В дужках наведено вміст фази (ваг.%) за даними кількісного фазового аналізу.

складу кожної шихти було додано 1 об. % багатoshарових вуглецевих нанотрубок (БВНТ), позитивний вплив яких на характеристики металевих матеріалів було показано нами раніше в роботах [8-11].

I. Методика експериментального дослідження

З порошоків титану марки ПТЕМ-1, міді марки ПМ1 і багатoshарових вуглецевих нанотрубок (ТУ У 24.1-03291669-009:2009. № 02568182/095617 від 01.09.2009.) було підготовлено шихту двох складів із співвідношенням (мас. %) $Ti:Cu$ як 2:1 та 3:1, що відповідає 25 ваг. % або 20,1 ат. % Cu та 33,3 ваг. % або 27,3 ат. % Cu . Використані в роботі БВНТ були синтезовані в ТОВ "ТМ Спецмаш" (м. Київ, Україна) методом каталітичного хімічного осадження парів, і мали наступні параметри: середній діаметр (10-20) нм, площу питомої поверхні (200 - 400) m^2/g (визначали методом десорбції аргону), насипну густину від 20 до 40 g/dm^3 [12]. Підготовлену шихту закладали в стакани з діоксиду цирконію та при кімнатній температурі в атмосфері аргону піддавали обробці в планетарному кульовому млині з прискоренням близько 50 g, а тиск на частинки речовини досягав 5 ГПа.

Дослідження фазових перетворень, що відбуваються під час обробки вихідних сумішей у планетарному млині, проводили методом рентгенівської дифракції на дифрактометрі ДРОН-3М (випромінювання $CuK\alpha$) у дискретному режимі: інтервал зйомки $2\theta^\circ = 20^\circ - 100$, крок сканування $0,05^\circ$, експозиція в кожній точці становила 3 с. Для аналізу та інтерпретації отриманих даних застосовували оригінальний програмний комплекс

(подробиці на електронному ресурсі www.x-ray.univ.kiev.ua), який включає повний набір стандартних процедур Рітвельда.

Вимірювання мікротвердості здійснювали на спресованих при кімнатній температурі (навантаження ~ 150 МПа) та відпалених при температурі $980^\circ C$ упродовж 30 хв зразках на приладі РМТ-3 за методом Віккерса при навантаженні на індентор 50 г.

II. Результати експериментального дослідження

Для уточнення даних про характер взаємодії титану та міді в кульовому млині [6] на першому етапі даного дослідження було виготовлено та оброблено дві шихти для композиції $Ti-Cu$ із вмістом міді 25 ваг.% (20,1 ат. %) та 33,3 ваг.% (27,3 ат. %) (усі без ВНТ). Згідно з результатами рентгенівського фазового аналізу відібрані після 60 хв обробки у млині проби цих складів містять в основному вихідні метали (титан і мідь) з невеликою домішкою інтерметаліду Ti_3Cu (таблиця 1). Періоди ґраток усіх цих фаз близькі до тих, що притаманні вихідним металам, а саме, $a = 0,4156$ нм і $c = 0,3594$ нм для Ti_3Cu , $a = 0,2950$ нм і $c = 0,4686$ нм для титану та $a = 0,3620$ нм для міді. При цьому, усі відбиття зазначених сполук на дифрактограмах сильно уширені, що свідчить про дрібнокристалічність отриманих продуктів синтезу. Більше того, подальша (довша, ніж упродовж 60 хв) обробка цих порошоків призвела до налипання синтезованого матеріалу на робочі поверхні стаканів та кульок млину, а сам матеріал виявився рентгеноаморфним, що підтверджує дані авторів [6] про схильність сплавів титан-мідь до аморфізації.

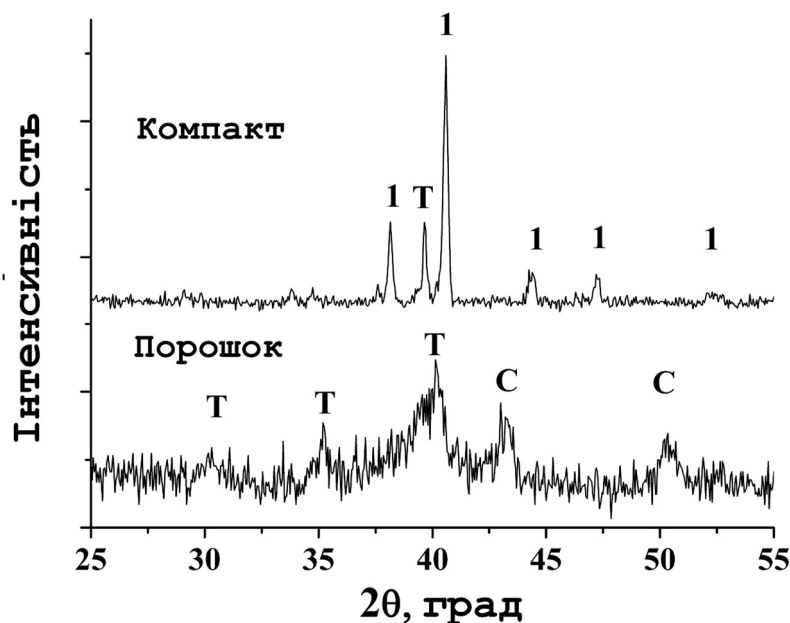


Рис. 1. Дифрактограми продуктів, отриманих механічним легуванням суміші (мас. %) $Ti:Cu$ 3:1 із 1 об. % ВНТ (порошок) з наступним спіканням цієї шихти при $980^\circ C$ (компакт): Т-титан, С-мідь, 1- Ti_2CuC_x .

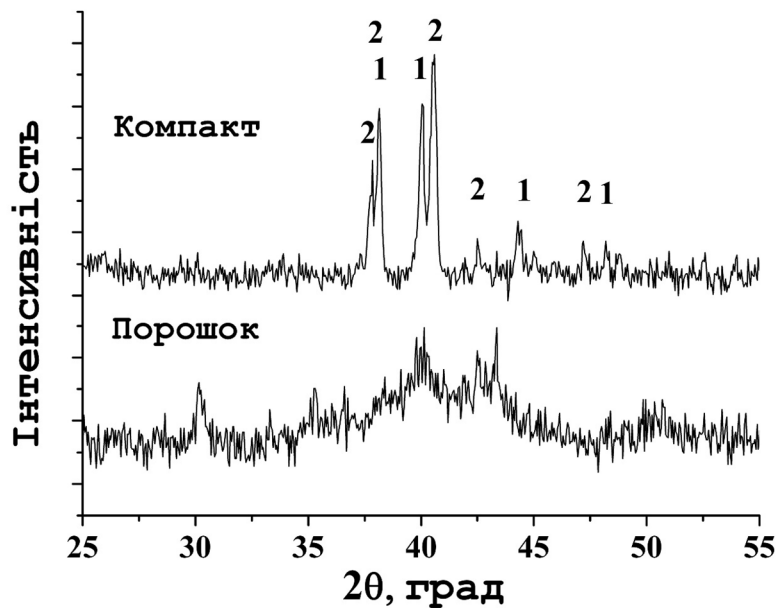


Рис. 2. Дифрактограми продуктів, отриманих механічним легуванням суміші (мас. %) Ti:Cu 2:1 із 1 об. % ВНТ (порошок) з наступним спіканням цієї шихти при 980 °С (компакт): 1- Ti_2CuC_x , 2- $Ti_3Cu_2C_x$.

Подальші рентгенівські дослідження продуктів механохімічної взаємодії компонент Ti та Cu двох зазначених вище композицій було виконано для шихти із вмістом 1 об. % ВНТ. За даними фазового аналізу (таблиця 1) оброблена в млині упродовж 60 хв шихта із 20,1 ат. % Cu окрім Ti_3Cu містить значну кількість вихідних металів (рис. 1), натомість оброблена шихта із 27,3 ат. % Cu є однофазним продуктом (рис. 2.). Крім того, співставлення результатів фазового аналізу продуктів синтезу для сумішей без та із добавками ВНТ (таблиця 1) вказує, що вуглецеві нанотрубки сприяють взаємодії титану із міддю, яка призводить до утворення інтерметаліду Ti_3Cu . Оскільки рентгенівські відбиття цієї сполуки суттєво розширені (рис. 1, 2.), то з використанням графічного методу Вільямсона-Холла було оцінено середній розмір її зерен. В результаті отримано, що інтерметалід Ti_3Cu , який утворюється в кінцевих продуктах механохімічного синтезу дослідженої шихти, є нанорозмірною фазою, величина зерна якої складає ~ 7 нм.

Отримані порошкові продукти механохімічного синтезу двох складів (25 та 33,3 ваг. % міді із 1 об. % ВНТ) компактували двома способами, а саме, спіканням порошку при 980 °С без та із попереднім холодним пресуванням при кімнатній температурі. В результаті рентгенівських досліджень було встановлено, що фазовий склад компактованих таким способом зразків кардинально відрізняється від аналогічного складу порошкових продуктів синтезу.

Так, температурна обробка витриманого протягом 60 хв в кульовому планетарному млині порошку із 25 ваг. % (20,1 ат. %) міді (в таблиці 1 спечений при 980 °С компакт) веде до того, що окрім залишків вихідного титану в зразку існує фаза, дифракційний спектр якої добре індексується в кубічній гранецентрованій ґратці із $a = 1,1514(3)$ нм (позначена як карбід Ti_2CuC_x). Значення періоду

ґратки та характерне розташування дифракційних піків на дифрактограмі цього зразка (рис. 1) дають підстави припускати, що дана фаза кристалізується в структурному типі Ti_2Ni із зануреними до неї атомами вуглецю. Це припущення є цілком природним і тому, що саме в цьому структурному типі кристалізується один з відомих інтерметалідів титану Ti_2Cu . Саме тому уточнення кристалічної структури зазначеного карбиду Ti_2CuC_x було проведено в моделі відомого типу Ti_2Ni із прорахунком декількох варіантів розташування атомів вуглецю, занурених до неї. Один із запропонованих варіантів, який привів до найкращої відповідності між експериментальними та розрахованими значеннями інтенсивностей відбиттів, наведено у таблиці 2. Цей варіант розміщення атомів в кристалічній структурі карбиду Ti_2CuC_x показує, що структура є дещо дефектною за міддю (розрахований склад 30,8 ат. % міді, а не 33,3 ат. %) і містить незначну кількість занурених до неї атомів вуглецю (лише 0,5 ат. %). Тобто, кристалічна структура цього карбиду мало відрізняється від кристалічної структури інтерметаліду Ti_2Cu , котра є її зародком.

