

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

№ 4  
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](mailto:fcss@pu.if.ua)

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

<http://journals.pu.if.ua/index.php/pcass>

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

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

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

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

<http://journals.pu.if.ua/index.php/pcass>

**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), **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), **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), **Міттова 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), **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), **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), **Nykyruiy 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

<b>Фрагменти з історії винайдення <math>\text{Bi}_2\text{Te}_3</math> та його перших практичних використань</b>	297
<i>О.В. Ніцович, М.В. Сербин</i>	
<b>Множина важливих кінетичних властивостей кристалів та їх залежність від механізмів розсіювання носіїв зарядів</b>	303
<i>Я.С. Буджак, Т. Вацлавски</i>	
<b>Визначення локальних деформацій в околі зварного шва нікелевого сплаву за даними енергетичних Фур'є спектрів картин Кікучі</b>	307
<i>М.Д. Борча, М.С. Солодкий, С.В. Баловсяк, І.М. Фодчук, А.Р. Кузьмін, В.М. Ткач, К.А. Ющенко, А.В. Звягінцева</i>	
<b>Діркова провідність тонких шарів кадмій телуриду з домішками Li та Ca</b>	313
<i>В.П. Махній, Т.М. Мазур, М.М. Березовський, О.В. Кінзерська, В.В. Прокопів</i>	
<b>Електротранспортні властивості сполук <math>\text{R}_3\text{Ag}_4\text{Sn}_4</math> (R = Gd, Tb, Dy, Ho)</b>	316
<i>І. Романів, Б. Кужель, Л. Ромака, В. Павлюк</i>	
<b>Фазові рівноваги та фотоіндуковані зміни у системах <math>\text{Ag}_2\text{S-In}_2\text{S}_3\text{-Si(Ge)S(Se)}_2</math></b>	322
<i>Г.Л. Мирончук, В.П. Сачанюк, О.В. Парасюк, О.В. Замуруєва</i>	
<b>Фотолюмінесценція стекол <math>70\text{Ga}_2\text{S}_3 - 30\text{La}_2\text{S}_3</math> легованих Ербієм</b>	331
<i>В.В. Галян, І.А. Іващенко, А.Г. Кевшин, І.Д. Олексеюк, П.В. Тищенко</i>	
<b>Хімічне впорядкування в розплаві <math>\text{Ni}_{66,7}\text{In}_{33,3}</math></b>	336
<i>З.М. Олійник, А.В. Королишин, С.І. Мудрий</i>	
<b>Про застосування термоелектричного охолодження у косметології</b>	340
<i>Р.Р. Кобилянський, О.О. Безпальчук, В.Ю. Вигонний</i>	

Технічна науки

<b>Проблема вибору та властивостей мастильних матеріалів для етиленових компресорів надвисокого тиску. 2. Характеристика об'єкта дослідження (огляд)</b>	345
<i>Г.О. Сіренко, М.І. Мартинюк, В.П. Свідерський, Н.В. Шмальцер, О.В. Кузишин</i>	
<b>Термопольова стабілізація порогової напруги польових транзисторів субмікронної технології ВІС</b>	352
<i>С.П. Новосядлий, В.М. Грига, І.І. Куриш, М.І. Мельник</i>	
<b>Схемотологічне моделювання КНІ КМОН кільцевих генераторів для сенсорних мікросистем-на-кристалі</b>	358
<i>М.В. Котик, В.В. Довгий, І.Т. Козут, В.І. Голота</i>	
<b>Автоматизація вимірювань фотоелектричних параметрів високоімпедансних напівпровідникових плівок</b>	363
<i>Б.С. Дзундза, В.В. Прокопів, Т.М. Мазур, Л.Д. Юрчишин</i>	
<b>Інформація для авторів</b>	368

О.В. Ніцович<sup>1,2</sup>, М.В. Сербин<sup>1,2</sup>

## Фрагменти з історії винайдення $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ та його перших практичних використань

<sup>1</sup>Інститут термоелектрики НАН та МОН України, 58029, Україна, м. Чернівці, вул. Науки, 1,  
e-mail: [anatysh@gmail.com](mailto:anatysh@gmail.com)

<sup>2</sup>Чернівецький національний університет ім. Ю. Федьковича, 58012, Україна, Чернівці,  
вул. Коцюбинського, 2, e-mail: [office@chnu.edu.ua](mailto:office@chnu.edu.ua)

У роботі наведено аналіз інформації по дослідженню та використанню матеріалів на основі  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , в якості термоелектричного матеріалу. Встановлено, що  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , як термоелектричний матеріал, вперше був досліджений в 1905 році, а практичне застосування в термоелектричних приладах отримав у 1950-х роках. Визначено основні тенденції сучасного стану термоелектричного матеріалознавства.

**Ключові слова:** телурид вісмуту, термоелектрика, термоелектрична ефективність.

Стаття постуила до редакції 02.12.2018; прийнята до друку 15.12.2018.

### Вступ

Історія термоелектрики нараховує понад 200 років. Вивченню термоелектричних явищ присвятили свої дослідження тисячі науковців.

Для правильного розуміння процесу розвитку науки велике значення має вивчення історії науки, тенденцій її розвитку, її зав'язків з історією суспільства. Тому дослідження основних етапів розвитку термоелектрики є актуальними і сьогодні. Вивчення особливостей розвитку даного напрямку в минулому, його сучасного стану може дати важливу інформацію, необхідну для достатнього прогнозування шляхів подальшого розвитку термоелектрики, зокрема термоелектричного матеріалознавства, визначення місця та значущості розгляданого напрямку в майбутньому. Крім того, історичний аналіз термоелектричного матеріалознавства, хід розвитку якого являє собою складний, багатогранний процес людського пізнання, дозволяє розкрити важливі його деталі, прослідкувати механізм відкриття нових закономірностей, а також вберегти дослідників та розробників від повторення помилок їх попередників.

Відомо, що багато ідей та наукових даних знаходять практичне використання тільки тоді, коли технічний прогрес досягає рівня, при якому можлива їх реалізація. Вивчення тих чи інших конкретних

ситуацій в термоелектриці, аналіз теоретичних уявлень та технічних рішень минулого є основою для їх переосмислення, виявлення можливостей їх нового використання в сучасних умовах.

Термоелектричне матеріалознавство є одним із найважливіших напрямків в термоелектриці. Оскільки досягнення в цій галузі в цілому визначають можливості та багатогранність практичних використань термоелектричного перетворення енергії.

Першим дослідником широкого класу термоелектричних матеріалів, без сумніву, був Томас Зеєбек. Він дослідив термоелектричні властивості різних твердих та рідких провідників, мінералів та напівпровідників [1].

Довгий час матеріали для термоелектричних пристроїв створювалися шляхом емпіричного підбору компонент. Основні вимоги до них вперше були сформульовані Дж. Релеєм [2]. На його думку, ефективні для практичного використання матеріали повинні володіти якомога більш високими коефіцієнтами термоЕРС  $\alpha$  та електропровідності  $\sigma$ , а також, якомога меншим коефіцієнтом теплопровідності  $\kappa$ :

$$\eta \sim \alpha, \sigma, \frac{1}{\kappa}, \quad (1)$$

В роботах А.Ф. Йоффе ці вимоги було об'єднано в поняття термоелектричної добротності  $Z$ , якій було надано математичний запис та детально проаналізовано з точки зору досягнення оптимальних параметрів шляхом дії на мікроскопічні

характеристики матеріалу – рухливість, ефективну масу, концентрацію носіїв заряду та ін. [3]:

$$Z = \frac{\alpha^2 \sigma}{\kappa}, \quad (2)$$

У даний час практичне використання термоелектрики реалізується в трьох напрямках: термоелектричних генераторах, приладах охолодження та вимірювальній техніці. Для всіх цих напрямків основним термоелектричним матеріалом, що використовується є тверді розчини на основі Bi-Te, які мають найкращі термоелектричні властивості в інтервалі температур 200 – 400 К. Тому, дана робота присвячена огляду, систематизації та аналізу даних по дослідженню та використанню  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , в якості термоелектричного матеріалу від часів його винайдення до сьогодні.

## I. Історія винайдення телуриду вісмуту

Перші відомі природні сполуки телуру та вісмуту були сприйняті Ігнацом фон Борном у 1790р. за сполуки срібла з молібденом. У 1795 році М.Х. Клапрот, ще до відкриття ним телуру (1798р.), виявляв в цих сполуках лише вісмут та сірку. Правильний склад досліджуваних сполук було визначено у 1822 р. Г. Роузом і майже одночасно з ним Й. Берцеліусом [4].

Найбільш розповсюджена на той час формула для опису мінералів була отримана на основі аналізу порід добутих в місцевості Банська Штявниця (Словаччина), який провів А. Верле. Серед 39 зразків природних сполук телуриду вісмуту, 23 мали склад  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$ , решта показували більший вміст вісмуту або меншу кількість чи повну відсутність сірки, а також наявність в складі інших елементів [5].

Серед безлічі природних мінералів, досліджуваних Зеебеком в 1895р., були і зразки досліджувані Й.Берцеліусом. В його роботах вони мали назву Вісмутин (нім. Wismuthglanzes), до їх складу входили з'єднання вісмут-телур, з невеликим вмістом селену, сірки, сурми, срібла [1]. Таким чином, Т. Зеебек був першим, хто досліджував термоелектричні властивості сполук на основі Bi-Te. Він також вперше продемонстрував зв'язок термоелектричних властивостей речовин з їх кристалічною структурою.

## II. Дослідження властивостей $\text{Bi}_2\text{Te}_3$

Одним з перших хто займався питанням синтезу телуру та вісмуту був К. Монкемейр. В 1905 році він побудував діаграму стану сплаву бінарної системи Bi-Te (рис. 1), яку отримав із кривих охолодження сплавів Bi+Te [6]. Він визначив температури плавлення Bi, Te та  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ :

Bi.....267°C,  
Te.....42°C,  
 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ .....573°C,

та знайшов наступні точки евтектики:

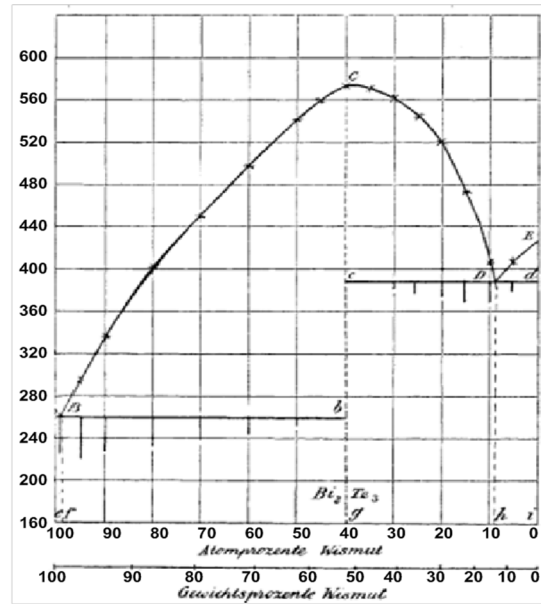


Рис. 1. Діаграма стану Bi-Te [6].

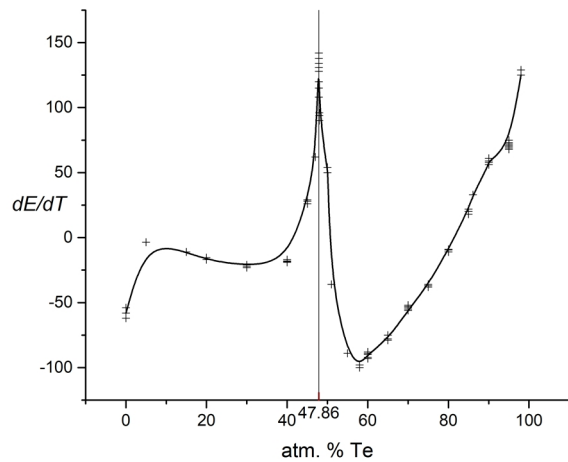


Рис. 2. Залежність термоЕРС сплаву Bi-Te від концентрації в ньому Te.