Натомість нанорозмірний інтерметалід Ti_3Cu (порошок із 27,3 ат. % Cu) під дією високої температури перетворюється у суміш описаного вище кубічного карбиду Ti_2CuC_x та фази $Ti_3Cu_2C_x$, дифракційний спектр якої добре індексується в тетрагональній ґратці із $a = 1,1985(2)$ нм, $c = 0,3044(1)$ нм (рис. 2). На жаль, серед придатних до ідентифікування фаз-аналогів для цієї фази було виявлено лише нітрид Ti_3CuN із невідомою кристалічною структурою, але близькими значеннями тетрагональної кристалічної ґратки. Прорахунок декількох запропонованих нами варіантів розміщення атомів за правильними системами точок просторової групи $P4/mbm$ (саме ця просторова група була ідентифікована для нітриду

Таблиця 2

Кристалографічні дані потрійних карбідів, що утворюються спіканням продуктів механохімічного синтезу шихти Ti-Cu-BHT

Ti_2CuC_x					
Атом	Позиція	Заповнення	X	Y	Z
Ti(1)	48f	1,00(1)	0,449(1)	0,125	0,125
Ti(2)	16c	1,00(1)	0	0	0
Cu(1)	32d	0,82(1)	0,209(1)	0,209(1)	0,209(1)
Cu(2)	16e	0,16(1)	0,5	0,5	0,5
C(1)	8a	0,06(1)	0,125	0,125	0,125
Просторова група			Fd3m, N 227		
Періоди ґратки, a, нм			1,1516(3)		
Незалежні відбиття			34		
Температурна поправка, нм ²			$B = 2,89(1) \cdot 10^{-2}$		
Розрахований склад сполуки, ат. %			68,6 Ti; 30,8 Cu; 0,6 C		
Фактор розбіжності			$R_w = 0,078$		
$Ti_3Cu_2C_x$					
Атом	Позиція	Заповнення	X	Y	Z
Ti(1)	2a	1,00(1)	0	0	0
Ti(2)	8j	0,64(2)	0,128(1)	0,182(1)	0,5
Ti(3)	8j	0,76(2)	0,423(1)	0,228(1)	0
Ti(4)	4g	1,00(1)	0,301(2)	0,199(2)	0
Ti(5)	4h	0,24(1)	0,250(1)	0,250(2)	0,5
Cu(1)	4h	1,00(1)	0,401(1)	0,099(1)	0,5
Cu(2)	4g	0,64(1)	0,099(1)	0,401(1)	0
Cu(3)	8j	0,64(1)	0,995(1)	0,206(1)	0,5
C(1)	4i	0,33(1)	0	0,5	0,25
Просторова група			P4/mbm, N 127		
Періоди ґратки, a, c, нм			1,1986(7); 0,3042(2)		
Незалежні відбиття			80		
Температурна поправка, нм ²			$B = 3,89(1) \cdot 10^{-2}$		
Розрахований склад сполуки, ат. %			58,3 Ti; 37,5 Cu; 4,2 C		
Фактор розбіжності			$R_w = 0,076$		

Ti_3CuN привів до цілком коректної моделі структури карбіду $Ti_3Cu_2C_x$, (таблиця 2, рис. 3), яку можна розглядати як новий, описаний вперше структурний тип неорганічних сполук. Згідно з даними про розрахований склад сполуки, вона є дефектною як по титану так і по міді, і містить певну кількість вуглецю (4,2 ат. %), який занурюється в тетраедричні пори металічної ґратки (рис. 3).

Отже, в результаті термічної обробки (980 °C) продуктів механохімічного синтезу шихти із 20 - 27 ат. % міді утворюються потрійні карбіди Ti_2CuC_x та $Ti_3Cu_2C_x$, кристалічна структура одного з яких визначена вперше та віднесена до нового, невідомого раніше структурного типу (таблиця 2, рис. 3).

Дослідження мікротвердості компактованих зразків із 20,1 та 27,3 ат.% Cu вказують на те, що вони є неоднорідними за значеннями отриманої величини, але при цьому мікротвердість цих компактів змінюється в основному в межах (6,9 - 7,1) ГПа. Тобто, незалежно від фазового складу (вмісту карбідів Ti_2CuC_x та $Ti_3Cu_2C_x$, а також супутніх ім фаз) середня мікротвердість синтезованих матеріалів є значно вищою за мікротвердість чистого титану (0,97 ГПа [13]) і тим паче міді (0,37 ГПа [13]). При цьому, добавки незначної кількості БВНТ до сплавів із вмістом 20 - 27 ат. % міді суттєво впливають на фазовий склад як

безпосередньо продуктів механохімічного синтезу Ti-Cu-БВНТ композицій, так і на фазовий склад спечених з них при високій температурі зразків, що в свою чергу веде до того, що мікротвердість цих зразків суттєво перевищує значення, які за даними авторів [2] притаманні значенням сплавів Ti-Cu та титану марки CP (1,4 - 2,7 ГПа).

На завершення можна констатувати, що використання на першому технологічному етапі методу механохімічного синтезу сумішей Ti-Cu-БВНТ дозволяє в ході виконання даної роботи вперше синтезувати нові потрійні карбіди Ti_2CuC_x та $Ti_3Cu_2C_x$ (із вмістом 0,5 та 4,2 ат. % вуглецю, відповідно), для яких методом рентгеноструктурного аналізу визначена кристалічна структура. Оскільки склад зашихтованих сумішей (20,1 та може 27,3 ат.% міді), як виявилось, відрізняється від тих, що притаманні складам зазначених карбідів (30,8 та 37,5 ат. % міді для Ti_2CuC_x та $Ti_3Cu_2C_x$, відповідно), подальшу роботу планується проводити на стехіометричних для даних сполук сумішах. Тоді, в разі синтезу однофазних карбідних сполук Ti_2CuC_x та $Ti_3Cu_2C_x$ доцільним буде вивчення мікротвердості та деяких інших механічних характеристик (таких як пластичність, міцність, еластичність) з метою визначення областей застосування даних матеріалів.

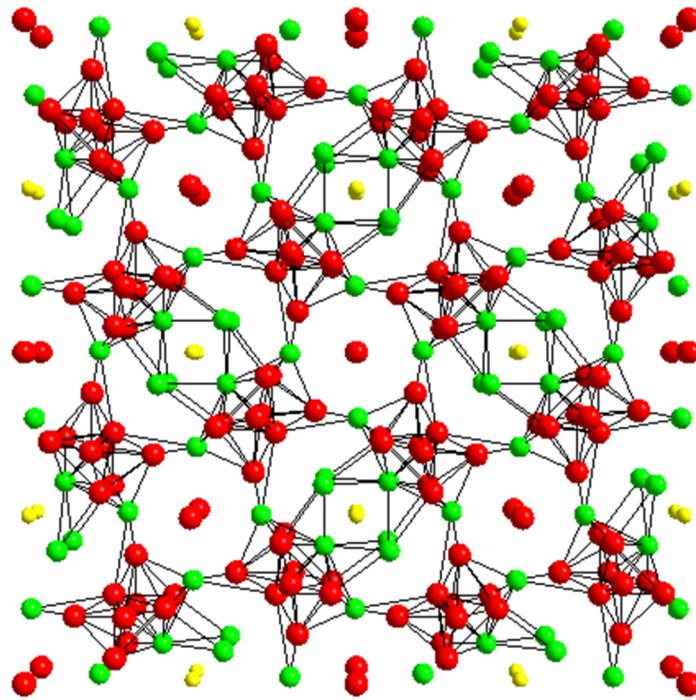


Рис. 3. Проекція структури карбіду 2- $Ti_3Cu_2C_x$ на площину XY: кружки чорного кольору - атоми титану, сірого – атоми міді, світлого – атоми вуглецю.

вищі порівняно з мікротвердістю титану.

Висновки

Під час виконання роботи вперше були синтезовані нові потрійні карбіди Ti_2CuC_x та $Ti_3Cu_2C_x$ (із вмістом 0,5 та 4,2 ат. % вуглецю та 30,8 та 37,5 ат. % міді, відповідно), для яких методом рентгеноструктурного аналізу була визначена кристалічна структура, і проведені вимірювання мікротвердості (за Віккерсом), які виявилися у 7 разів

Наконечна О.І. – кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник;
Білявина Н.М. - кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник;
Дашевський М.М. – провідний інженер-електронік;
Іваненко К.О. - кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник;
Рево С.Л. - професор, доктор фізико-математичних наук, завідувач НДЛ «Фізики металів та кераміки».

- [1] M. Takahashi, M. Kikuchi, Y. Takada, O. Okuno, Dental materials journal 21(3), 270 (2002).
- [2] M. Kikuchi, Y. Takada, S. Kiyosue, M. Yoda, M. Woldu, Zh. Cai, O. Okuno, T. Okabe, Dental materials 19(3), 174 (2003).
- [3] M. Kikuchi, M. Takahashi, O. Okuno, Dental Materials 22(7), 641 (2006).
- [4] M. Kikuchi, M. Takahashi, T. Okabe, O. Okuno, Dental materials journal 22(2), 191 (2003).
- [5] J. Liu, X. Zhang, H. Wang, F. Li, M. Li, K. Yang, E. Zhang, Biomedical Materials 9(2), 025013 (2014).
- [6] C. Politis, W. L. Johnson, Journal of applied physics 60(3), 1147 (1986).
- [7] C. Suryanarayana, Progress in Materials Science 46, 1-184 (2001).
- [8] O. Boshko, O. Nakonechna, M. Dashevskiy, K. Ivanenko, N. Belyavina, S. Revo, Adv. Powder Technol. 27(4), 1101 (2016).
- [9] O. Boshko, O. Nakonechna, N. Belyavina, M. Dashevskiy, S. Revo, Adv. Powder Technol. 28(3), 964 (2017).
- [10] O.I. Boshko, M.M. Dashevskiy, K.O. Ivanenko, S.L. Revo, Metallofiz. Noveishie Tekhnol. 37(7), 921 (2015).
- [11] S.L. Revo, M.M. Melnichenko, M.M. Dashevskiy, N.N. Belyavina, O.I. Nakonechna, K.O. Ivanenko, O.I. Boshko, T.G. Avramenko, Springer Proceedings in Physics 195, 799 (2017).
- [12] Yu.I. Sementsov, N.A. Gavrilyuk, G.P. Prikhod'ko, A.V. Melezhyk, M.L. Pyatkovsky, V.V. Yanchenko, S.L. Revo, E.A. Ivanenko, A.I. Senkevich, NATO Security through Science Series A: Chemistry and Biology, 757 (2007).
- [13] G.V. Samsonov, Handbook of the Physicochemical Properties of the Elements (Springer, Boston, MA. 1968).

Нові карбіди Ti_2CuC_x та $Ti_3Cu_2C_x$, отримані спіканням продуктів механохімічного синтезу...

O.I. Nakonechna, N.N. Belyavina, M.M. Dashevskiy, K.O. Ivanenko, S.L. Revo

Novel Ti_2CuC_x and $Ti_3Cu_2C_x$ Carbides Obtained by Sintering of Products of Mechanochemical Synthesis of Ti, Cu and Carbon Nanotubes

R&D Laboratory of Physics of Metal and Ceramics, Taras Shevchenko National University of Kyiv, 64/13, Volodymyrska Street, 01601, Kyiv, Ukraine, s_revo@i.ua

Mechanical alloying of the elemental powder mixture of titanium and copper (particle size of both powders is about 40 μm , purity is not less than 99.6% wt. %) was performed in a high energy planetary ball mill to obtain Ti:Cu (2:1 and 3:1) compositions. An addition of 1 vol. % of multiwalled carbon nanotubes (MWCNT, average diameter 10-20 nm) into Ti-Cu charge results in a formation of nanoscaled Ti_2CuC_x and $Ti_3Cu_2C_x$ carbides (containing 0.5 and 4.2 at.% of carbon and 30.8 and 37.5 at.% of copper, respectively). These carbides have synthesized for the first time. Nature of interaction of the charge components at processing in a ball mill has studied on test samples using a complex of X-ray techniques. These techniques include a full-profile analysis for the primary processing of diffractograms obtained with DRON-3M apparatus; qualitative and quantitative phase analysis for determining the phase composition of the products of synthesis; X-ray structural analysis to verify and refine the structural models; Williamson-Hall method for determining the grain sizes. The Vickers hardness of compacted (by sintering) samples with 20.1 and 27.3 at. % Cu varies substantially within (6.9-7.1) GPa. Thus, the average microhardness of synthesized materials is 7 times higher than that of pure titanium microhardness.

Key words: Multiwalled carbon nanotube, Nanocomposite material, X-ray diffraction, Hardness.

С.П. Новосядлий, В.І. Мандзюк, Н.Т. Гуменюк, І.З. Гук

Особливості формування НВЧ арсенід-галієвих субмікронних структур великих інтегральних схем

ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76018, Україна, e-mail: nasarhumenjuk@gmail.com

У роботі розглянуто особливості технологічних процесів формування субмікронних польових транзисторів Шотткі з використанням арсенід-галієвої технології, а саме технологію формування польових транзисторів Шотткі із самосуміщеним затвором на основі нітриду або силіциду вольфраму. Розроблено високоефективну технологію формування капсулюючих шарів нітридних плівок AlN та BN високочастотним магнетронним розпиленням відповідної мішені в азотній плазмі для реалізації МДН-транзисторів на GaAs.

Ключові слова: арсенід галію, польові транзистори Шотткі, нітрид вольфраму, силіцид вольфраму, монокремій.

Стаття постуила до редакції 20.02.2018; прийнята до друку 15.06.2018.

Вступ

На сьогодні польові транзистори Шотткі (ПТШ) є основними активними елементами GaAs мікросхем НВЧ діапазону. Головна мета їх розробки полягає у підвищенні швидкодії. Цифрові GaAs IC/VIC відносяться до класу надшвидкісних, а аналогові, як правило, призначені для роботи в НВЧ-діапазоні. При розробці ПТШ та мікросхем на їх основі використовуються наступні переваги GaAs порівняно з монокремнієм: більш високі значення рухливості електронів в слабких електричних полях та швидкості насичення в сильних полях, більша ширина забороненої зони, і як наслідок, значно більш високий питомий опір нелегованого арсеніду галію, що дозволяє формувати напівізолюючі (локальні і міжшарові) шари в структурах VIC. Проте, GaAs уступає монокремнію за рядом параметрів, які є важливими для формування мікросхем. Зокрема, висока густина поверхневих станів в МДН-структурах арсенід галію сьогодні не дозволяє на його основі формувати високоякісні МДН-транзистори та мікросхеми, низька рухливість дірок і малий час заряду носіїв утруднює розробку біполярних комплементарних транзисторів. У зв'язку з цим оптимальним активним елементом, який дозволяє реалізувати в структурах VIC/IC переваги GaAs, порівняно з монокремнієм, є саме польовий

транзистор із бар'єром метал-напівпровідник.

I. Особливості технології формування структури ПТШ

Одна із перших технологій формування структур арсенід-галієвих ПТШ подана на рис. 1.

Сам транзистор формується на підкладці 1 із негативного арсеніду галію, який має слабо вроджену провідність р-типу. Для її зниження при вирощуванні монокристалів GaAs методом Чохральського вводять в невеликих кількостях атоми хрому, який компенсує дію акцепторів. GaAs підкладки, виготовлені із такого монокристалічного злитку, мають підвищений статичний опір і їх називають напівізолюючими.

Тут біля поверхні підкладки 1 методом іонного легування формують сильнолеговані області 2 витоку і стоку n^+ -типу, і більш тонкий шар каналу 3 n -типу. Типова товщина шару 3 $d_0 = 0,1-0,2$ мкм, а концентрація донорів в каналі $N_{dk} = (1-2) \cdot 10^{17}$ см⁻³. У ролі легуючих домішок донорів зазвичай використовують іони кремнію (Si⁺), селену (Se⁺), сірки (S⁺). На поверхні підкладки над шаром 3 наносять металеві електроди 4 затвору, наприклад, у вигляді сплаву Ti-W. Металеві електроди 5, для яких використовують композицію золото-германій (AuGe-12), забезпечують контакти до витоку і стоку. На

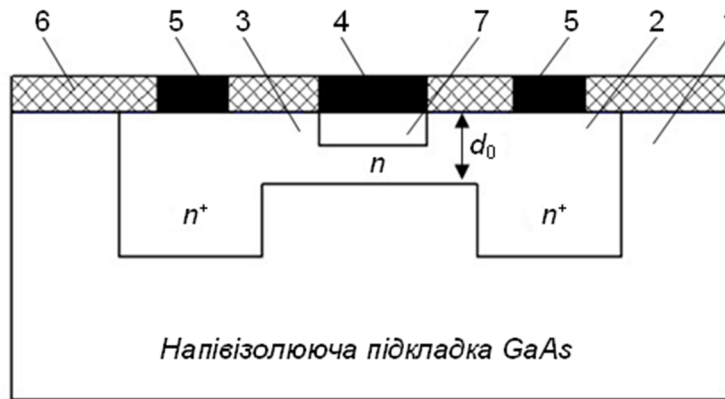


Рис. 1. Структура польового транзистора Шотткі.

поверхню підкладки, що не використовується, наносять шар діелектрика 6 (SiO_2). Металевий електрод затвору утворює із шаром 3 випрямляючий контакт (бар'єр Шотткі), типова рівноважна висота якого складає $\phi_{\delta} = 0,7-0,8$ В. Провідний канал між витоком і стоком розміщується в шарі 3 і обмежується зверху збідненою областю 7 бар'єру Шотткі, а знизу – підкладкою 1. Товщина провідного каналу є рівною товщині збідненої області 7. Типова відстань витік-стік $L = 1,3$ мкм, а довжина затвору – $0,5-1$ мкм. Принцип дії ПТШ полягає в наступному.

Між затвором і витоком подається керуюча напруга $U_{зв}$, а на стік – позитивна напруга $U_{се}$. При зміні керуючої напруги змінюється товщина збідненого шару 7 $L_{зб}(U_{зв})$, товщина провідного каналу $d_k(U_{зв}) = L_{зб}(U_{зв})$, його провідність та струм стоку. Якщо напруга на затворі рівна $U_{пор}$, то межа збідненого шару 7 вже досягає ізолюючої підкладки 1 (товщина каналу і струм стоку стають рівними нулю). Порогова напруга визначається з умови $L_{зб}(U_{пор}) = d_0$, тобто:

$$U_T = U_{пор} = j_{\delta} - \frac{q N_{dk} d_0^2}{2 e_0 e},$$

де ϕ_{δ} – рівноважна висота бар'єру Шотткі – контакту метал-напівпровідник, ϵ_0 – відносна діелектрична проникливість GaAs ($\epsilon_0 = 13,1$). Необхідна порогова напруга досягається вибором концентрації донорів в каналі та товщини шару 3. Наприклад, при $\phi_{\delta} = 0,8$ В, $N_{dk} = 10^{17}$ см $^{-3}$ і $d_0 = 0,2$ мкм, отримуємо $U_T = -2$ В. При малій товщині каналу d_0 початкова напруга може бути позитивною. Зокрема, при $d_0 = 0,1$ мкм з тією ж концентрацією донорів в шарі 3 $U_T = 0,08$ В. В арсенід-галієвих мікросхемах застосовують ПТШ, для яких порогова напруга $U_T = -2,5 \div +0,2$ В. Якщо $U_T < 0$, то при $U_{зв} = 0$ канал є провідним. Такий ПТШ називають нормально відкритим – він є аналогічний МДН-транзистору із вбудованим каналом. При $U_T > 0$ і $U_{зв} = 0$ канал перекривається шаром 7 і транзистор називають нормально закритим – він є аналогом МДН-транзистора з індукованим каналом. Як бачимо, змінюючи іонною імплантацією концентрацію донорної домішки в каналі ПТШ, можна формувати комплементарні ПТШ і будувати

на цій основі швидкісні цифрові ВІС, на порядок більш швидкодіючі, ніж на Si. Таким чином, змінюючи ретроградну багатозарядну імплантацію донорної домішки (Si^{++} , Se^{++} , S^{++}) каналу можна з великою точністю змінювати порогову напругу в межах від $-2,0$ до $+2,0$ В. У цьому й оригінальність арсенід-галієвої технології [1].

На рис. 2 представлені стік-затворні характеристики нормально відкритого (збагаченого) 1 і нормально закритого (збідненого) 2 ПТШ.

Для нормально відкритого ПТШ керуюча напруга затвору, при якій протікає струм стоку, може змінюватись від негативних напруг ($-2,5$ В) до позитивних ($+0,6$ В). Багатозарядною комбінованою імплантацією легких і важких іонів можна збільшувати цю напругу до $+2,0$ В. При великих позитивних напругах на затворі (більше $2,5$ В) в його колі з'являється струм, оскільки відкривається бар'єр метал-напівпровідник. Тому цей бар'єр теж доцільно збільшувати до величини $1-1,2$ В. Як наслідок, струм стоку є обмежений величиною $I_{с макс1}$, що відповідає напрузі на затворі $U_{зв макс}$. Для нормально закритих транзисторів напруга затвору, при якій протікає

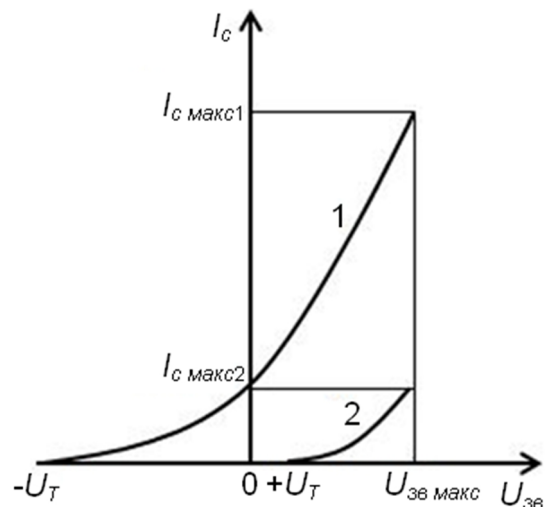


Рис. 2. Стік-затворні характеристики нормально відкритого (1) і нормально закритого (2) ПТШ.

Таблиця 1

Порівняльні електрофізичні параметри GaAs і Si

№	Назва параметра	GaAs	Моно-Si
1	Рухливість, $\text{см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ при концентрації донорів 10^{17} см^{-3}		
	- електронів	$4\cdot 5 \cdot 10^3$	$0,8\cdot 1 \cdot 10^3$
	- дірок	250-300	350-400
2	Швидкість насичення в сильному електричному полі, $\text{см}/\text{с}$	$2 \cdot 10^7$	$0,8 \cdot 10^7$
3	Максимальний питомий опір нелегованого матеріалу, $\text{Ом}\cdot\text{см}$	$10^7\text{-}10^9$	10^5
4	Час життя неосновних носіїв заряду, с	10^{-5}	10^{-3}
5	Густина поверхневих станів МДН структур, см^{-2}	$10^{12}\text{-}10^{13}$	$10^{10}\text{-}10^{11}$

струм стоку, є позитивною і може мінатися в межах 0-1,6 В. Тут максимальний струм стоку слід обмежувати значенням $I_{c \text{ макс}2}$. Тому для ПТШ з однаковими розмірами каналу (0,8-1,2 мкм) $I_{c \text{ макс}1} \gg I_{c \text{ макс}2}$.