Евтектика	T, °C	ат.% Bi
Bi+ $\text{Bi}_2\text{Te}_3$	261	98,5
$\text{Bi}_2\text{Te}_3$ +Te	388	9

Максимум на діаграмі стану та 2 евтектичні горизонталі вказують на наявність сполуки, яку і виявив Монкемеєр в точці, що відповідає 47,86 % Te і цією сполукою є телурид вісмуту  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ .

У 1910 Вернер Хакен кількісно визначав коефіцієнт Зеебека та електропровідність багатьох елементів, сплавів та сполук, серед яких  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  та  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , з метою пошуку хорошого термоелектричного матеріалу [7]. Значення термоЕРС отримані Хакеном для різних концентрацій Te показано на рис. 2 (термоЕРС порівнювалася із значеннями електроліту міді).

Як видно з рисунка, із збільшенням вісмуту значення термоЕРС різко зменшується, причому, чим більше вісмуту в сплаві, тим більше негативне

значення термоЕРС, яке при 58 ат.% Те досягає - 100 мВ. Далі значення термоЕРС різко зростає і досягає максимуму 140 мВ в точці 47,86 ат.% Те, після чого знову різко спадає і вже при 47 ат.% Те становить 62 мВ, а при 40 ат.% Те знову показує від'ємні значення. На кривій термоЕРС чітко видно хімічну сполуку  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , що відповідає концентрації 47 ат.% Те.

Дослідження електричного опору в залежності від концентрації Те показали, що із збільшенням вісмуту опір збільшується, але після 60 ат.% Те починає знижуватись і досягає мінімуму при концентрації сполуки  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  і далі знов зростає до значень чистого вісмуту [7].

### III. Застосування телуриду вісмуту в термоелектриці

У 1911 році німецький фізик та математик Едмунд Альтенкірх вперше обчислив потенційну ефективність термоелектричних генераторів і продуктивність охолоджувачів Пельтьє [8]. Він показав, що напруга, яка розвивається термобатареею, прямо пропорційна квадрату коефіцієнта термоЕРС, а також встановив, що найбільш ефективними матеріалами для термоелектричного перетворення повинні бути такі, для яких не виконується закон Відемана-Франца. Однак, виходячи із звичного для початку XIX ст. твердження, що найкращими матеріалами для віток термопари є метали, а також враховуючи те, що лише для таких матеріалів було досліджено їх термоелектричні параметри, дослідники того часу дійшли хибної думки, що термоелектричні перетворювачі не можуть мати практичного використання, оскільки розраховані значення ККД термоелектричного перетворювача енергії на основі металів були дуже малими.

В 1933 році у роботі [9] Е. Шлегель показав, що для ефективного використання термоелектричних охолоджувачів необхідно добитися перепаду температур  $30^\circ\text{C}$ . Для досягнення встановленої різниці температур необхідно, щоб коефіцієнт термоЕРС  $\alpha$  був  $> 170 \text{ мВ}/^\circ\text{C}$ . Відомі на той час металеві термопари не задовольняли даній вимозі. Автор проаналізував можливості використання в термоелектричних холодильниках ряду матеріалів, які за рахунок своєї високої термоЕРС вважалися найбільш придатними. Серед цих матеріалів був Bi, Te, Si, Sb, Sb-Cd та Bi-Te. Е. Шлегель отримав наступні результати: сплав із Bi та Te при вмісті Te 48 % мав термоЕРС 140 мВ, при вмісті Te 47 % термоЕРС була рівною 62 мВ, а це майже на половину менше. Таким чином, було встановлено, що зміна структури матеріалу призводить до значної зміни термоЕРС сплаву.

Аналізуючи результати досліджень, автор дійшов висновку, що застосування ефекту Пельтьє для охолодження майже безнадійне з наступних причин:

1. Термоелектричні матеріали мають високий електричний опір, а через погану здатність до спаювання ще й великі контактні опори, таким чином

тепло Джоуля, що виникає є більшим за охолодження Пельтьє;

2. Погана оброблюваність матеріалів з високими значеннями термоЕРС;

3. Нерівномірність термоЕРС за рахунок високої чутливості матеріалів по відношенню до способу їх виготовлення, ступеня хімічної чистоти та здатності до старіння металів.

Хоча Шлегель і зазначив, що необхідним є проведення подальших досліджень в області теорії та виробництва термоелектричних охолоджувачів, однак до 1950-х років телурид вісмуту не використовувався для створення термоелектричних систем охолодження.

Інтенсивне дослідження та використання  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  та твердих розчинів на його основі почалося за ініціативи та під керівництвом А.Ф. Йоффе, яким була розроблена теорія енергетичного використання напівпровідникових термоелементів. Він показав, що напівпровідникові холодильники можуть конкурувати з точки зору економічності із будь-якими холодильними машинами того часу [10-12].

Дослідження та розробки Йоффе призвели до появи перших комерційних термоелектричних пристроїв для виробництва електроенергії та охолодження. В термоелементах використовувалися сильно леговані напівпровідники; найвідомішими з яких є телуриди сурми, вісмуту та свинцю.

У 1949 р. Г.І. Шмельов синтезував термоелектричний матеріал  $p$ -типу на основі твердого розчину  $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$  [16-19].

В 1952р. Л.С. Стільбанс з колегами виготовили модель охолоджувача, де в якості  $n$ -вітки використовувався  $\text{PbTe}$ , а для  $p$ -вітки  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . Вони змогли досягти  $\Delta T_{max} = 30^\circ\text{C}$  [12]. Однак використання такої термобатарейі ще не дозволяло здійснювати тепловідвід від її гарячих спаїв повітрям, тому він здійснювався проточною водою.

У 1953 р. створено наступну модель охолоджувача, в якій у якості  $n$ -вітки термоелемента використовувався  $\text{PbTe}$ , а  $p$ -вітка була виготовлена із потрібного сплаву  $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$ . Такий термоелемент забезпечував максимальне зниження температури  $\Delta T_{max} = 40^\circ\text{C}$ . Тепловідвід від гарячих спаїв термобатарей здійснювався конвекцією води в баку з ребристою поверхнею [11-12].

У 1954 р. створено холодильну шафу з об'ємом камери 55 л. Тут для  $n$ -вітки термоелемента використовувався твердий розчин  $\text{PbTe-PbSe}$ , а  $p$ -вітка, як і раніше, виготовлялася із  $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$ . Такі термоелементи забезпечували максимальне зниження температури  $\Delta T_{max} = 60^\circ\text{C}$ . Це дало змогу дослідникам перейти до охолодження гарячих спаїв термобатарей за допомогою системи радіаторів з безпосереднім використанням конвекції навколишнього повітря.

Паралельно із цим, у 1954 р. англійськими ученими Дж. Голдсмідом та Р. Дугласом було проведено дослідження фізичних властивостей термоелектричних матеріалів. Вони встановили, що для термоелектричного охолодження повинні бути вибрані напівпровідники з високою середньою атомною масою і термоелектричною потужністю

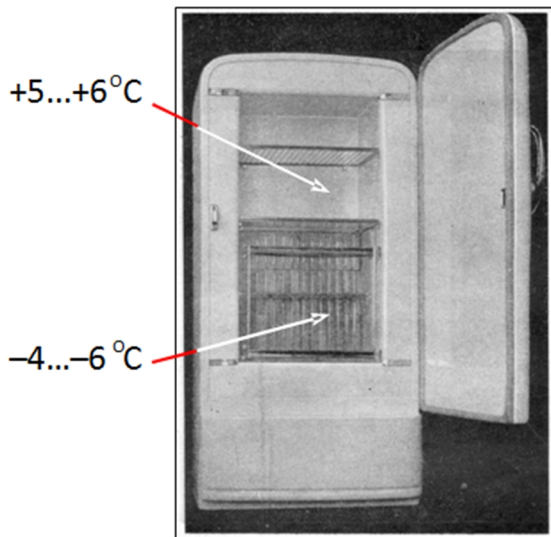


Рис. 3. Холодильник на ефекті Пельтьє [12].

(коефіцієнтом термоЕРС), що лежить в межах від 200 до 300 мВ·°С<sup>-1</sup> [13]. З огляду на це вони провели пошук напівпровідникових сполук з необхідними характеристиками, які було б легко виготовити. Одним з таких матеріалів виявився  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , який отримувався шляхом прямого сплавлення елементів. Авторами було виявлено, що можна отримати зразки  $p$ -типу  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  з наступними властивостями:

- коефіцієнт термоерс - 220 мВ·°С<sup>-1</sup>;
- електропровідність -  $4,0 \cdot 10^2 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ;
- теплопровідність -  $2,1 \cdot 10^{-2} \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{°С}^{-1}$ .

Голдсмід та Дуглас припустили, що якщо отримати зразки  $n$ -типу з подібними властивостями, то для такого термоелемента повинна бути досяжною різниця температур щонайменше у 33 °С. Проте, подібний матеріал  $n$ -типу на той час ще не був отриманий, тому вони побудували термопару з використанням вітки  $p$ -типу з  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $n$ -вітки з чистого вісмуту та отримали різницю температур  $\Delta T_{max} = 26^\circ \text{C}$ .

У 1955 р. Дж.Голдсміду вдалося створити матеріал  $n$ -типу провідності на основі  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , що дало змогу отримати перепад температур на термоелементі  $\Delta T_{max} = 40^\circ \text{C}$  [14].

У цей час почалося інтенсивне дослідження фізичних властивостей матеріалів на основі  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  та методів їх отримання [15-16, 20-28]. У 1956 р. Сінані з колегами [15] синтезував та дослідив термоелектричний матеріал для  $n$ -вітки термоелемента на основі  $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_2\text{Se}_3$ . Найкращі термоелектричні властивості показував твердий розчин 80 мол.%  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  + 20 мол.%  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ .

Таким чином, починаючи з 1956 р., тверді розчини  $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$  та  $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_2\text{Se}_3$  стають основними матеріалами для термоелектричних охолоджуючих термоелементів.

У 1957 році в Інституті напівпровідників АН СРСР, під керівництвом А. Йоффе створено домашній холодильник об'ємом 91 л (рис. 3). У верхній камері температура становила + 5 ... + 6°С і в нижній -4 ... -6°С. Для створення віток каскадної термопареї використовувалися матеріали на основі

$\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_2\text{Se}_3$  та  $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$ .

У цьому ж році Т. Шілідей (США) досліджував термоелектричний охолоджувач, в якому використовувалися термоелементи кільцевої форми, виготовлені із матеріалів  $p$ - та  $n$ -типу на основі  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  [27]. За допомогою даного пристрою було отримано  $\Delta T_{max} = 49^\circ \text{C}$ . Автором було побудовано теорію для розрахунку продуктивності таких охолоджувачів Пельтьє. Показано, що експериментально отримані дані ефективності пристрою узгоджувалися з теоретичними прогнозами в межах експериментальної похибки.

Дослідження коефіцієнтів термоЕРС  $\alpha$ , електропровідності  $\sigma$  та теплопровідності  $\kappa$  матеріалів  $n$  – та  $p$ -типів провідності на основі  $\text{Bi-Te}$  в діапазоні 150 – 300 К та визначення ефективності таких матеріалів в 1958 р. [29] показали, що  $ZT$  таких матеріалів досягає максимального значення порядку 0,76 при 290 К, причому, як для  $n$ -, так і для  $p$ -віток коефіцієнт електропровідності повинен бути рівним  $\sigma = 1000 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ . Також автором було вказано можливість досягнення  $\Delta T_{max} = 65^\circ \text{C}$  для термоелектричних охолоджувачів, на основі досліджуваних матеріалів. А також, розраховано ефективність термоелектричних генераторів із описаних вище ТЕМ, що була рівною  $\eta = 1\%$  при  $\Delta T = 25^\circ \text{C}$ .

Дослідження по створенню термоелектричних перетворювачів з матеріалів на основі телуриду вісмуту проводилися і в Японії [30-33]. У статтях японського вченого М. Аокі [30-32] 1959 року, досліджувалася електропровідність, коефіцієнт Холла, теплопровідності та термоелектрична потужність напівпровідникових матеріалів  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  в температурному діапазоні 100 – 650 К. Зразки  $p$ -типу виготовлялися із  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $n$ -типу  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ + надлишковий Те. Термоелектричний охолоджувач виготовлений з матеріалів з наступними властивостями:  $\rho_p = 0,6 \cdot 10^{-3} \text{ Ом} \cdot \text{см}$ ,  $\alpha_p = 142 \text{ мкВ/К}$ ,  $\kappa_p = 1,9 \cdot 10^{-2} \text{ Вт/(см} \cdot \text{К)}$ ,  $\rho_n = 0,78 \cdot 10^{-3} \text{ Ом} \cdot \text{см}$ ,  $\alpha_n = -179 \text{ мкВ/К}$ ,  $\kappa_n = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ Вт/(см} \cdot \text{К)}$ , показав  $\Delta T_{max} = 67^\circ \text{C}$  при середній температурі 17 °С [31].

У 60-тих роках у Франції, США та СРСР розроблялися різноманітні термоелектричні генератори, для виготовлення яких використовувалися термоелементи з матеріалів на основі  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  [34]. ККД таких термогенераторів досягало максимум 5 %.

Шляхом оптимізації складу матеріалів на основі  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , підбору легуючих домішок для  $n$ -віток, а також удосконалення технології отримання таких матеріалів вдалося підняти їх безрозмірну добротність  $ZT$  лише до рівня 1, 2 [35-36]. Причому,  $\Delta T_{max}$  для термоелектричних охолоджувачів на основі сучасних матеріалів не перевищує 75°С.

В останні роки можливості підвищення ефективності термоелектричного перетворення енергії пов'язують з використанням наноматеріалів [37]. Однак, на ранніх стадіях досліджень таких матеріалів прогнозувалися значення  $ZT \sim 10$  та більше, але детальні дослідження більш реалістичних моделей показали можливість досягнення  $ZT \sim 2-2,5$ .



Для створення промислових перетворювачів енергії такі матеріали вимагають подальших технологічних досліджень.

## Висновки

Не дивлячись на зроблені багатьма дослідниками в 50-ті роки оптимістичні прогнози про можливість досягнення в наступні два-три десятиліття  $Z = (10 - 20) \cdot 10^{-3} \text{K}^{-1}$  термоелектрична добротність найбільш використовуваних термоелектричних матеріалів і сьогодні не перевищує  $3,7 \cdot 10^{-3} \text{K}^{-1}$ . При цьому, основним матеріалом для практичних

застосувань термоелектричного перетворення енергії в інтервалі температур 200 – 400 К, як і раніше залишаються сплави на основі  $\text{Bi-Te}$ .

Таким чином, одним із найважливіших завдань сучасного термоелектричного матеріалознавства є розвиток технології виробництва матеріалів, оптимізація складу та легуючих домішок, а також пошук та створення принципово нових високоєфективних термоелектричних матеріалів.

**Ніцович О.В.** – кандидат фізико-математичних наук, науковий співробітник;  
**Сербин М.В.** – лаборант.

- [1] T.J. Seebeck, *Magnetische Polarisation der Metalle und Erze durch Temperatur-Differenz* (W. Engelmann, Leipzig, 1895).
- [2] Дж. Рэлей, *Журнал русского физико-химического общества* 18(1), 3 (1886).
- [3] Л.И. Анатичук, *Термоэлементы и термоэлектрические устройства. Справочник* (Наукова Думка, Киев, 1979).
- [4] Berzelius, *Akad. Stockh.Handl.* (1823).
- [5] F. Slavik, *Handbuch der Mineralchemie: Band IV Erste Hälfte: Schwefel-Verbindungen.*(Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Berlin, 1926).
- [6] K. Mönkemeyer, *Zeitschrift für anorganische Chemie.* 46, 415 (1905).
- [7] W. Haken, *Annalen der Physik* 832, 291 (1910).
- [8] E. Altenkirch, *Physikalische Zeitschrift* 10(16), 560 (1909).
- [9] E. Schlegele, *Zeitschrift für die gesamte Kälte-Industrie* 40 (1), 2 (1933).
- [10] А.Ф. Иоффе, *Полупроводники в современной физике.* (Изд-во АН СССР, Москва-Ленинград, 1954).
- [11] А.Ф. Иоффе, Л.С. Стильбанс, Е.К. Иорданшвили, Т.С. Ставицкая, *Термоэлектрическое охлаждение.* (Изд-во АН СССР, Москва-Ленинград, 1956).
- [12] А.Ф. Иоффе, *Полупроводниковые термоэлементы* (Изд-во АН СССР, Москва-Ленинград, 1960).
- [13] H.J. Goldsmid, R.W. Douglas, *British Journal of Applied Physics* 5(11), 386 (1954).
- [14] H.J. Goldsmid, *J. Electronics* 1, 218 (1955).
- [15] С.С. Синани, Г.Н. Гордякова, *Журнал технической физики* 26(10), 2398 (1956).
- [16] Г.И. Шмелев, *Физика твердого тела* 1, 63 (1959).
- [17] Г.И. Шмелев, *Сплавы на основе трехкомпонентных соединений для термоэлементов*, Канд.дисс. (1949).
- [18] Л.П. Булат, Е.К. Иорданшвили, А.А. Пустовалов, М.И. Федоров, *Термоэлектричество* 4, 7 (2009).
- [19] Г.И. Шмелев, *Ав.св. № 109343 СССР. Термоэлемент и способ соединения его ветвей* (1952).
- [20] Г.В. Кокош, С.С. Синани, *Физика твердого тела* 1, 89 (1959).
- [21] С.В. Айрапетянц, Б.А. Ефимова, *Журнал технической физики* 28(8), 1768 (1958).
- [22] Г.В. Кокош, С.С. Синани, *Физика твердого тела* 2(6), 1118 (1960).
- [23] С.В. Satterthwaite, R.W.Ure, *Physical review* 108(5), 1164 (1957).
- [24] H. Benel, *Compt. Rend. Acad. Sci. Paris*, 247(5), 584 (1958).
- [25] U. Birkholz, *Zeitschrift für Naturforschung* 13A, 780 (1958).
- [26] T.C. Harman, V. Paris, S.E. Miller, H.L. Goering, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 2(3), 181 (1957).
- [27] T.S. Schilliday, *J.Appl. Phys.* 28(9), 1035 (1957).
- [28] Б.М. Гольцман, В.А. Кудинов, И.А. Смирнов, *Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе теллурида висмута ( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ).* (Наука, Москва, 1972).
- [29] H.J. Goldsmid, A.R. Sheard, D.A. Wright, *Br. J. Appl. Phys.* 9, 365 (1958).
- [30] M. Aoki, *Japan J. of Applied Physics* 28(2), 77 (1959).
- [31] M. Aoki, Z.P. Chang, *Japan J. of Applied Physics* 28(2), 82 (1959).
- [32] M. Aoki, Z.P. Chang, *Japan J. of Applied Physics* 28(2), 85 (1959).
- [33] M. Kikuchi, T. Iizuka, *Bulletin of the electrotechnical laboratory* 23, 671 (1959).
- [34] А.С. Охотин, А.А. Ефремов, В.С. Охотин, А.С. Пушкарский (под.ред А.Р. Регеля), *Термоэлектрические генераторы.* (Атомиздат, Москва, 1976).
- [35] H.J. Goldsmid, *Materials* 7, 2577 (2014).
- [36] Л.И. Анатичук, *Термоелектрика* 2, 7 (2007).

- [37] D.M. Rowe, Thermoelectric Handbook. Macro to Nano (CRC Press, Taylor and Francis Group, Boca Raton, London, New York, 2006).

O.V. Nitsovich<sup>1,2</sup>, M.V. Serbyn<sup>1,2</sup>

## **Fragments From the History of the Invention of Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> and its First Practical Uses**

<sup>1</sup>*Institute of Thermoelectricity of the NAS and MES of Ukraine, Chernivtsi, Ukraine*

<sup>2</sup>*Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University, Chernivtsi, Ukraine*

The paper presents an analysis of information on the research and use of materials on the basis of Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, as a thermoelectric material. It was established that Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, as a thermoelectric material, was first investigated in 1905, and was practically applied in thermoelectric devices in the 1950s. The main tendencies of the current state of thermoelectric material science are determined.

**Key words:** bismuth telluride, thermoelectricity, thermoelectric efficiency.

Я.С. Буджак<sup>1</sup>, Т. Вацлавски<sup>2</sup>

## Множина важливих кінетичних властивостей кристалів та їх залежність від механізмів розсіювання носіїв зарядів

<sup>1</sup>Національний університет «Львівська політехніка», в.С.Бандери,12, м. Львів, Україна, 79013, e-mail: [jabudjak@ukr.net](mailto:jabudjak@ukr.net)

<sup>2</sup>Краківська політехніка, в. Варшавська, 24, м. Краків, Польща, 31-155, e-mail: [tadeuszwaclawski00@gmail.com](mailto:tadeuszwaclawski00@gmail.com)

В нерівноважній термодинаміці відомі узагальнені рівняння електропровідності та теплопровідності. Вони описують відгук провідного середовища на дію дрейфових полів в ньому та магнітного поля. В ці рівняння входять феноменологічні тензори та коефіцієнти, які визначають всю множину важливих кінетичних властивостей провідних кристалів. Отже, для в'яснення природи властивостей кристала необхідно в'яснити природу множини кінетичних тензорів і коефіцієнтів, які входять в узагальнені рівняння електропровідності та теплопровідності. В даній роботі вся множина цих важливих величин для ізотропних кристалів методами статистичної фізики розраховуються при загальних умовах спостереження.

**Ключові слова:** потенціал Гіббса, ентропія, електропровідність, теплопровідність, алгоритм, тензор.

Стаття поступила до редакції 28.10.2018; прийнята до друку 15.12.2018.

### I. Кінетичні властивості кристалів

У нерівноважній термодинаміці показано, що коли в провідному кристалі створити електричне поле з напруженістю  $\mathbf{E}$ , або градієнт температури  $\nabla_{\mathbf{r}} T$  (ці збурення в кристалі можуть існувати і одночасно), і помістити цей кристал в магнітне поле з вектором індукції  $\mathbf{B}$ , то в кристалі за наявності таких полів виникають процеси перенесення електрики і теплоти. Вони описуються першим та другим законами нерівноважної термодинаміки:

$$\frac{dU_e}{dt} = -\text{div} \mathbf{q} + \mathbf{j} \mathbf{E}, \quad \text{I} \quad \text{-- (перший закон нерівноважної термодинаміки);}$$

$$\frac{dS_e}{dt} = \frac{1}{T} \left( \mathbf{q} \mathbf{E} - \frac{\mathbf{q} \nabla_{\mathbf{r}} T}{T} \right). \quad \text{II} \quad \text{-- (другий закон нерівноважної термодинаміки);}$$

У цих рівняннях  $\mathbf{j}$ ,  $\mathbf{q}$  – це вектори густини електричного струму та теплового потоку, а  $U_e$ ,  $S_e$  – це, відповідно, внутрішня енергія та ентропія системи.