Для GaAs найбільш перспективними є нормально закриті ПТШ. При формуванні таких транзисторів необхідно забезпечити як можна менший розкид напруг U_T . Зниження такого розкиду порогової напруги представляє сьогодні серйозну технологічну задачу для багатозарядної ретроградної іонної імплантації, оскільки ця напруга лінійно або квазілінійно залежить від концентрації донорів в каналі і квадратично від товщини шару.

У комплементарних мікросхемах використовують як нормально відкриті, так і нормально закриті ПТШ. Такі схеми мають мінімальну споживану потужність тільки в моменти переключення. Для їх формування на одному кристалі необхідно виконувати додаткові технологічні операції. Один із варіантів технології полягає в локальному травлюванні частини шару 3 n-типу. Тоді на більш товстому шарі n-типу отримують нормально відкриті, а на більш тонкому – нормально закриті ПТШ. Останні транзистори ще називають транзисторами із заглибленим затвором. У другому варіанті використовують 2 операції іонного легування (селективного) багатозарядними (легкими і важкими) іонами, за допомогою яких послідовно формують області n-типів для різних ПТШ.

Для транзисторів з довгим каналом ($L > 1 \text{ мкм}$) крутизна ПТШ описується виразом:

$$S = \frac{b m_n e_0 e_n (U_{зв} - U_T)}{L_0 d_0},$$

де b – ширина каналу, L_0 – ефективна довжина каналу. Завдяки більш високій рухливості електронів ($4\cdot 5 \cdot 10^3 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$) забезпечується значно більше, ніж в кремнієвих МДН-транзисторах, значення крутизни при тих же розмірах. На відміну від монокремнію, для арсеніду галію характерна менша критична напруженість електричного поля ($3 \cdot 10^3 \text{ В}/\text{см}$), при якій дрейфова швидкість досягає свого насичення. Тому в GaAs ПТШ ефект сильного поля проявляється при більшій довжині каналу і меншій нарузі на стоці, ніж в кремнієвих ПТШ. У табл. 1 наведені для порівняння основні електрофізичні параметри для GaAs і Si при $T = 300 \text{ К}$.

У транзисторах з коротким каналом ($L < 0,8 \text{ мкм}$) дрейфова швидкість досягає насичення, стік-затворна характеристика є близькою до лінійної, а крутизна слабо залежить від напруги на затворі і визначається виразом:

$$S = e_0 e_n d_{нас} / d_0.$$

Таким чином, більше значення крутизни GaAs ПТШ у порівнянні з кремнієвими МДН-транзисторами тих же розмірів обумовлене більшою швидкістю насичення $2 \cdot 10^7 \text{ см}/\text{с}$.

На відміну від кремнієвих МДН-транзисторів з індукованим каналом, в GaAs ПТШ дуже малі паразитні ємності затвор-витік та затвор-стік, оскільки затвор не перекриває область 2. Крім цього, існують також бар'єрні ємності стік-підкладка та витік-підкладка, оскільки підкладка є напівізольюючою – концентрація домішок мала, а товщина збідненої n^+ -області і переходів є великою. Велике значення має тільки ємність затвор-канал $C_{зв} = e_0 e_n b L_3 / L_{зб}$, що представляє собою бар'єрну ємність переходу контакту метал-напівпровідник. При нарузі $U_{зв} > U_T$ вона розраховується за вище приведеною формулою. Для зменшення цієї ємності необхідно зменшувати довжину каналу ($L < 0,6 \text{ мкм}$), що і збільшує швидкодію ПТШ [2].

Гранична частота крутизни визначається часом прольоту електронів через канал t_{np} при малій довжині каналу затвора $t_{np} = L_3 / u_{ef}$, відповідно $f_s = u_{ef} / 2p L_3$ і при $L_3 = 0,5 \text{ мкм}$ $f_s > 60 \text{ ГГц}$.

При роботі ПТШ в імпульсному режимі час його переключення визначається часом прольоту електронів через канал і часом перезарядження навантажувальної ємності. Чим більша крутизна, тим більший струм стоку при заданій нарузі на затворі і тим швидше перезаряджається ємність навантаження. Підвищення швидкодії GaAs цифрових мікросхем порівняно з кремнієвими обумовлено передусім збільшенням крутизни ПТШ, а також зменшенням часу прольоту електронів і паразитних ємностей транзисторів. Тому для збільшення крутизни ПТШ була розроблена технологія самосуміщення із затвором.

У табл. 2 подані типові електрофізичні параметри тестової структури ПТШ зі структурою, зображеною на рис. 1.

Таблиця 2

Електрофізичні параметри тестових структур ПТШ на GaAs

№	Назва електрофізичного параметра структури ПТШ	Значення параметра
1	Концентрація донорів у каналі, см^{-3}	$(1-3) \cdot 10^{17}$
2	Рухливість електронів в каналі, $\text{см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$	$(4-5) \cdot 10^3$
3	Товщина каналу, нм	50-200
4	Висота бар'єра Шотткі, В	0,7-0,85
5	Довжина затвору, мкм	0,5-1
6	Ширина затвору, мкм	3-15
7	Відстань витік-стік, мкм	1-3
8	Довжина каналу транзистора, мкм	10-12
9	Порогова напруга, В	
	- нормально відкритого транзистора	-(2,5-0,5)
	- нормально закритого транзистора	0-1,2
10	Крутизна на одиницю ширини каналу, мСм/мм	100-150
11	Питома ємність, пФ/мм	
	- затвор-витік	0,5-1,5
	- затвор-стік	0,1-0,2
	- стік-витік	0,05-0,1
12	Гранична частота, ГГц	60-90

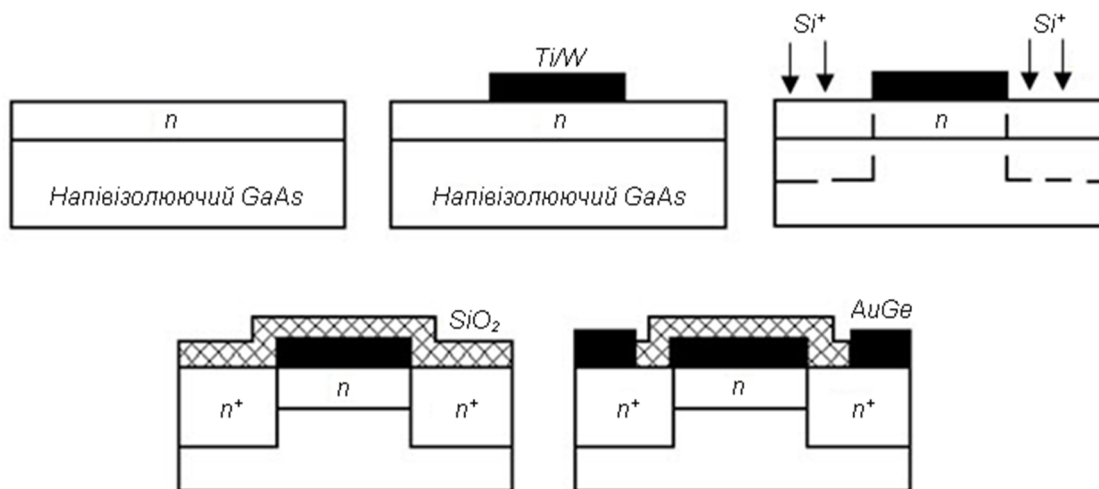


Рис. 3. Технологічний процес формування самосуміщених ПТШ на підкладках напівізолюючого GaAs.

Розглянемо структуру ПТШ із самосуміщенням затвором, основні технологічні процеси виготовлення якого показано на рис. 3.

Структуру ПТШ формують на напівізолюючій підкладці GaAs, де селективним іонним легуванням підкладки кремнієм (Si^{++}) через маску SiO_2 формують n -шар товщиною 0,08-0,1 мкм. У цьому шарі розміщують канал ПТШ, на поверхні якого формують затвор. Затвор транзистора представляє смугу силіциду вольфраму довжиною 0,8 мкм. Силіцид вольфраму вибраний як затвор, для того щоб витримати фотонну обробку при 700°C для зменшення опору.

При формуванні стік-витоківих областей n^+ -типу використовують селективне епітаксійне вирощування

за допомогою газохімічних реакцій із металоорганічних сполук або молекулярно-променевою епітаксією. Далше наносять шар діелектрика (SiO_2) і проводять фотонний відпал для активації і зменшення радіаційної дефектності, що приводить до суттєвого збільшення рухливості носіїв заряду. Плазмохімічним травленням відкривають вікна під контакти в діелектрику і формують контакти до стік-витоківих областей нанесенням металевому шару з сплаву AlGe-12, використовуючи іонне фрезерування [3].

Для ПТШ із самосуміщенням затвором при $L_g = 1,5$ мкм і $b = 1$ мм були отримані наступні електрофізичні параметри: $U_T = 0,6$ В, $R_u = 0,75$ Ом, $S/b = 87$ мСм/мм. У порівнянні з ПТШ, сформованим

без самосуміщення тих же розмірів, опір витоку зменшився в 5-8 разів, а крутизна зросла в 3-5 разів. У структурі із самосуміщеним затвором пробивна напруга на затворі визначається концентрацією домішок в n^+ -областях, бо вони примикають до затвору. При енергії іонів в 150 еВ і дозі $(1,7-2) \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$, максимальна концентрація донорів в n^+ -областях рівна $7 \cdot 10^{17} \div 1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, а пробивна напруга затвору – 6-10 В. Недоліком сформованої таким чином структури ПТШ із самосуміщеним затвором є дещо збільшені паразитні ємності затвор-витік і затвор-стік, які можна зменшити, використовуючи високороздільну літографію [4].

Висновки

1. Розроблено субмікронну самосуміщену технологію формування комплементарних ПТШ на GaAs для швидкісних структур ВІС.

2. Для реалізації МДН-технології на GaAs розроблено високоефективну технологію формування капсулюючих шарів нітридних плівок AlN та BN високочастотним магнетронним розпиленням відповідної мішені в азотній плазмі.

Для реалізації надійних гетеропереходів розроблена і досліджена технологія формування епітаксійних буферних шарів германію для вирівнювання постійних кристалічних ґраток напівпровідникових матеріалів GaAs і GaAsAl на моно-Si.

Новосядлий С.П. - доктор технічних наук, професор кафедри комп'ютерної інженерії та електроніки;

Мандзюк В.І. - кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри комп'ютерної інженерії та електроніки;

Гуменюк Н.Т. - магістр кафедри матеріалознавства і новітніх технологій;

Гук І.З. – магістр кафедри фізики і хімії твердого тіла.