В статистичній фізиці показано, що при зростанні ентропії в термодинамічній системі мають місце

явища переносу теплоти і електрики (явища електропровідності та теплопровідності), і, навпаки, якщо в системі мають місце явища переносу теплоти і електрики то її ентропія зростає.

У нерівноважній термодинаміці показано, що явища електропровідності та теплопровідності кристала відповідно описуються такими узагальненими рівняннями електропровідності і теплопровідності:

$$\mathbf{j} = \left( s_{ik}(\mathbf{B}) \right) \mathbf{E} - \left( b_{ik}(\mathbf{B}) \right) \nabla_{\mathbf{r}} T, \quad (1)$$

$$\mathbf{q} = \left( g_{ik}(\mathbf{B}) \right) \mathbf{E} - \left( h_{ik}(\mathbf{B}) \right) \nabla_{\mathbf{r}} T, \quad (2)$$

Рівняння (1) та (2) – це загальновідомі в нерівноважній термодинаміці узагальнені рівняння електропровідності та теплопровідності. Вони описують відгук провідного середовища на дію електричного поля, градієнта температури та магнітного поля. Феноменологічні постійні, які входять в ці рівняння  $\left( s_{ik}(\mathbf{B}) \right)$ ,  $\left( b_{ik}(\mathbf{B}) \right)$ ,  $\left( g_{ik}(\mathbf{B}) \right)$ ,  $\left( h_{ik}(\mathbf{B}) \right)$  – це тензори кінетичних коефіцієнтів, які певним способом характеризують багато матеріальних властивостей провідного середовища (кристала). Вони володіють такими властивостями симетрії Онзагера:

$$(s_{ik}(\dot{B})) = (s_{ki}(-\dot{B})); (b_{ik}(\dot{B})) = (b_{ki}(-\dot{B})); (g_{ik}(\dot{B})) = T (b_{ki}(-\dot{B})), \quad (3)$$

Рівняння (1) та (2) в ізотропних кристалах шляхом лінійного перетворення, враховуючи властивості симетрії Онзагера (3), можна привести до такого вигляду:

$$\dot{E} = (r_{ik}(\dot{B}))_j^i + R(\dot{B})[\dot{B} \times j] + (a_{ik}(\dot{B})) \nabla_r \mathbf{r} T + N(\dot{B})[\dot{B} \times \nabla_r \mathbf{r} T], \quad (4)$$

$$\mathbf{q} = (p_{ik}(\dot{B}))_j^i + P(\dot{B})[\dot{B} \times j] - (c_{ik}(\dot{B})) \nabla_r \mathbf{r} T + S(\dot{B})[\dot{B} \times \nabla_r \mathbf{r} T], \quad (5)$$

В цих рівняннях квадратними дужками позначені векторні добутки відповідних векторів.

Фізичний зміст феноменологічних тензорів та коефіцієнтів рівнянь (4)-(5) легко можна з'ясувати за допомогою різних феноменологічних законів нерівноважної термодинаміки, які описують всю сукупність гальваномагнітних і термомагнітних явищ в напівпровідникових кристалах.

Такий аналіз показує, що в цих рівняннях  $(r_{ik}), (a_{ik}), (p_{ik}), (c_{ik})$  – це, відповідно, матеріальні тензори питомого опору, ефекту Зеебека, ефекту Пельтье та питомої теплопровідності кристалу;  $R, N, P, S$  – це відповідно коефіцієнти ефектів Холла, Нернста-Еттінгсгаузена, Нернста та Рігі-Ледюка.

Всі тензори і коефіцієнти, у відповідності з принципом симетрії Онзагера для кінетичних коефіцієнтів, можуть бути лише парними функціями вектора магнітної індукції.

Ці формули зв'язку дають можливість зіставляти результати експериментальних вимірювань з висновками макроскопічної теорії нерівноважної термодинаміки. Вони показують, що при наявності магнітного поля в кристалі, відносно прості явища електропровідності і теплопровідності ускладнюються.

В цьому випадку появляються додаткові, так звані, гальваномагнітні і термомагнітні ефекти. Перші зумовлені дією магнітного поля на омичну частину електричного струму, а другі – на теплову, у відповідності з узагальненим рівнянням електропровідності (1), бо електричний струм складається із омичної частини, пропорційної напруженості електричного поля  $\dot{E}$ , і теплової, пропорційної градієнту температури  $\nabla_r \mathbf{r} T$ .

Всі тензори і коефіцієнти, які входять в ці рівняння, мають прагматичні значення для сучасної твердотілої електроніки, бо вони характеризують різні властивості кристалів, які використовуються у виробництві приладів і систем твердотілої електроніки.

## II. Статистичні розрахунки кінетичних властивостей кристалів

Як показано в роботах [1, 2, 5] всі кінетичні властивості кристала статистичними методами розраховуються за допомогою великого канонічного потенціалу Гіббса:

$$\Omega = -2kT \sum_p \ln \left\{ 1 + \exp \left( \frac{m + \Delta m_p^r - e_p^r}{kT} \right) \right\}, \quad (6)$$

Цей потенціал детально описаний в цитованих роботах, в яких приведені розрахунки за допомогою цього потенціалу всієї множини важливих кінетичних властивостей ізотопних напівпровідникових 3D, 2D та 1D кристалів.

В сучасній літературі кристали з макроскопічними розмірами позначають знаками 3D, тонкопластинкові кристали мікроскопічної товщини  $d$  позначають знаками 2D, а ниткоподібні кристали товщини  $d$  позначають знаками 1D.

Приведені розрахунки показують, що кінетичні властивості 3D кристалів в слабкому магнітному полі або за його відсутності описуються такими алгоритмічними формулами:

$$r(m^\bullet, T) = \frac{1}{en} \frac{I(0,0, m^\bullet, T)}{U(r, T) I(0,1, m^\bullet, T)}, \quad (7)$$

$$R(m^\bullet, T) = \frac{1}{zen} \frac{I(0,0, m^\bullet, T) I(0,2, m^\bullet, T)}{I(0,1, m^\bullet, T)^2}, \quad (8)$$

$$a(m^\bullet, T) = \left( \frac{k}{ze} \right) \left[ \frac{I(1,1, m^\bullet, T)}{I(0,1, m^\bullet, T)} - m^\bullet \right], \quad (9)$$

$$N(m^\bullet, T) = \left( \frac{k}{e} \right) U_H(m^\bullet, T) \left[ \frac{I(1,1, m^\bullet, T)}{I(0,1, m^\bullet, T)} - \frac{I(1,2, m^\bullet, T)}{I(0,2, m^\bullet, T)} \right], \quad (10)$$

$$p(m^\bullet, T) = T a(m^\bullet, T), \quad (11)$$

$$P(m^\bullet, T) = T N(m^\bullet, T), \quad (12)$$

$$c(m^\bullet, T) = \left( \frac{k}{e} \right)^2 \frac{T}{r(m^\bullet, T)} \left[ \frac{I(2,1, m^\bullet, T)}{I(0,1, m^\bullet, T)} - \left( \frac{I(1,1, m^\bullet, T)}{I(0,1, m^\bullet, T)} \right)^2 \right], \quad (13)$$

$$U_H(\mathbf{m}^\bullet, T) = U(r, T) \frac{I(0,2, \mathbf{m}^\bullet, T)}{I(0,1, \mathbf{m}^\bullet, T)}; U_D(\mathbf{m}^\bullet, T) = U(r, T) \frac{I(0,1, \mathbf{m}^\bullet, T)}{I(0,0, \mathbf{m}^\bullet, T)}, \quad (14)$$

$$n(\mathbf{m}^\bullet, T) = Nc(T)I(0,0, \mathbf{m}^\bullet, T), \quad (15)$$

Ці формули показують, що анізотропія набута кристалом під дією магнітного поля зникає, якщо вектор магнітної індукції  $\mathbf{B}$  цього поля відповідає умові слабого магнітного поля  $\left( (u(e, T)B_3)^2 \ll 1 \right)$ , або за його відсутності.

В списку цих формул  $U_H(\mathbf{m}^\bullet, T)$  та  $U_D(\mathbf{m}^\bullet, T)$  – це відповідно холлівська та дрейфова рухливості носіїв зарядів кристала;  $I(i, j, \mathbf{m}^\bullet, T)$  – головний розрахунковий функціонал, а  $U(r, T)$  та  $Nc(T)$  – відповідні коефіцієнти розрахункових функцій

В цих формулах  $I(i, j, \mathbf{m}^\bullet, T)$  – головний розрахунковий функціонал, який розрахований для довільного ізотропного закону дисперсії носіїв струму:

$$\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m\mathbf{m}^\bullet} = \frac{p^2}{2m\mathbf{m}^\bullet} = E(e), \quad (16)$$

де  $m$  – маса вільного електрона, а  $\mathbf{m}^\bullet$  – відносна ефективна маса носія заряду в кристалі.

В цій формулі  $E(e)$  – однорідна квантово-механічна функція енергії першого порядку. Для ізотропного параболічного закону дисперсії і для ізотропного закону Кейна вона відповідно дорівнює:

$$U(r, T) = \left[ \frac{1}{T} (U_A d(0, r) + U_O d(1, r)) + U_I d(2, r) \right] (\mathbf{m}^\bullet)^{(r-5/2)} T^{(r-1/2)}, \quad (18)$$

де  $U_A, U_O, U_I$  – розмірні константи кристала, які залежать від природи кристала та від природи механізмів розсіювання носіїв струму на дефектах кристалічної ґратки, а  $d(m, n)$  – це відома функція Кронеккера, вона має такі значення:  $d(m, n) = 1$ , якщо  $m = n$ ,  $d(m, n) = 0$ , якщо  $m \neq n$ .

$$I(i, j, \mathbf{m}^\bullet, T) = \int_0^\infty x^i u(x)^j E(x)^{3/2} \left( -\frac{\partial f_0}{\partial x} \right) dx = \int_0^\infty x^i \frac{(E(x))^{(rj-j/2+3/2)}}{\left( \frac{dE(x)}{dx} \right)^{2j}} \left( -\frac{\partial f_0}{\partial x} \right) dx, \quad (19)$$

а коефіцієнт  $Nc(T)$  формулі (15) дорівнює:

$$Nc(T) = \frac{8}{3\sqrt{p}} \left( \frac{2p m \mathbf{m}^\bullet kT}{h^2} \right)^{3/2}, \quad (20)$$

$$E(e) = e, \quad E(e) = e + \frac{e^2}{E_G}, \quad (16a)$$

де  $E_G$  – ширина забороненої зони енергії носіїв зарядів кристалу.

Для закону дисперсії (16) головний розрахунковий функціонал  $I(i, j, \mathbf{m}^\bullet, T)$  має таке значення:

$$I(i, j, \mathbf{m}^\bullet, T) = \int_0^\infty x^i u(x)^j E(x)^{3/2} \left( -\frac{df_0}{dx} \right) dx, \quad (17)$$

В цьому функціоналі функцію  $U(r, T)u(x)$  – називають функцією розсіювання. Вона описує вплив механізмів розсіювання носіїв струму на дефектах кристалічної ґратки на кінетичні властивості кристалів, а показник розсіювання  $r$  залежить від природи кристала та природи дефектів в ньому.

Квантово-механічні розрахунки показують [1, 3-5], що для закону дисперсії (16):

$$U(r, T)u(x) = U(r, T) \frac{E(x)^{(r-1/2)}}{\left( \frac{dE(x)}{dx} \right)^2},$$

де  $U(r, T)$  – розмірна функція температури з розмірністю рухливості, вона описується такою формулою:

## Висновки

Отже, в підсумку маємо, що для закону дисперсії (16) безрозмірний функціонал  $I(i, j, \mathbf{m}^\bullet, T)$  має таке значення:

Алгоритмічні формули (7-15) з функціоналом (19) повністю вияснюють природу всієї множини актуальних кінетичних властивостей кристалів.

В зв'язку з цим, вони мають практичні застосування в дослідницьких лабораторіях

твердотілої електроніки, в яких синтезують різні напівпровідникові кристали та експериментально досліджують їх кінетичні властивості.

Основна мета таких досліджень – це виявлення природи відповідних властивостей кристалів та прогнозування синтезу кристалів із заданими властивостями.

На практиці, як правило, при таких дослідженнях закон дисперсії носіїв струму кристала (16) вважається відомим. Тому для виявлення природи відповідних властивостей кристала за допомогою алгоритмічних формул (7-15) необхідно знати, вже описану вище, функцію розсіювання, яка залежить від механізмів розсіювання носіїв струму на дефектах кристалічної ґратки кристала і характеризується показником розсіювання  $r$ .

Для визначеного  $r$  і відомого закону дисперсії (16) функція розсіювання має відоме значення і тоді, як детально описано в роботах [2-5], всі кінетичні коефіцієнти (7-15) можна теоретично розрахувати.

Практично, показник розсіювання  $r$  найчастіше визначають за допомогою регресивного аналізу кривої залежності логарифма холлівської рухливості від логарифма температури кристала за шкалою Кельвіна. Необхідно відмітити, що холлівська

$$\text{рухливість } Ur(T) \text{ дорівнює } Ur(T) = \frac{R(T)}{r(T)}.$$

Рухливість  $Ur(T)$  – це експериментально вимірювана величина. Маючи множину значень

$Ur(T_i) = Ur_i$  в залежності від множини значень температури  $T_i$ , побудуємо графік залежності  $\ln(Ur_i)$  від  $\ln(T_i)$ . Теоретичний аналіз цього графіка показує, що він має такий аналітичний вигляд:

$$\ln(Ur(T_i)) = a + b \cdot \ln(T_i).$$

Коефіцієнти  $a$  і  $b$  в цьому рівнянні, відповідно, називають коефіцієнтами регресії. Вони корелюють з показником розсіювання  $r$  і за цією кореляцією легко можна визначити величину  $r$ , як описано в роботі [5]. Для визначеного  $r$  всі кінетичні коефіцієнти  $Kt(T)$  можна теоретично розрахувати і зіставити їх з експериментальними  $Ke(T)$ . Збіжність експериментальних даних і теоретичних можна оцінювати за допомогою вписаного в комп'ютерний пакет MathCAD коефіцієнта кореляції Пірсона  $\text{corr}(Ke(T), (Kt(T))) \leq 1$ .

Цей коефіцієнт кореляції при добрій збіжності даних дорівнює одиниці, або, за значеннями, дуже близький до одиниці. При слабкій збіжності теоретичних і експериментальних даних коефіцієнт кореляції досить помітно менший від одиниці.

**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 (Простір М, Львів, 2017).
- [3] Б.М. Аскеров, Кинетические эффекты в полупроводниках (Наука, Ленинград, 1970).
- [4] Б.М. Аскеров, Электронные явления переноса в полупроводниках (Наука, Москва, 1985).
- [5] Я.С. Буджак, Технічні вісті 39(1), 40(2), 36 (2014).

Ya.S. Budzhak<sup>1</sup>, T. Waclawski<sup>2</sup>

## A Set of the Important Kinetic Properties of Crystals and Their Dependence on the Charge Carriers' Scattering Mechanisms

<sup>1</sup>State University Lvivska Polytechnica, Lviv-79013, Ukraine, e-mail: [jabudjak@ukr.net](mailto:jabudjak@ukr.net)

<sup>2</sup>Cracow University of Technology, Cracow 31-155, Poland, e-mail: [tadeuszwaclawski00@gmail.com](mailto:tadeuszwaclawski00@gmail.com)

In non-equilibrium thermodynamics, there are known the generalized equations of electrical and heat conduction. They describe the response of conducting medium to the action of drift fields in the medium as well as a magnetic field. The phenomenological tensors and coefficients in these equations describe all set of the important kinetic properties of conducting crystals. Therefore, to provide an explanation for the nature of the crystal properties, the nature of a set of the kinetic tensors and coefficients must be explained. In this paper, under general observation conditions, the whole set of these quantities that are important for isotropic crystals, is calculated with the use of statistical physics methods.

**Keywords:** Gibbs potential, entropy, electrical conduction, heat conduction, algorithm, tensor.

М.Д. Борча<sup>1</sup>, М.С. Солодкий<sup>1</sup>, С.В. Баловсяк<sup>1</sup>, І.М. Фодчук<sup>1</sup>, А.Р. Кузьмін<sup>1</sup>  
В.М. Ткач<sup>2</sup>, К.А. Ющенко<sup>3</sup>, А.В. Звягінцева<sup>3</sup>

## Визначення локальних деформацій в околі зварного шва нікелевого сплаву за даними енергетичних Фур'є спектрів картин Кікучі

<sup>1</sup>Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича, вул. Коцюбинського, 2, 58012, м. Чернівці, Україна, e-mail: [ifodchuk@ukr.net](mailto:ifodchuk@ukr.net)

<sup>2</sup>Інститут надтвердих матеріалів імені В.М. Бакуля НАН України вул. Автозаводська, 2; 03142, м. Київ, Україна

<sup>3</sup>Інститут електрозварювання ім. Є. О. Патона НАН України, вул. Боженко, 11, 03680, м. Київ, Україна

Для визначення значень середніх деформацій в локальних областях поблизу тріщин зварного шва нікелевого сплаву NiCrFe при аналізі картин Кікучі використано методи енергетичного Фур'є спектру та дискретного двомірного Фур'є перетворення. Суміщення зображень Кікучі за допомогою генетичних алгоритмів та виділення білого гаусівського шуму дало можливість більш повно врахувати вплив інструментальних факторів на формування картин дифракції відбитих електронів.

**Ключові слова:** сплави типу Ni-Cr-Fe, зварні шви, метод Кікучі, Фур'є перетворення, деформації.

*Стаття постуила до редакції 04.12.2018; прийнята до друку 15.12.2018.*

### Вступ

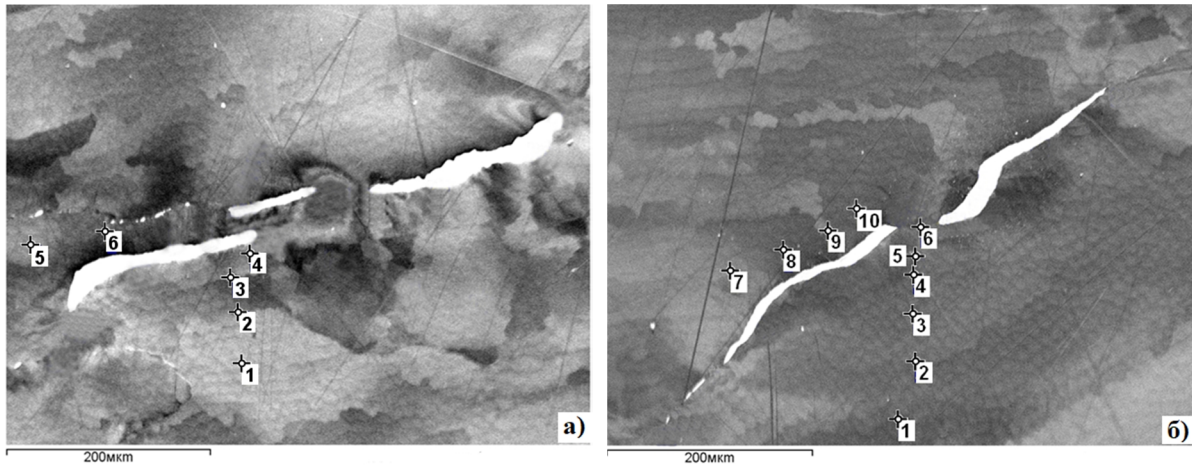
Структурні порушення ґратки в околі зварювального шва нікелевого сплаву проявляються в характерній зміні просторового розподілу яскравості електронно-дифракційних зображень (картин Кікучі): в зміні відстані між осями зон [1-3] і кутів між смугами Кікучі [4], а також зі зміни ширини [3, 5] і інтегральної інтенсивності [3, 6] профілів смуг Кікучі. Визначити точні геометричні параметри смуг Кікучі досить складно [2, 7], оскільки межі смуг описуються непрямыми лініями, а гіперболами [1]. Крім того, експериментальні зображення смуг Кікучі в більшій чи меншій мірі розмиті, що значно обмежує точність зчитування профілів смуг. За результатами робіт [8, 9] відомо, що ступінь розмиття електронно-дифракційного зображення, а відповідно і його спектр, залежать від деформацій дослідженого кристалу. Якщо картини Кікучі отримані в однакових умовах, то вважається, що їх розмиття (згладжування) викликано виключно деформаціями кристалічної ґратки. Для визначення степені розмиття картин дифракції найбільш підходящим є двовимірне перетворення Фур'є [10].

В даній роботі для визначення локальних деформацій кристалів запропоновано аналізувати

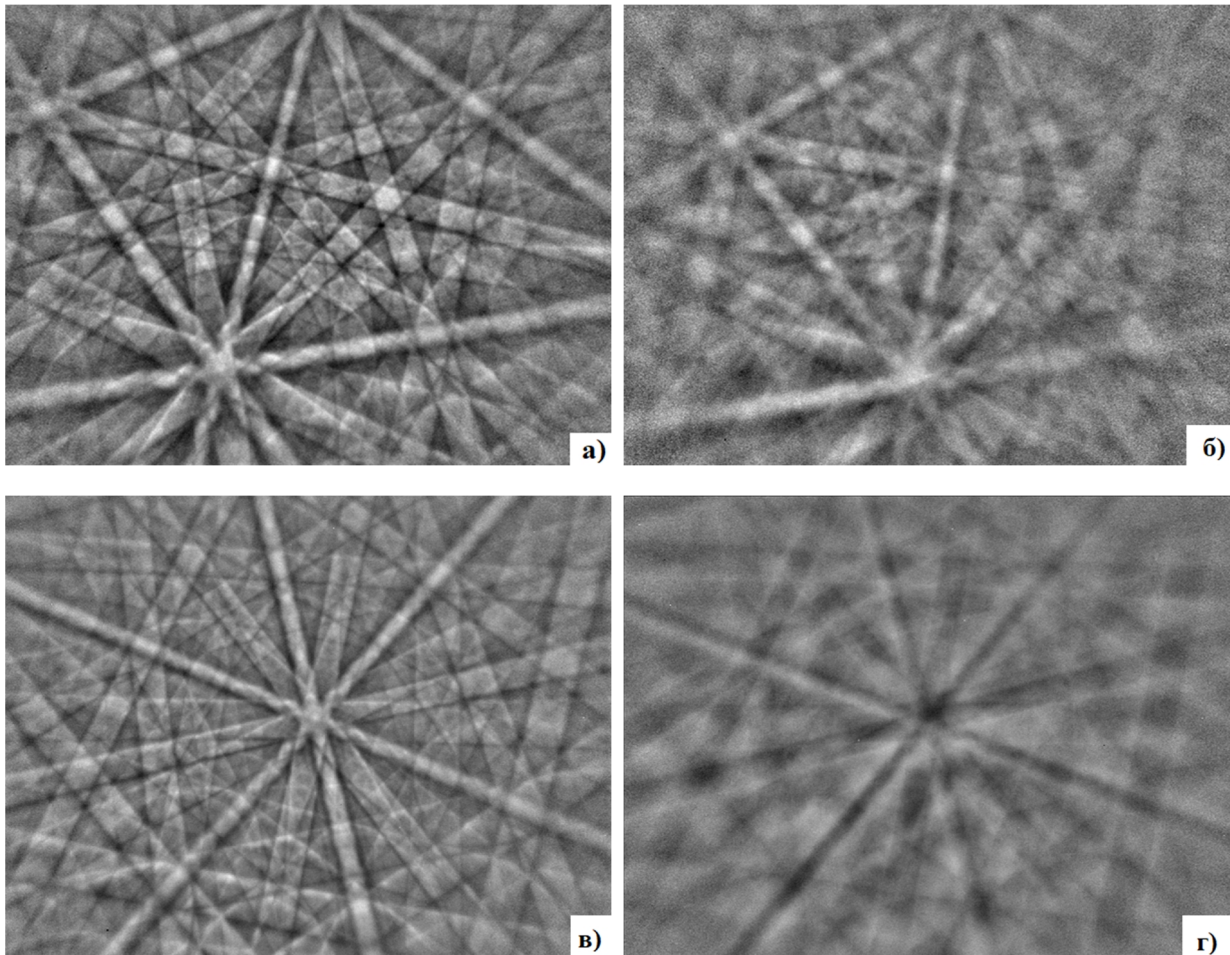
енергетичний спектр зображень смуг Кікучі, який розраховується на підставі двомірного перетворення Фур'є. Енергетичний спектр розраховується для всього зображення, що зменшує вплив спотворень експериментальних картин Кікучі на точність визначення локальних деформацій кристалів. Експресність підходу і його інтегральний характер є вагомим доповненням до існуючих методів визначення деформацій з картин Кікучі.