- [1] С.П. Новосядлий, Т.Р. Сорохтей, Металофізика і новітні технології 2(4), 17 (2011).
- [2] С.П. Новосядлий, Фізико-технологічні основи субмікронної технології ВІС (Сімик, Івано-Франківськ, 2003).
- [3] С.П. Новосядлий, А.І. Терлецький, О.Б. Фрик, Східно-Європейський журнал передових технологій 3/7(45), 52 (2010).
- [4] С.П. Новосядлий, Суб-і наномікронна технологія структур ВІС. Монографія (Місто НВ, Івано-Франківськ, 2010).

S.P. Novosiadly, V.I. Mandzyuk, N.T. Humeniuk, I.Z. Huk

Peculiarities of Forming of Microwave Arsenide-Gallium Submicron Structures of Large-scale Integrated Circuit

Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, 57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine,
e-mail: nasarhumenjuk@gmail.com

The peculiarities of technological processes of formation of submicron Schottky field transistors using arsenide-gallium technology, i.e. the technology of Schottky field transistors formation with a self-aligned gate on the basis of nitride or silicide of tungsten, are considered in the paper. A highly effective technology for the formation of capsular layers of AlN and BN nitride films by high-frequency magnetron sputtering of the proper target in nitric plasma for the realization of GaAs-based MOS-transistors is developed.

Keywords: gallium arsenide, Schottky field transistors, tungsten nitride, tungsten silicide, monocrystalline silicon.

А.З. Концур¹, Л.В. Сиса¹, Л.П. Шевчук²

Використання мікрохвиль для активації бентоніту у процесах сорбції іонів нікелю з концентрованих водних розчинів

¹Львівський державний університет безпеки життєдіяльності (ЛДУ БЖД), 79007, м. Львів, вул. Клепарівська, 35; e-mail: teacher_leon@ukr.net

²Львівський національний медичний університет ім. Данила Галицького, 79010, м. Львів, вул. Пекарська, 69; e-mail: L_shevchuk@ukr.net

Вивчено фізико-хімічні параметри процесу сорбційного очищення води від сполук Нікелю глинистим сорбентом у статичних умовах. Проаналізовано ізотерму абсорбції іонів цього металу з концентрованих водних розчинів на зразках бентоніту з використанням надвисокочастотного опромінення (мікрохвиль). Найбільш коректно вона описується лінійним рівнянням Ленгмюра. Показано, що опромінення цього сорбенту мікрохвилями у процесі сорбування іонів Нікелю майже у 2 рази збільшує значення граничної сорбційної ємності за цим металом (у порівнянні з методом «стимуляції» - попередньої промивки бентоніту чистою водою під дією мікрохвиль). Результати вивчення відпрацьованого бентоніту методами скануючої електронної мікроскопії, енергодисперсійного та рентгенофазового аналізу вказують на те, що згаданий метал під дією мікрохвиль осаджується на поверхні бентоніту не тільки у вигляді адсорбованого моношару іонів, але й у формі окремої кристалічної фази – силікату Нікелю. Спостерігаються зміни кислотності середовища в процесі сорбційної очистки під дією мікрохвиль: від $\text{pH} \approx 5,7 \dots 6,5$ (перед опроміненням) до $\text{pH} \approx 6,7 \dots 7,1$ (після опромінення). Підтверджено припущення про те, що під дією мікрохвиль у водному середовищі відбувається часткове руйнування силікатного каркасу глинистих сорбентів з вивільненням силікат-іонів SiO_3^{2-} . Ці іони зазнають гідролізу, внаслідок чого pH розчину зростає. Також, не виключений прямий розрив зв'язків $\text{Si}-\text{O}$ в приповерхневих угрупованнях $\equiv\text{Si}-\text{OH}$, що призводить до збільшення кількості «вільних» гідроксильних груп.

Ключові слова: стічні води, Нікель, очистка, сорбент, бентоніт, активація, мікрохвилі.

Стаття поступила до редакції 18.05.2018; прийнята до друку 15.06.2018.

Вступ

Проблема очистки стічних та природних вод була і залишається актуальною. У цьому плані сорбція є одним з головних методів очистки води від забруднювачів. Важливою проблемою такого методу вважається пошук дешевих, але високопродуктивних сорбентів.

Значні затрати енергії та реактивів на попередню очистку, активацію та регенерацію синтетичних сорбентів підвищують вартість водоочистки. З огляду на це використання глинистих природних матеріалів з високими сорбційними характеристиками є перспективним науково-практичним напрямком [1].

Серед інших природних сорбентів бентонітові глини використовуються у процесах сорбційної очистки досить давно – як у промислових, так і в побутових цілях [2].

Загальними фізико-хімічними характеристиками бентонітових глин є велика питома поверхня та висока дисперсність, наслідком яких є хороші показники адсорбції. Загальна формула цих мінералів може бути представлена як $[\text{x}(\text{Al}_2\text{O}_3) * \text{y}(\text{SiO}_2)] * \text{z}(\text{OH}) * \text{m}(\text{H}_2\text{O}) * \text{n}(\text{MeO}_k)$, де MeO_k – оксиди металів (заліза, лужних і лужноземельних металів та ін.) За хімічною природою та фазовим складом бентоніти є композиціями алюмосилікатних мінералів: монтморилоніту, хлориту, гідрослюди тощо.

З метою підсилення цінних властивостей бентоніти піддають активації або модифікації, для чого використовують різноманітні фізичні та хімічні процедури. Як правило, це прожарювання, хімічна активація содою, кислотами, органічними реагентами тощо [3].

В останні десятиліття перспективним напрямком підвищення ефективності процесу сорбційної очистки води є використання надвисокочастотного

електромагнітного випромінювання (НВЧ ЕМВ, або «мікрохвиль») [4, 5]. Проте, вплив НВЧ ЕМВ на сорбційні властивості саме глинистих матеріалів вивчався дуже мало.

Серед важких металів, забруднювачів стічних вод, Нікель займає особливе місце. Він бере участь в процесі кровотворення і входить до складу червоних клітин крові (еритроцитів). Крім цього, важлива його роль в окисно-відновних процесах організму.

У той же час, Нікель є небезпечною складовою природних вод. У річкових незабруднених і слабо забруднених водах концентрація Нікелю коливається зазвичай від 0,8 до 10 мкг/дм³; в забруднених вона становить кілька десятків мікрограмів в 1 дм³.

Багато науково-технічних розробок спеціалістів та дослідників у галузі водоочистки зосереджені зараз на пошуку та вдосконаленні найбільш ефективних методів очистки вод від надлишку іонів важких металів, в т.ч. Нікелю.

Представлена робота є продовженням серії попередніх досліджень авторів, де вивчалась зміна сорбційних параметрів бентоніту під впливом НВЧ ЕМВ [6 - 8]. Серед інших забруднювачів води, об'єктом дослідження виступали і сполуки Нікелю. Зокрема, у попередній серії робіт автори досліджували вплив мікрохвиль на сорбцію іонів Нікелю бентонітом з розбавлених водних розчинів [9].

Метою даної роботи було продовження вивчення параметрів сорбції іонів Нікелю з водних систем на бентоніті з використанням НВЧ ЕМВ, але тепер з більш концентрованих розчинів та за зміненою методикою.

I. Методика виконання досліджень

У теперішній серії дослідів використано модельні розчини солей Нікелю, близьких за величиною до складу реальних стічних вод промислових підприємств металургійного напрямку. Крім того, змінено процедуру обробки сорбенту мікрохвилями, а сам сорбент досліджувався методами рентгенофазового аналізу (РФА), скануючої електронної мікроскопії (СЕМ) та енергодисперсійного аналізу (ЕДА) до та після контакту з розчинами.

Для виготовлення модельного розчину солі Ni²⁺ («моделі») було використано Нікель (II) хлорид шестиводний, висушений при 90 °С протягом 2 год. З цього модельного розчину покроковим розбавленням його у 1,3 рази отримано серію робочих розчинів в інтервалі концентрацій іонів Ni²⁺ від 720 до 140 мкг/дм³. Такий розкид концентрацій підібрано для того, щоб його нижні значення частково перекривались з вищими значеннями концентрацій робочих розчинів у попередній серії досліджень [9]. Це дозволило співставити отримані зараз результати із передньою серією і вивести певні закономірності.

Основні сорбційні параметри бентоніту (максимальну сорбційну ємність та константу сорбційної рівноваги), як і в попередній серії, вивчали у статичних умовах. Дослідженню піддавали

як нативний зразок (без опромінення НВЧ ЕМВ), так і активований за новою, модифікованою методикою: робочий розчин опромінювали мікрохвилями безпосередньо під час процесу сорбції.

Зокрема, зразки серії «Нат» вивчались наступним чином: наважки нативного («комерційного») бентоніту масою 1,0 г поміщали у скляні колби місткістю 250 мл та заливали 100 мл робочих розчинів Нікель (II) хлориду. Після кількох перемішувань (з інтервалом бл. 1 год.) та відстоювання отриманих суспензій (бл. 12 год.) очищені робочі розчини обережно зливали, а їх залишки знімали з сорбента за допомогою вакуумної помпи. Розчини фільтрували та додавали до них невеликі кількості нітратної кислоти до отримання рН ~ 2 для стабілізації іонів Ni²⁺. Приготування та сорбційне очищення робочих сумішей проводили при кімнатній температурі, а відпрацьований бентоніт після зливання розчинів поміщали разом з колбою у сушильну шафу при 90 °С.

У серії зразків «DIR» («пряме опромінення», *Direct Irradiation*) нативний сорбент не промивали водою, як у попередній роботі [9], а одразу заливали робочим розчином Нікель (II) хлориду. Колбу струшували і разом з суспензією поміщали у мікрохвильову установку. У ній відбувалось «пряме опромінення» робочої суспензії протягом 300 сек (з перервами на перемішування). Після охолодження, як і в серії «Нат», робочі розчини обережно зливали, залишки знімали з сорбента за допомогою вакуумної помпи, фільтрували та додавали кислоту. Відпрацьований бентоніт поміщали разом з колбою у сушильну шафу при 90 °С.

Приготування та сорбційну очистку робочих розчинів серії «Нат» проводили при кімнатній температурі. У той же час, сорбційне очищення розчинів серії «DIR» відбувалось при більш високих температурах внаслідок нагрівання розчину мікрохвилями.

Детальне вивчення залежності сорбційних параметрів бентоніту від температури робочого розчину в умовах серії «DIR» здійснити складно, оскільки нагрів робочої суспензії мікрохвилями відбувається дуже швидко і нерівномірно. Зокрема, після 300 сек опромінення одні суспензії нагрівались до кипіння, а інші – до гарячого, але не киплячого стану.

Те ж саме стосується і вивчення залежності сорбційних параметрів бентоніту від кислотності середовища. Як вже згадувалось вище, робочі розчини отримували із модельних шляхом кратних розбавлень дистильованою водою. При цьому кислотність розчинів помітно змінювалась: від рН = 5,7 (концентрована «модель») до рН = 6,5 (розбавлений робочий розчин).

Детальному вивченню цих питань – залежностей сорбційних параметрів бентоніту «прямого опромінення» від потужності мікрохвиль, часу опромінення, частоти і способів перемішування суспензії, температури та кислотності середовища тощо – автори планують присвятити окрему серію досліджень.

Як і в попередніх роботах [6, 9], в якості джерела

НВЧ ЕМВ застосовували генератор авторського виготовлення, виконаний на магнетроні моделі М-10; діапазон випромінювання - 2,45 ГГц; вихідна потужність - 790 Вт.

Рівноважні концентрації іонів Ni^{2+} у модельних та робочих розчинах визначались атомно-абсорбційним методом на спектрометрі С-115.М-1 [10]. Для здійснення внутрішньо-лабораторного контролю окремі проби робочих розчинів вивчали на вміст іонів Нікелю за допомогою електрофотокolorиметра КФК-2 (реакція з диметилглюксимом, [11]).

Усі етапи підготовки сорбенту, виготовлення модельних і робочих розчинів, а також сам процес їх сорбційної очистки, проводились у НДЛ екобезпеки ЛДУ БЖД. Тут же здійснювались і фотометричні роботи. Атомно-абсорбційні дослідження розчинів до та після сорбції виконувались у лабораторії промислової токсикології Львівського медичного університету імені Данила Галицького.

Для побудови ізотерм адсорбції, їх графічної та аналітичної обробки, розрахунків сорбційних параметрів тощо використано класичні методики Ленгмюра (формули 1 і 2), Фрейндліха, Дубініна-Радушкевича та ін. [12]. Моделі, які найбільш точно описують кожну ізотерму, обрано за числовими значеннями критеріїв статистичної оцінки.

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} V \quad (1)$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_\infty K} + \frac{1}{q_\infty} C_e \quad (2),$$

де q_e – рівноважна сорбційна ємність, ммоль/г; q_∞ – гранична сорбційна ємність (моношару), ммоль/г; C_0 та C_e – концентрації іонів Нікелю до та після сорбції, ммоль/дм³; m – маса бентоніту, г; V – об'єм розчину, дм³; K – константа сорбційної рівноваги.

Дослідження мікроструктури зразків бентоніту були здійснені на базі растрового мікроскопу електронного мікроаналізатора РЕММА-102-02. Сканування поверхні зразків здійснювалось з допомогою електронного пучка діаметром кілька нанометрів і з енергією електронів 0,2 - 40 кВ. Діапазон зміни кратності збільшення становив 10 – 20000; роздільна здатність складала близько 5,0 нм.

Основними зображеннями, отриманими у результаті зйомки на електронному мікроскопі, були зображення у пружновідбитих (зворотньо-розсіяних; BSE) та вторинних (SE) електронах. Застосовано два різновиди BSE – топологічне (ТОРО) та композиційне (СОМРО). У ТОРО режимі спостерігали рельєф досліджуваної поверхні, у СОМРО - фазовий контраст, де кожна фаза зразка має яскравість свічення, пропорційну до її усередненого атомного номеру.

На цьому ж мікроскопі зразки бентоніту досліджували на елементний склад. Як відомо [13], за допомогою електронного пучка отримується спектр характеристичного випромінювання, лінії якого виявляють присутні хімічні елементи (якісний ЕДА). Порівняння інтенсивностей відповідних ліній для зразку і для еталону дозволяє проводити кількісний

ЕДА. Діапазон аналізованих елементів - від № 5 (бор) до № 92 (уран). Струми зонда при мікроаналізі складала 1- 2 нА, прискорююча напруга - 20кВ.

РФА зразків бентоніту, отриманих після сорбції Нікелю за обома варіантами, проводився методом порошку за значеннями кутів відбиття дифрактограми (2θ , град), міжплощинних відстаней (d , Å) та відносних інтенсивностей (I_{rel}) дифракційних піків (hkl), з використанням стандартних таблиць міжплощинних відстаней мінералів. За співвідношенням площ відповідних піків hkl до їх сумарної площі розраховано кількісний вміст основних фаз у зразку (% ат.) [14].

Зйомка дифрактограми проводилась на дифрактометрі ДРОН-3 (мідне відфільтроване випромінювання), у режимі $\theta/2\theta$ -сканування, зі швидкістю 1 град/хв.

II. Результати та обговорення

На рис. 1 наведено графік залежності адсорбції іонів Нікелю від їх рівноважної концентрації, отриманий у теперішній серії (темні маркери). Поруч (світлі маркери), зображено частину результатів попередньої серії робіт [9], де було використано більш розбавлені розчини та іншу процедуру активації сорбенту.

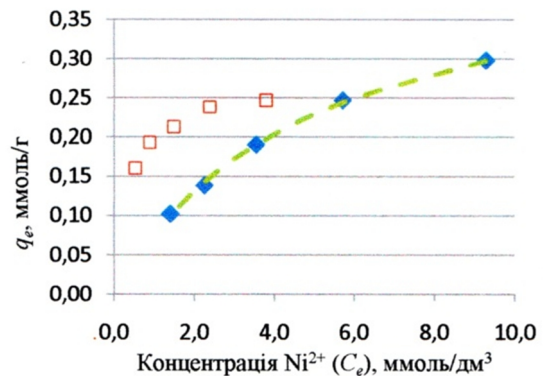


Рис. 1. Залежність адсорбції іонів Нікелю від їх рівноважної концентрації на «стимульованому» бентоніті [9] та після «прямого опромінення».

Порівнюючи ці два графіки, можна зауважити наступне. У минулій серії використано бентоніт, попередньо промитий чистою водою під дією НВЧ ЕМВ (т. зв. «стимульований»). У цьому випадку ізотерма адсорбції швидше виходить на насичення, однак значення максимальної сорбційної ємності такого сорбенту нижче, ніж у новій серії.

Для підтвердження цього факту було проведено розрахунки сорбційних параметрів бентоніту «прямого опромінення» за декількома відомими моделями [12]. Найбільш чітку залежність показала обробка отриманої зараз кривої адсорбції за класичним лінійним рівнянням Ленгмюра (формули 1 і 2; рис. 2).

Отримане з цих розрахунків значення граничної сорбційної ємності за Нікелем бентоніту «прямого опромінення» становить $q_e = 26,9$ мг/г (0,49 ммоль/г),

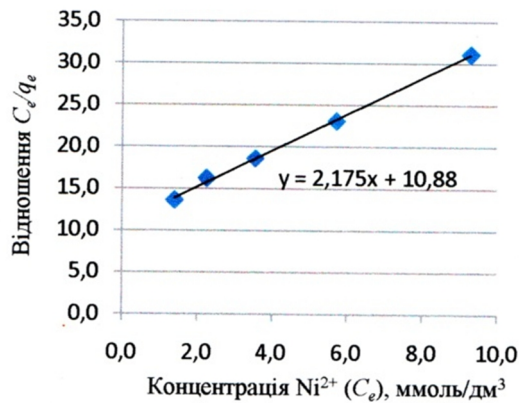
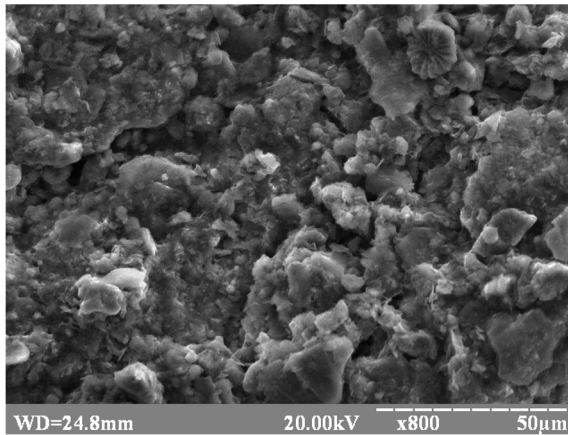
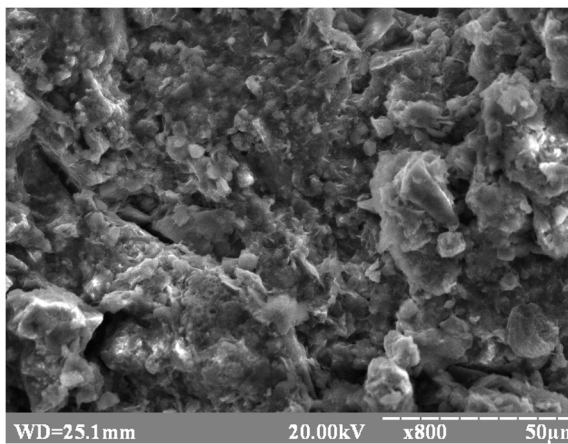


Рис. 2. Лінеаризація графіку адсорбції іонів Нікелю на бентоніті «прямого опромінення» за моделлю Ленгмюра.



а)



б)

Рис. 3. Мікрофотографії поверхні бентоніту: а – нативного; б – «прямого опромінення» у розчині солі Нікелю.

що є майже вдвічі більше, ніж у випадку «стимульованого» бентоніту [9].

Таку різницю можна було б пояснити збільшенням кількості та розмірів мікропор на поверхні бентоніту після опромінення його мікрохвилями у водному середовищі. Однак, такі ж

процедури було використано і в серії «стимульованого» бентоніту. Очевидно, ключову роль у зміні сорбційних параметрів цього матеріалу у випадку «прямого опромінення» відіграє саме присутність іонів металу в процесі дії мікрохвиль на алюмосилікатну поверхню.

Для вирішення цього питання було здійснено ряд додаткових досліджень нативного та відпрацьованого зразків бентоніту методами СЕМ, ЕДА та РФА.

Серед значної кількості отриманих авторами статті мікрофотографій бентоніту різного ступеня обробки, найбільший інтерес викликали зображення зразків бентоніту серії «прямого опромінення». На них видно окремі огранені мікрочастинки світлого кольору, яких не було на мікрофотографіях нативного бентоніту.

На рис. 3 подано мікрофотографії цих зразків бентоніту: а) - без активації (серія «Нат»); б) - після виконання активації шляхом «прямого опромінення» сорбенту у розчині солі Нікелю (серія «DIR»). Кратність збільшення зображення та масштабна лінійка вказані внизу мікрофотографій.

Під час зйомки у режимі СОМРО ці мікрочастинки виглядали більш «світлими» (присутність важких елементів – наприклад, Нікелю) на загальному «темному» фоні алюмосилікатної фази (легкі елементи).

На підставі цього факту нами було висловлено припущення, що сорбційне вилучення Нікелю з водних розчинів під дією мікрохвиль відбувається не тільки за класичними адсорбційними механізмами (осадження поверхневого моношару іонів), а й за рахунок утворення мікрочастинок окремої Ні-вмісної фази або індивідуальної хімічної сполуки Нікелю.

Отримані на тому ж мікроаналізаторі ЕДА-спектри показали, що основну частину матеріалу зразків серії «DIR» складають класичні алюмосилікати з помітним вмістом Mg, Ca, K та Fe («темний» фон; рис. 4), а «світлі» мікрочастинки – фаза із значним вмістом Нікелю. Результати кількісного елементного ЕДА (без врахування Оксигену) вказали на присутність у цій фазі більше 80 % мас. Нікелю.