### I. Експериментальна частина

Експериментальні дослідження поверхні двох зразків (А і Б) зварного шва нікелевого сплаву проводилися за допомогою скануючого растрового електронного мікроскопа фірми «Zeiss» EVO-50 з використанням CCD-детектора [10]. Зображення дифракції зворотно відбитих електронів (рис. 2) отримані в локальних областях для кожного досліджуваного зразка (рис. 1). Кут падіння пучка електронів на поверхню кристалу становив 70°. Визначалися величини деформацій в окремих субзернах та на границях між ними. Використані способи і методика дають підвищену точність і надійність результату.



**Рис. 1.** Фрагменти (580 × 440 мкм) топографічних зображень поверхні зразка зварного шва нікелевого сплаву: а) зразок А; б) зразок Б; маркерами вказані області № 1-№ 6 (зразок А) і №1-№10 (зразок Б), в яких отримані картини Кікучі [10].



**Рис. 2.** Зображення  $f$  смуг Кікучі, отримані від різних областей кристалів (рис. 1): а) область № 1 зразка А; б) область № 4 зразка А; в) область № 8 зразка Б; г) область № 6 зразка Б; розмір зображень  $M \times N = 1006 \times 766$  пікселів.

Експериментальні картини Кікучі (рис. 2) від різних ділянок одного і того ж зразка характеризуються різним ступенем розмиття дифракційних смуг. Очевидно, що чим більше деформації в певній ділянці зразка, тим більш розмитою є відповідна картина Кікучі. Допускається, що сума амплітуд просторових частот двомірного

Фур'є перетворення картин Кікучі (ступінь розмиття зображення) взаємопов'язана з розподілом інтенсивності по перетину смуг Кікучі.



## II. Теоретичні співвідношення. Енергетичний Фур'є спектр зображення смуг Кікучі

Цифрове зображення смуг Кікучі записується в прямокутну матрицю  $f = f(i, k)$ , де  $i$  – номер рядка,  $k$  – номер стовпця;  $i = 1, \dots, M$ ,  $k = 1, \dots, N$ ;  $M$  – висота зображення в пікселях (кількість значень сигналу за висотою),  $N$  – ширина зображення в пікселях. Обробка зображень виконується в програмному

середовищі MatLab [11, 12], яскравість початкового зображення у відтінках сірого нормується в діапазоні від 0 до 1. Ступінь розмиття картин Кікучі, отриманих від різних областей кристала, істотно різняться (рис. 2), тому для кількісної оцінки ступеня розмиття зображень смуг Кікучі в даній роботі використані їх спектри.

Спектр Фур'є  $F$  зображення смуг Кікучі  $f$  розраховується за допомогою швидкого двовимірного дискретного Фур'є перетворення (Discrete Fast Fourier Transform) за формулою [11]:

$$F(m, n) = \sum_{i=0}^M \sum_{k=0}^N f(i, k) \cdot \exp\left(-2\pi \cdot j \left( \frac{m \cdot (i-1)}{M} + \frac{n \cdot (k-1)}{N} \right)\right), \quad (1)$$

де  $m, n$  – номери частот по висоті і по ширині,  $m = 1, 2, \dots, M$ ;  $n = 1, 2, \dots, N$ ;  $j$  – уявна одиниця.

Номерами частот  $(m, n)$  відповідають значення їх просторових частот  $(u, v)$  на спектрі за висотою і шириною відповідно, які розраховуються за формулою:

$$u = \frac{m}{M}, \quad v = \frac{n}{N}, \quad (2)$$

Аналіз спектру спрощується, якщо перемістити початок координат змінних  $m$  і  $n$  в центр  $(M_C, N_C)$  частотного прямокутника. В результаті такого зміщення початку системи координат  $mn$  спектр Фур'є  $F$  перетворюється в центрований спектр Фур'є  $F_C$ , центру якого відповідають нульові частоти  $(u = 0, v = 0)$ .

Частотні параметри зображень (наприклад, середню просторову частоту) прийнято розраховувати для енергетичного спектра  $P_S$  зображень. Для позначення енергетичного спектра  $P_S$  також використовуються терміни «спектральна функція» або «спектральна густина» [11-13]. Енергетичний спектр  $P_S$  зображення смуг Кікучі  $f$  дорівнює квадрату модуля  $F_C$ :

$$P_S = |F_C|^2, \quad (3)$$

Для подальшої обробки енергетичні спектри картин Кікучі представлені в логарифмічному

масштабі, що дозволяє обробляти складові спектра з незначною амплітудою. Енергетичний спектр  $P_S$  перетворюється до логарифмічного масштабу за формулою:

$$P_{SL} = \ln(C_L + P_S), \quad (4)$$

де  $C_L$  – константа, якою можна регулювати контраст і колірну гамму при візуалізації (за замовчуванням  $C_L = 1$ ).

Отримані енергетичні спектри  $P_S$  істотно залежать від розмиття смуг Кікучі на зображеннях, а відповідно і від деформацій досліджених кристалів. Енергетичний спектр описується середнім арифметичним значенням  $m_{P_{Sg}}$ , яке визначається без врахування постійної складової яскравості зображення (нульової частоти). Значення  $m_{P_{Sg}}$  залежить від амплітудних параметрів зображення, а відповідно частково залежить від експериментальних умов отримання зображення. Тому для визначення деформацій досліджених кристалів в роботі використано частотні параметри зображень, які залежать тільки від параметрів досліджених об'єктів

На основі енергетичного спектра  $P_S$  шляхом лінійної інтерполяції розраховується його радіальний розподіл  $P_R(d)$ , де  $d$  – цілочисельні значення відстані від елемента спектра  $(m, n)$  до його центру  $(M_C, N_C)$ ,  $d = 1, \dots, N_R$ ,  $N_R = [N_{min}/2]$ ,  $N_{min} = \min(M, N)$  –

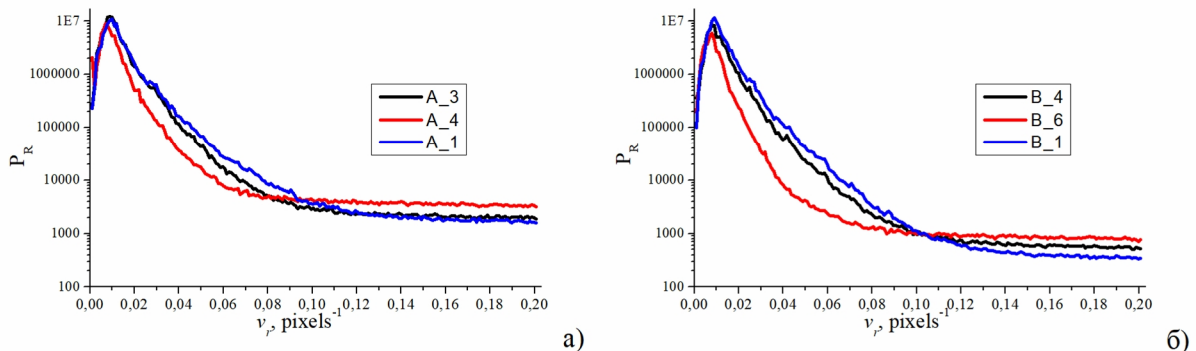


Рис. 3. Фрагменти радіальних розподілів  $P_R(v_r)$  енергетичних спектрів  $P_S$  для низьких і середніх просторових частот; а) для зразка А для областей № 1, № 3 та № 4; б) зразка В для областей № 1, № 4 та № 6.

мінімальний розмір зображення  $f$  (рис. 2). Значення  $P_R(d)$  рівні середньому арифметичному  $P_S(m, n)$  для дискретних значень  $d$ . Кожному значенню відстані  $d$  (номеру просторової радіальної частоти) відповідає значення просторової радіальної частоти

$$v_r = \frac{d}{N_{\max}}, \quad (5)$$

де  $N_{\max} = \max(M, N)$  – максимальний розмір зображення  $f$ .

Згідно (5) максимальне значення радіальної частоти  $v_{rMax} = N_{\min} / 2N_{\max}$ ; для досліджених зображень  $v_{rMax} = 0.38$ .

Отримані радіальні розподіли  $P_R$  мають характерну форму для кожної дослідженої області і, також як і енергетичні спектри  $P_S$ , описують деформації досліджених кристалів (рис. 3). На рис. 3 наведено характерні фрагменти радіальних розподілів  $P_R(v_r)$  енергетичних спектрів  $P_S$  для трьох областей кожного зразка. Розподіл інтенсивності радіального енергетичного спектра залежить від розподілу інтенсивності ліній Кікучі, а відповідно, і від структурних параметрів досліджуваної області зразка.

У даній роботі не враховується кутовий розподіл енергетичного спектра  $P_S$  (оскільки аналізуються смуги Кікучі для всіх напрямків), тому для подальшого аналізу використано радіальні розподіли  $P_R$  енергетичного спектра. Розподіл  $P_R$  в нашому випадку несе практично ту ж інформацію про частотні параметри зображення, що і енергетичні спектри, але має меншу розмірність.

Середня просторова частота  $v_{CR0}$  зображення  $f$  розраховується на основі радіального розподілу  $P_R(d)$  без врахування постійної складової (нульової частоти з номером  $d = 1$ ) за формулою [14]

$$v_{CR0} = \frac{\sum_{d=2}^{d=N_R} P_R(d) \cdot v_r(d)}{\sum_{d=2}^{d=N_R} P_R(d)}, \quad (6)$$

Середній просторовий частоті  $v_{CR0}$  відповідає середній просторовий період:

$$T_{CR0} = \frac{1}{v_{CR0}}, \quad (7)$$

Відзначимо, що чим більше розміте зображення смуг Кікучі  $f$ , тим більший просторовий період  $T_{CR0}$  відповідає такому зображенню.

На експериментальних зображеннях картин Кікучі присутній значний рівень височастотного шуму, який проявляється на радіальних розподілах  $P_R$  у вигляді фону, особливо при високих просторових частотах  $v_r > 0,2$  пікселів<sup>-1</sup>. Така шумова складова радіальних розподілів  $P_R$  призводить до спотворення розрахованих значень середньої просторової частоти  $v_{CR0}$ . Тому для обчислення уточненої середньої частоти  $v_{CR}$  на радіальних розподілах  $P_R$  шумова складова видаляється.

Експериментальні зображення смуг Кікучі отримані при відносно низькій освітленості, тому в якості моделі шуму використано адитивний білий гаусівський шум (Additive White Gaussian Noise – AWGN) [11, 15]. Шум в моделі AWGN далі будемо спрощено називати гаусовим шумом. Рівень

гаусівського шуму описується його середнім квадратичним відхиленням (СКВ)  $\sigma_N$ . Згідно з моделлю AWGN щільність розподілу ймовірності шуму описується формулою:

$$P_{DF}(z) = \frac{1}{\sqrt{2p} \sigma_N} \exp\left(-\frac{(z - z_C)^2}{2\sigma_N^2}\right), \quad (8)$$

де  $z$  – яскравість зображення,  $z_C$  – математичне очікування шуму,  $\sigma_N$  – СКВ шуму.

### III. Оцінка величини локальних деформацій

В роботі [10] локальні деформації в околі тріщини зварювального шва нікелевого сплаву оцінювалася за допомогою суми  $S_F$  амплітуд гармоніки для відповідного діапазону просторових частот Фур'є-перетворення картини Кікучі. В даній роботі деформації кристалів  $\Delta d/d$  (відносні зміни міжплощинних відстаней) визначаються на основі радіальних розподілів  $P_R$  їх енергетичних спектрів для радіальних просторових періодів

$$e = \frac{\Delta d}{d} = k_{TR} \cdot \frac{\Delta T_{CR}}{T_{CR \min}} = k_{TR} \cdot \frac{(T_{CR} - T_{CR \min})}{T_{CR \min}}, \quad (9)$$

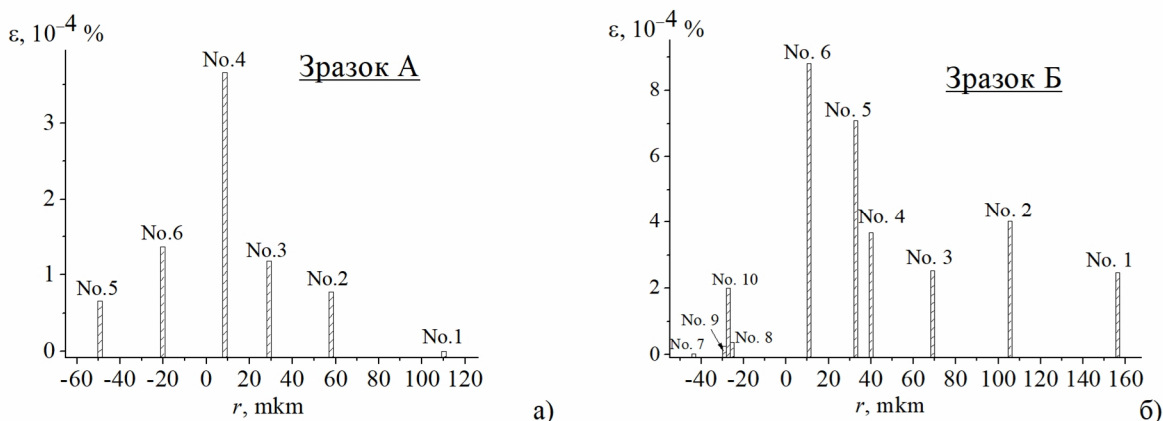
де  $k_{TR} = 14.0$  – коефіцієнт пропорційності,  $T_{CR \min}$  – мінімальний середній просторовий період картин Кікучі для всіх досліджених областей зразка.

Коефіцієнт пропорційності  $k_{TR}$  визначено з урахуванням значень  $\varepsilon$ , отриманих для досліджених областей кристалів методом, в якому аналізується площа під профілем інтенсивності лінії Кікучі [16]. Значення коефіцієнта  $k_{TR}$  вибрано з умови рівності СКВ значень, отриманих з використанням енергетичного спектру і методом аналізу площі під профілем смуги Кікучі [16]. Оскільки у формулі (9) використовується відносна зміна періоду  $T_{CR}$ , то коефіцієнт  $k_{TR}$  не залежить від розмірів зображення смуг Кікучі.

На рис. 4 наведені значення деформацій для кожної ділянки обох зразків. Для зразка Б величини  $\varepsilon$  значно більші, ніж для зразка А, що імовірно пов'язане з більш яскраво вираженою зернистістю структури.

Для зразка А (рис. 4, а, для областей № 1-4) зміна величини деформації при наближенні до тріщини відповідає, у більшій мірі, експоненційній залежності. Зазначимо, що досліджувані локальні області знаходяться на великому зерні однієї кристалографічної орієнтації. Такі зерна, в залежності від кристалографічної орієнтації, характеризуються різними за величиною областями пружної та пластичної деформації. Отримані результати добре корелюють з даними роботи [10]. Це свідчить на користь використання енергетичного спектра Фур'є для аналізу картин Кікучі.

Для областей № 1 - 6 зразка Б, що розміщені до тріщини, залежність  $\varepsilon$  ( $r_{\min}$ ) є іншою, зокрема, для області № 2 значення  $\varepsilon$ , значно більше, чим для областей № 1 і № 3 та майже співмірне для області № 4 (рис. 4, б). Це пояснюється тим, що область № 2



**Рис. 4.** Розподіл значень середніх деформацій в локальних областях тріщини зварного шва нікелевого сплаву: а) зразок А, області № 1-№ 6; б) зразок Б, області № 1-№ 10.

лежить на межі двох субзерен (рис. 2, б).

Значення  $\varepsilon$  для області № 6 (зразка Б) майже у 2.5 рази перевищує відповідне значення деформації для області № 4 зразка А. При цьому, область знаходиться, по суті, на границі проходження тріщини між обома субзернами. Таке значення деформації може свідчити про те, що в межах області № 6 не відбулось, у повній мірі, релаксації напруг, які виникли в процесі пластичної деформації зразка Б.

В межах області № 9 є більш розвиненою мікроструктура зерен, чим для областей № 8 та 10, тому тут значення  $\varepsilon$  більші за величиною ніж для сусідніх областей (рис. 4, б).

Отже, застосування суміщення зображень Кікучі за допомогою генетичних алгоритмів [17] та виділення білого гаусівського шуму для аналізу отриманих картин Кікучі різного ступеню розмиття дало можливість більш повно врахувати вплив інструментальних факторів на формування картин дифракції відбитими електронами. Крім того, використання методу енергетичного спектру в доповнення до методу Фур'є спектру при аналізі картин Кікучі створило додаткові можливості для більш точного визначення значень деформацій в локальних областях поблизу тріщин. При суміщенні зображень мінімізуються їх основні спотворення, такі як: зсув, масштабування за шириною та висотою, поворот, зміна інтенсивності й контрасту. Гаусівський шум на експериментальних зображеннях смуг Кікучі збільшує відхилення від істинного значення вносячи додаткову похибку в отримані результати в процесі обробки зображень. Результати досліджень вказують на слабку кореляцію між значеннями середніх деформацій  $\varepsilon$  і рівнем гаусівського шуму  $\sigma_{NE}$ . Це можна пояснити залежністю рівня гаусівського шуму  $\sigma_{NE}$  від експериментальних умов отримання зображень. Водночас, положення просторової частоти на радіальних розподілах енергетичного спектру дає можливість більш наглядно і точніше визначити різницю у ступені напруження окремих локальних областей в досліджуваних зразках.

## Висновки

1. Використання методу енергетичного Фур'є спектру в доповнення до методу дискретного двовимірного Фур'є перетворення картин дифракції зворотного розсіювання електронів створило додаткові можливості для більш точного визначення значень середніх деформацій в локальних областях поблизу тріщин зварного шва нікелевого сплаву NiCrFe. Значення просторової частоти на радіальних розподілах енергетичного спектру дає можливість більш наглядно і точніше визначити різницю у ступені напруження окремих локальних областей в досліджуваних зразках.

2. Рівень гаусівського шуму на експериментальних зображеннях смуг Кікучі визначено за допомогою апроксимації радіального розподілу енергетичного спектра зображень.

3. Суміщення зображень Кікучі за допомогою генетичних алгоритмів та виділення білого гаусівського шуму для аналізу отриманих картин Кікучі різного ступеню розмиття дало можливість більш повно врахувати вплив інструментальних факторів на формування картин дифракції відбитих електронів.

**Борча М.Д.** – професор, доктор фізико-математичних наук, завідувач кафедри фізики твердого тіла;

**Солодкий М.С.** – аспірант кафедри фізики твердого тіла;

**Баловсяк С.В.** – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри комп'ютерних систем та мереж;

**Фодчук І.М.** – доктор фізико-математичних наук, професор кафедри фізики твердого тіла;

**Кузьмін А.Р.** – аспірант кафедри фізики твердого тіла;

**Ткач В.М.** – доктор фізико-математичних наук, завідувач лабораторії наноструктурних кристалофізичних досліджень та спектрального аналізу;

**Ющенко К.А.** – доктор технічних наук, академік НАН України, заступник директора з наукової роботи;

**Звягинцева Г.В.** – доктор технічних наук, провідний науковий співробітник відділу металургії і технології зварювання високолегованих сталей і сплавів.

- [1] A. Wilkinson, B. Britton, *Mater. Today* 15(9), 366 (2012).
- [2] I.M. Fodchuk, V.M. Tkach, V.G. Ralchenko, A.P. Bolshakov, E.E. Ashkinazi, I.I. Vlasov, Y.D. Garabazhiv, S.V. Balovsyak, S.V. Tkach, O.M. Kutsay, *Diamond Relat. Mater.* 19(5-6), 409 (2010).
- [3] И.М. Фодчук, М.Д. Борча, В.Ю. Хоменко, В.М. Ткач, О.О. Стаценко, К.А. Ющенко, А.В. Звягинцева, Н.О. Червяков, *Металлофиз. новейшие технол.* 38(10), 1321 (2016).
- [4] T.V. Britton, A.J. Wilkinson, *Ultramicroscopy* 114, 82 (2012).
- [5] I.M. Fodchuk, S.V. Balovsyak, M.D. Borchа, Ya.D. Garabazhiv, V.M. Tkach, *Semiconductor physics, quantum electronics and optoelectronics*, 13(1), 262 (2010).
- [6] M.D. Borchа, S.V. Balovsyak, I.M. Fodchuk, V.Yu. Khomenko, V.N. Tkach, *J. Superhard Materials* 35(4), 220 (2013).
- [7] I.M. Fodchuk, S.V. Balovsyak, M.D. Borchа, Ya.D. Garabazhiv, V.M. Tkach, *Phys. Status Solidi A*, 208(11), 2591 (2011).
- [8] D.L. Davidson, *J. Mater. Sci. Lett.* 1(6), 236(1982).
- [9] Y. Yoshitomi, K. Ohta, J. Harase, Y. Suga, *Textures and Microstructures*, 22(4), 199 (1994).
- [10] М. Д. Борча, А. В. Звягинцева, В. М. Ткач, К. А. Ющенко, С. В. Баловсяк, И. М. Фодчук, В. Ю. Хоменко, *Металлофиз. новейшие технол.* 35(10), 1359 (2013).
- [11] Р. Гонсалес, Р. Вудс, *Цифровая обработка изображений* (Техносфера, Москва, 2005).
- [12] Р. Гонсалес, Р. Вудс, С. Эддинс, *Цифровая обработка изображений в среде MatLab* (Техносфера, Москва, 2006).
- [13] R. Gonzalez, R. Woods, *Digital image processing* (Prentice Hall, New Jersey, 2002).
- [14] S. Thonhpanja, A. Phinyomark, P. Phukpattaranont, C. Limsakul, *Electronika IR Elektrotechnika* 19(3), 51 (2013).
- [15] A. L. Bovik. *The Essential Guide to Image Processing* (Elsevier Inc., San Diego, 2009).
- [16] Y. Sasaki, M. Igushi, M. Hino, *Key Engineering materials* 326-328, 237 (2006).
- [17] С.В. Баловсяк, І.М. Фодчук, *Комп'ютинг* 12(2), 160 (2013).