Тобто, результати ЕДА підтвердили, що «світлі» мікрочастинки на поверхні бентоніту після осадження на ньому Нікелю під дією мікрохвиль – це

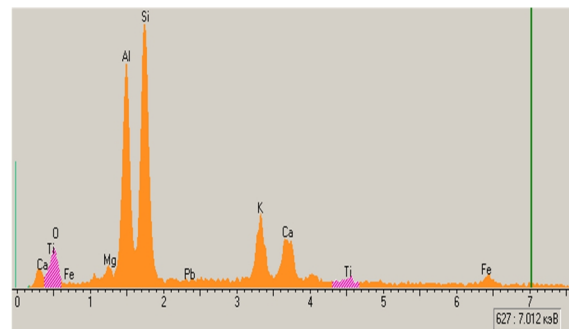


Рис. 4. Спектр якісного ЕДА «темної» частини мікрофотографій зразка бентоніту із серії «прямого опромінення».

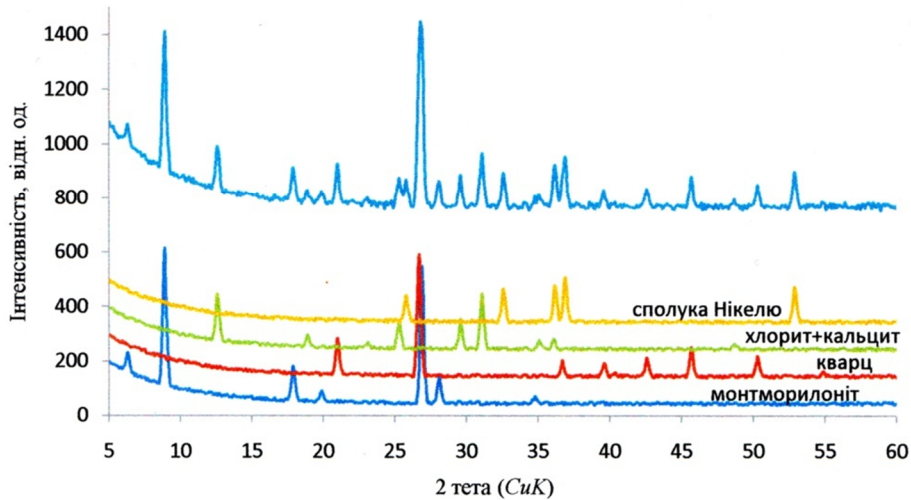


Рис. 5. Результати РФА дифрактограми зразка бентоніту серії «DIR» після взаємодії з розчином солі Нікелю.

індивідуальна хімічна сполука цього металу. Враховуючи помітні кількості цих кристаликів, автори висловили припущення, що їх виявить рентгенофазовий аналіз, чутливість якого становить бл. 5 % ат.

По відношенню до дифрактограми нативного зразка бентоніту (серія «Нат»), наведеної у попередній публікації авторів [9], на дифрактограмі відпрацьованого бентоніту серії «DIR» дещо змінився розподіл піків. Зокрема, за зміною інтенсивностей відповідних рефлексів *hkl* можна стверджувати, що в опромінену сорбенті збільшився відносний вміст монтморилоніту (до 33 % ат.) та кварцу (до 30 % ат.), натомість зменшились інтенсивності таких фаз, як хлорит і кальцит. А головне - з'явилися невеликі, але помітні піки нової фази: при 25,8; 32,6; 36,3; 36,8 та 52,9 град (2θ).

Фазовий аналіз дифрактограми відпрацьованого бентоніту серії «DIR» після сорбційного очищення ним водного розчину солі Нікелю наведено на рис. 5.

Опрацювавши базу даних кристалічних структур ймовірних нових фаз, до складу яких можуть входити Нікель, Силіцій, Хлор, Оксиген та Гідроген (відповідно - хлорид, силікат, гідроксид Нікелю або їх гідратовані форми) та побудувавши відповідні теоретичні дифрактограми [14], автори визначили, що ці нові піки можуть належати сполуці $Ni_2[SiO_4]_2$.

Тобто, осадження Нікелю на бентоніті може відбуватись не тільки шляхом сорбційного осадження або іонного заміщення, але й у вигляді мікрочисталиків індивідуальної сполуки – малорозчинного силікату Нікелю.

Ще один важливий момент стосується зміни кислотності середовища у робочих розчинах до та після опромінення. Значення рН суспензій серії «DIR» після закінчення сорбції помітно зросли по відношенню до вихідних величин: від рН ≈ 5,7...6,5 (як вазувалось вище) до рН ≈ 6,7...7,1.

Цей факт дозволяє підтвердити припущення

багатьох авторів [4, 5, 15 та ін.] про те, що під дією мікрохвиль у водному середовищі відбувається часткове руйнування силікатного каркасу глинистих сорбентів з вивільненням силікат-іонів SiO_3^{2-} . Ці іони піддаються гідролізу, внаслідок чого рН розчину зростає.

Крім того, не можна виключати прямий розрив зв'язків Si—O в приповерхневих угрупованнях $\equiv Si-OH$, що призводить до збільшення кількості «вільних» гідроксильних груп.

У таких умовах додаткова адсорбція Нікелю на бентоніті може відбуватись за рахунок стимульованої мікрохвилями кристалізації на поверхні сорбенту малорозчинних силікатів або гідроксосилікатів цього металу. Також не можна відкидати ймовірність того, що саме під дією НВЧ ЕМВ, у присутності полярних молекул води, виникають сприятливі умови для утворення центрів кристалізації солей достатньо активних металів на поверхні інертної алюмосилікатної фази.

Висновки

1. Проаналізовано ізотеру абсорбції іонів Нікелю з концентрованих водних розчинів на зразках бентоніту з використанням надвисокочастотного опромінення. Найбільш коректно вона описується лінійним рівнянням Ленгмюра.

2. Показано, що опромінення цього сорбенту НВЧ ЕМВ у процесі сорбування іонів Нікелю майже у 2 рази збільшує значення граничної сорбційної ємності за цим металом, у порівнянні з методом «стимуляції» - попередньої промивки бентоніту чистою водою під дією мікрохвиль.

3. Результати вивчення відпрацьованого бентоніту методами скануючої електронної мікроскопії, енергодисперсійного та рентгенофазового аналізу вказують на те, що

згаданий метал під дією мікрохвиль осаджується на поверхні бентоніту не тільки у вигляді адсорбованого моношару іонів, але й у формі окремої кристалічної фази – силікату Нікелю.

Концур А.З. – слухач ад'юнктури (аспірантури);
Сиса Л.В. – кандидат хімічних наук, доцент, науковий співробітник НДЛ;
Шевчук Л.П. - науковий співробітник лабораторії промислової токсикології.

- [1] Б.Е. Рябчиков, Современные методы подготовки воды для промышленного и бытового использования (ДеЛи Принт, Москва, 2004).
- [2] О.И. Бухтояров, Л.В. Мосталыгина, Д.Н. Камаев, А.В. Костин, Сорбционные и хроматографические процессы 11(4), 518 (2011).
- [3] В. Загордонський, В. Василечко, П. Стащук, Г. Грищук, Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. 44, 247 (2004).
- [4] E.L. Foletto, D.S. Paz, A. Gundel, Applied Clay Science 83-84, 63 (2013).
- [5] S. Baldassari, S. Komarneni, E. Mariani, C. Villa, Applied Clay Science 31, 134 (2006).
- [6] А.З. Концур, О.Р. Карп'як, Л.В. Сиса, Науковий вісник НЛТУ 26.8, 292 (2016).
- [7] М.А. Петрова, М.О. Постнікова, К.В. Степова, Восточно-Европейский журнал передовых технологий 36 (2014).
- [8] Л. В. Сиса, Ю. І. Рудик, А. З. Концур, Екологічна безпека 2 (24), 45 (2017).
- [9] Л.В. Сиса, Л.П. Шевчук, А.З. Концур, Фізика і хімія твердого тіла 18(4), 431 (2017).
- [10] М.Э. Брицке, Атомно-абсорбционный спектрохимический анализ (Химия, Москва, 1982).
- [11] М.М. Дмитриев, Н.И. Казнина, И.А. Пинигина, Санитарно-химический анализ загрязняющих веществ в окружающей среде (Химия, Москва, 1989).
- [12] К. Оура, В. Г. Лифшиц, А. А. Саранин и др., под ред. В. И. Сергиенко, Введение в физику поверхности (Наука, Москва, 2006).
- [13] J. Goldstein et al., Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis: Third Edition (Springer, USA, 2003).
- [14] V.K. Pecharsky, P.Yu. Zavalij, Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials (Springer, USA, 2005).
- [15] B. Subramanyam, A. Das, Journal of Environmental Health Science and Engineering 12, 92 (2014).

A. Kontsur, L. Sysa, L. Shevchuk

Use of Microwaves to Activate Bentonite in the Processes of Sorption of Nickel Ions from Concentrated Aqueous Solutions

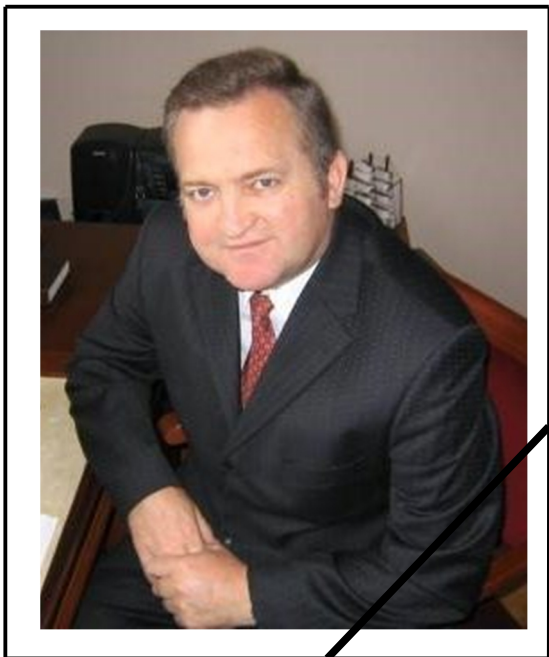
¹Lviv State University of Life Safety (Lviv, Ukraine),

²Danylo Galytsky Lviv National Medical University (Lviv, Ukraine)

The physicochemical parameters of the process of sorption water purification from compounds of Nickel with clay sorbent in static conditions are studied. The absorption isotherm of ions of this metal from concentrated aqueous solutions on samples of bentonite using ultrahigh-frequency irradiation (microwave) is analyzed. Most correctly, it is described by the linear equation of Langmuir. It is shown that irradiation of this sorbent by microwaves in the process of nickel ion sorting almost 2 times increases the value of the marginal sorption capacity for this metal (in comparison with the method of "stimulation" - preliminary washing of bentonite with pure water under the action of microwaves). The results of the study of spent bentonite by scanning electron microscopy, energy dispersion and X-ray diffraction analysis indicate that the metal under action of the microwave is deposited on the surface of the bentonite not only in the form of an adsorbed monolayer of ions, but also in the form of a separate crystalline phase, nickel silicate. Changes in the acidity of the medium during sorption purification under the action of microwave are observed: from pH \approx 5.7 ... 6.5 (before exposure) to pH \approx 6.7 ... 7.1 (after irradiation). Confirmed assumption about that under the action of microwaves in the aqueous medium there is a partial destruction of the silicate framework of clay sorbents with the release of silicic acid ions SiO_3^{2-} . These ions undergo hydrolysis, as a result of which the pH of the solution increases. Also, the direct discontinuity of the Si-O bonds in the near-surface groups $\equiv\text{Si-OH}$ is not excluded, which leads to an increase in the number of "free" hydroxyl groups.

Keywords: aqueous solutions, nickel, purification, sorbent, bentonite, activation, microwave.

Пам'яті Бойчука Василя Івановича



Для Василя Бойчука, доктора фізико-математичних наук, академіка Академії Вищої школи України, відмінника освіти України, директора навчально-наукового Інституту фізики, математики, економіки та інноваційних технологій Дрогобицького державного педагогічного університету імені Івана Франка доля підготувала нелегкий, тернистий шлях. Ішов ним відомий фізик-теоретик цілеспрямовано і впевнено. Статті у престижних міжнародних журналах (*Physica Status Solidi*, *Physica E: Low-dimensional systems and nanostructures*, *ФТТ*), доповіді на численних наукових конференціях як в Україні, так і за кордоном, членство у редколегіях європейських фахових журналів, членство у Спеціалізованих Вчених радах із захисту кандидатських і докторських дисертацій – переліку регалій, досягнень, обов'язків Василя Івановича, його наукових надбань вистачило б не на одне поважне життя.

Визнання наукової спільноти професор Василь Бойчук заслужив не лише завдяки вмінню і таланту працювати з повною віддачею, але й через жертвовну відданість та служіння науці. Незалежність духу, далекоглядність, віра у власні сили, висока відповідальність, вміння працювати у будь-яких складних

умовах – це все загартувалося у душі Василя Івановича ще в дитячі роки, в оточенні прекрасної природи, мудрих батьків та вчителів. Він завжди був вдячний за досвід, який здобув, навчаючись у своїй alma mater – Чернівецькому державному університеті. З особливою повагою Василь Бойчук ставився до наукових керівників – професора Ніцовича В.М., професора Ткача М.В та багатьох інших, із ким ішов через життя, поруч із ким гартувався як особистість.

Василь Бойчук вважав підготовку інтелектуальної еліти першочерговим тактичним і стратегічним завданням; надихав створений ним колектив однодумців на успішну наукову працю. Професор мав рідкісний дар поєднувати наукові дослідження з педагогічною роботою. Прекрасний лектор, бездоганний викладач – він умів пояснити студентам складні речі максимально доступно і ясно; був пунктуальним, обов'язковим та справедливим. Тому й користувався незаперечним авторитетом і довірою у студентів. В Інституті кожен відчував особливу робочу атмосферу. Тут панує взаємоповага і доброзичливе ставлення як до студентів, так і всередині колективу. Інакше не може бути, адже установа віддзеркалює характер свого керівника. Василь Бойчук завжди насамперед намагався бачити людину, її турботи, проблеми. Двері кабінету директора завжди були відкриті для студентів. І вони йшли до Василя Івановича зі своїми питаннями і проблемами.

Примітно, що професор ніколи не віддавав наказів, не підвищував тон голосу; натомість, був надзвичайно вимогливим до себе самого. Напевне, саме тому всі намагались докласти максимум зусиль, щоб виконати доручену їм роботу якнайкраще. До того ж, був він людиною із чітко вираженою харизмою, козацькою дотепністю, з міцною перчинкою гумору. Прекрасно володів словом, поцінював історичну літературу, не оминав театральних прем'єр, щиро захоплювався українською народною піснею. Василь Іванович вважав, що справжній чоловік не повинен показувати, коли йому важко. Спочивати на лаврах для себе вважав неприпустимим. Та, мабуть, найбільшим талантом Вчителя було вміння залишатися за будь-яких обставин чуйною, простою і щирою людиною.

Народився Василь Бойчук 3 червня 1953 року у с. Іллінці Снятинського району на Івано-Франківщині. У 1970 році закінчив із золотою медаллю середню школу та став студентом Чернівецького державного університету, який також закінчив із відзнакою. З 1975 по 1978 рік – навчання в аспірантурі на кафедрі теоретичної фізики цього ж університету. У 1980 році успішно захистив кандидатську дисертацію «Екситонні стани в тонких напівпровідникових плівках».

Поступово, сходинка за сходинкою піднімався до посади професора – викладач, старший викладач, доцент, професор, а згодом і заслужений професор Дрогобицького державного педагогічного університету ім. І. Франка. У 1987 році очолює кафедру теоретичної фізики ДДПУ. У 1995 році – захист докторської дисертації «Теорія взаємодії квазічастинок в обмежених кристалічних системах». З 1996 року по 2002 рік – декан фізико-математичного факультету, з 2002 року – директор навчально-наукового інституту фізики, математики, економіки та інноваційних технологій ДДПУ. Вченою радою ДДПУ у 2010 році Василю

Бойчуку присвоєно почесне звання «заслужений професор Дрогобицького педагогічного університету». З цього ж року він незмінний голова конференції трудового колективу ДДПУ.

Василь Іванович був керівником наукової школи «Теорія електронних, поляронних та екситонних станів у наногетероструктурах напівпровідників та діелектриків». За час роботи в ДДПУ під керівництвом Бойчука В.І. виконано біля двох десятків госпдоговірних досліджень, наукових робіт і замовлень Державного фонду фундаментальних досліджень та Міністерства освіти і науки України з фундаментальних та прикладних тем. Під його керівництвом виконується науково-дослідна робота «Оптимізація умов іммобілізації сегментів на наночастинках у полімерних матрицях для покращення операційних параметрів лактат-селективних біосенсорів», захищено дві докторські (Товстюк К.К., Білинський І.В.) та десять кандидатських дисертацій.

Заснована професором наукова школа з кола співробітників, докторантів, аспірантів, магістрантів і студентів добре відома своїми працями науковим спільнотам України та зарубіжжя. Учні професора Бойчука продовжують свої дослідження не лише у Дрогобицькому педуніверситеті, а й у Національному університеті «Львівська політехніка», у Львівському національному університеті, в Чернівецькому національному університеті тощо. Василь Бойчук – автор понад 270 наукових праць, серед яких 123 статті у центральних вітчизняних та зарубіжних журналах, 12 посібників для студентів університетів.

Василь Іванович був не лише відомим вченим-фізиком, а й постійним Головою Оргкомітету Міжнародної конференції «Актуальні проблеми фізики напівпровідників», що кожні 2-3 роки, починаючи з 1997 року, проводиться НАН України, Міністерством освіти і науки України на базі Дрогобицького педуніверситету. Успішно працює, заснований за його ініціативою, щотижневий науковий семінар «Фізика гетеросистем різної вимірності».

Засновник та головний редактор наукового журналу «Актуальні проблеми фізики, математики та інформатики», член секції фізики Західного наукового центру НАН України, член Спеціалізованих Вчених рад із захисту кандидатських і докторських дисертацій у Чернівецькому національному університеті ім. Ю. Федьковича та у Львівському національному університеті ім. І. Франка – цей перелік можна продовжувати і продовжувати...

Василь Іванович любив та цінував життя, не раз говорив, звертаючись до колег: «На жаль, життя скінченне». Тому й намагався встигнути зробити якомога більше: генерував численні ідеї, втілював амбітні задуми, підтримував нові ініціативи, заохочував обдаровану молодь до наукових досліджень. За його переконанням молоді спеціалісти – це завжди свіжі ідеї, це майбутнє країни, яке настає вже сьогодні. «Не можна створити щасливий світ, не зробивши справедливою школу», – ці слова великого польського педагога Януша Корчака були життєвим правилом для Василя Івановича. Доки такі люди, яким був професор Василь Бойчук, працюватимуть у царині української науки та освіти, у майбутнє нашої нації можна дивитися з оптимізмом.

*Редакційна колегія, рідні, близькі, колеги,
учні наукової школи Василя Івановича,
колектив кафедри фізики та колектив
навчально-наукового інституту фізики,
математики, економіки та інноваційних
технологій ДДПУ імені І. Франка.*

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 із 2018 року реєстрація всіх матеріалів буде відбуватися тільки автоматично через систему електронної реєстрації:

<http://journals.pu.if.ua/index.php/pcss/about/submissions#onlineSubmissions>

Починаючи з 2017 року, журнал “Фізика і хімія твердого тіла” виходить одночасно у двох версіях:

1) Українською мовою з анотацією англійською мовою (ISSN 1729-4428 (Print), ISSN 2309-8589 (Online));

2) Англійською мовою (копія української версії) з анотацією українською мовою (ISSN 2309-8589 (Online));

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 (з вище перерахованих), а також до яких наук (фізико-математичних, хімічних чи технічних) відноситься стаття.

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 Мб. 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 (відображати основний зміст статті і результати досліджень).
4. Структуровані (слідувати логіці опису результатів у статті).
5. «Англомовними» (написані якісною англійською мовою).
6. Компактними (укладатися в об'єм від 100 до 250 слів).

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 через систему електронної реєстрації:

<http://journals.pu.if.ua/index.php/pcss/about/submissions#onlineSubmissions>

12. Контактні адреси редакції журналу “Фізика і хімія твердого тіла”: journal.pcss@gmail.com; fcss@pu.if.ua

Всеукраїнський науковий журнал
ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА

Ukrainian Scientific Journal
PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE

Том 19, № 2
Volume 19, № 2

Відповідальні за випуск:

фізико-математичні науки:
доктор фізико-математичних наук, професор **Рувінський М.А.**
хімічні науки:
доктор хімічних наук, професор **Томашик В.М.**
технічні науки:
доктор технічних наук, професор **Ащеулов А.А.**

Комп'ютерна верстка

Юрчишин Л.Д.

Підписано до друку 15.06.2018 р. Формат 60x84/8.
Гарн. Times New Roman. Умовн. друк. аркушів 6,7
Тираж 100 екземплярів.

Друк: підприємець Голіней О.М.
вул. Галицька, 128, м. Івано-Франківськ, 76008
Тел. +38(0342) 58-04-32

Замовляйте наш журнал на 2018 рік!

Ф. СП-1

Державний комітет зв'язку та інформатизації України

АБОНЕМЕНТ На _____ журнал 22938
 „Фізика і хімія твердого тіла” (індекс видання)

На 200 рік по місяцях											
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12

Куди: _____
(поштовий індекс) (адреса)

Кому: _____
(прізвище, ініціали)

ПВ	місце	літер
----	-------	-------

ДОСТАВНА КАРТКА - ДОРУЧЕННЯ

На _____ журнал 22938
 „Фізика і хімія твердого тіла” (індекс видання)

На 200 рік по місяцях											
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12

Куди: _____

поштовий індекс _____ місто/село _____
 код вулиці _____ область _____
 буд. _____ корп. _____ кв. _____ район _____
 вулиця _____

прізвище, ініціали

Перевірте правильність оформлення передплати!

На абонементі повинен бути проставлений відтиск касового апарата. При оформленні передплати (переадресування) без касового апарата на абонементі проставляється відтиск календарного штампеля відділення зв'язку. У цьому разі передплатнику видається абонемент з квитанцією про оплату вартості передплати (переадресування).

Передплатник із сплачених ним коштів за передплату доручає Розповсюджувачу сплатити Видавцю суму в розмірі видавничої вартості передплаченого видання на умовах і в строки, визначені Розповсюджувачем.

/підпис передплатника (фізичної особи або керівника юридичної установи, завірений печаткою)/