M.D. Borchа<sup>1</sup>, M.S. Solodkyi<sup>1</sup>, S.V. Balovsyak<sup>1</sup>, I.M. Fodchuk<sup>1</sup>, A.R. Kuzmin<sup>1</sup>,  
V.M. Tkach<sup>2</sup>, K.A. Yuschenko<sup>3</sup>, A.V. Zviagintseva<sup>3</sup>

## **Determination of local strains in a neighborhood of cracks in a welded seam of Ni-Cr-Fe according to the power Fourier spectrum of Kikuchi patterns**

<sup>1</sup>Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University, 2 Kotsiubynsky Str., 58012 Chernivtsi, Ukraine, e-mail: [ifodchuk@ukr.net](mailto:ifodchuk@ukr.net)

<sup>2</sup>V. M. Bakul Institute for Superhard Materials, N.A.S. of Ukraine, 2 Avtozavods'ka Str., 04074 Kyiv, Ukraine

<sup>3</sup>E. O. Paton Electric Welding Institute, N.A.S. of Ukraine, 11 Kazimir Malevich Str., 03150 Kyiv, Ukraine

A discrete two-dimensional Fourier transform and the power Fourier spectrum are used for determination of average strains near cracks in a welded seam of Ni-Cr-Fe alloy. The alignment of Kikuchi images with the help of genetic algorithms and subtraction of white Gaussian noise made it possible to more fully take into account the influence of instrumental factors on the formation of electron backscatter diffraction patterns.

**Keywords:** Ni—Cr—Fe alloy, welded seam, Kikuchi method, Fourier transform, deformation.

УДК 535.37

В.П. Махній<sup>1</sup>, Т.М. Мазур<sup>2</sup>, М.М. Березовський<sup>1</sup>, О.В. Кінзерська<sup>1</sup>, В.В. Прокопів<sup>2</sup>

## Діркова провідність тонких шарів кадмій телуриду з домішками Li та Ca

<sup>1</sup>Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича, вул. Коцюбинського, 2, 58000,  
м. Чернівці, Україна

<sup>2</sup>Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, вул. Шевченка, 57, 76018,  
м. Івано-Франківськ, Україна, e-mail: [tetyana.m.mazur@gmail.com](mailto:tetyana.m.mazur@gmail.com)

Низькотемпературним відпалом підкладок n-CdTe у водяних суспензіях солей LiNO<sub>3</sub> та Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> створені шари р-типу провідності. Оціночна концентрація вільних дірок в дифузійних шарах при 300 К становить (5-50)·10<sup>15</sup> см<sup>-3</sup>.

**Ключові слова:** кадмій телурид, провідність, ізовалентна домішка, точкові дефекти, енергія іонізації.

Стаття постуила до редакції 16.09.2018; прийнята до друку 15.12.2018.

### Вступ

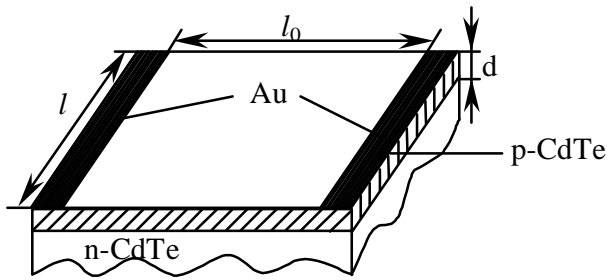
Незважаючи на те, що кадмій телурид володіє біполярною провідністю, отримання низькоомних кристалів або *i*-шарів *p*-типу продовжує залишатися актуальним завданням [1, 2]. Це обумовлено потребою в *p-n*-переходах з малим послідовним опором, а також проблемою створення низькоомних омичних контактів до високоомного *p*-CdTe. Крім того, тонкі плівки *p*-CdTe є перспективними для створення фотоелементів на основі гетероструктур CdS/CdTe, ITO/CdTe і т.п. [3]. Проте, незважаючи на ряд переваг тонкоплівкових варіантів приладів в порівнянні з кристалічними, до теперішнього часу, на жаль, відсутні відтворювані технології синтезу тонких плівок CdTe на чужорідних підкладках з необхідними параметрами.

З врахуванням викладеного в якості підкладок доцільніше використовувати монокристалічний кадмій телурид, методи вирощування якого розроблені досить добре [1, 2]. При виборі ж способу і режимів створення на таких підкладках шарів з дірковою провідністю необхідно дотримуватися умов, які не викликають зміни основних параметрів базового матеріалу. Такою, зокрема, може виявитися технологія введення легуючої домішки з водяної суспензії її солей, яка була успішно реалізована авторами [4] для отримання діркової провідності  $s \approx 1 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  при 300 К з використанням солі Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

У даній роботі описаний спосіб використаний для легування CdTe іншими домішками, в якості яких обрані Li та Ca.

### I. Взірці та методи досліджень

Базовими підкладками служили пластинки розміром 4×4×1 мм<sup>3</sup>, які вирізалися з об'ємного кристалу CdTe. В області кімнатних температур взірці володіли електронною провідністю величиною  $s_n \approx 0,05 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ . Перед легуванням пластинки проходили механічне і хімічне полірування в розчині K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:H<sub>2</sub>O:HNO<sub>3</sub> = 4:20:10 та ретельне відмивання в дистильованій воді. В результаті цих обробок поверхня підкладок візуально сприймається дзеркальною, без будь-яких помітних механічних пошкоджень. В результаті кип'ятіння підкладок у водяних суспензіях LiNO<sub>3</sub> і Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> їх поверхневі шари змінюють електронну провідність на діркову, що підтверджується зміною знаку термо-ЕРС. Після закінчення процесу дифузії, тривалість якого була обрана 30 хв, зразки 3-5 разів ретельно промивалися в кип'ячій дистильованій воді для видалення залишків солей. Схематичне зображення зразків, які пройшли стадію кип'ятіння наведено на рис. 1, причому дифузійний *p*-шар утворюється на всіх поверхнях підкладки.



**Рис. 1.** Схематичне зображення структури об'єктів дослідження.

На одну з великих сторін пластинки хімічним осадженням наносилися смужки золота, які служили омичними контактами до дифузійного шару. Лінійність вольтамперних характеристик (ВАХ) цих контактів підтверджує їх омичність, а також дірковий тип провідності отриманих шарів. Відзначимо, що аналогічні контакти до базових підкладок є нелінійними, що свідчить про наявність потенційного бар'єру між Au і n-CdTe. Енергії активації  $E_a$  електрично активних центрів легування Li і Ca шарів знаходилися з температурних залежностей опору  $R$  між двома омичними контактами. Температуру можна було змінювати в межах 300-480 К і підтримувати в процесі вимірювання ВАХ з точністю  $\pm 0,5$  К.

## II. Обговорення результатів досліджень

Для оцінки концентрації вільних дірок  $p_0$  і енергії йонізації  $E_a$  електрично активних центрів скористаємося відомим виразом для електропровідності

$$s_p = e \cdot m_p \cdot p_0 \quad (1)$$

При цьому  $s_p$  складним чином залежить від температури внаслідок різних законів зміни  $m_p(T)$  і  $p_0(T)$  які відповідно до [5] описуються виразами виду

$$m_p(T) \sim T^m \text{ і } p_0 \sim T^{3/2} \exp(-E_a / nkT). \quad (2)$$

Тут  $m$  залежить від механізму розсіювання носіїв і змінюється від  $-3/2$  до  $3/2$ , а  $n = 1$  або  $n = 2$  для сильно або слабокомпенсованого напівпровідника. Звернемо увагу на те, що на досвіді набагато простіше вимірювати опір шару  $R_p$ , вираз для якого включає  $s_p$ , тобто

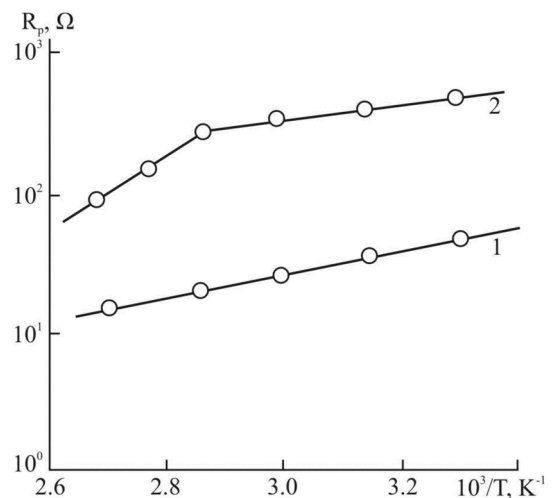
$$R_p = \frac{l_0}{s_p \cdot S} = \frac{l_0}{s_p \cdot l \cdot d} \quad (3)$$

Тут  $d$  – товщина дифузійного шару,  $l$  – ширина омичного Au-контакту,  $l_0$  – відстань між ними, рис. 1. Коректність вимірювання  $R_p$  обумовлена тим, що дифузійний  $p$ -шар ізольований від низькоомної  $n$ -підкладки високоомною  $i$ -областю,

яка їх електрично «розв'язує».

Енергію йонізації електрично активних центрів можна знайти із залежності  $R_p(T)$ , допустивши, що вона визначається, головним чином, експоненційним множником для  $p_0(T)$  у формулі (1). Це підтверджується даними рис. 2, з якого видно, що досліджувані залежності  $R_p(T)$  в координатах  $\ln R_p - 10^3/T$  являють собою прямі, енергетичний нахил яких збігається з  $E_a$ . Розрахункові значення енергій з урахуванням сильної компенсації становлять 120 меВ для шарів CdTe:Li та 100 меВ і 175 меВ для шарів CdTe:Ca відповідно. Для полегшення ідентифікації виявлених центрів проведемо якісний аналіз механізмів дефектоутворення для використовуваних домішок. При цьому слід врахувати як розміщення цих елементів в таблиці Менделєєва, так і їх атомів у кристалічній решітці CdTe. Крім того, Ca будучи елементом II групи відіграє в кадмій телуриді роль ізовалентної домішки (ІВД), яка на відміну від звичайної домішки типу Li не завжди утворює локальні рівні в забороненій зоні напівпровідника, проте може стимулювати генерацію власних точкових дефектів (ВТД) донорного або акцепторного типу [6]. У зв'язку з цим, участь цих двох представників I і II групи таблиці Менделєєва в процесах дефектоутворення CdTe вимагає більш детального розгляду для кожної із домішок.

Атоми Li, в принципі, можуть утворювати два типи рівнів (акцепторний і донорний) в залежності від позиції, яку займають в кристалічній ґратці CdTe. Перебуваючи у вузлах катіонної (кадмієвої) підґратки, літій утворює акцепторні центри з енергією йонізації  $\sim 70$  меВ [2], що не узгоджується з енергією  $E_a$ , знайденою із залежності,  $R_p(T)$ , крива 1 на рис. 2. У зв'язку з цим слід допустити, що діркова провідність шарів CdTe: Li обумовлена так званим А-центром, до складу якого входять



**Рис. 2.** Температурні залежності опору між двома омичними контактами для шарів CdTe: Li (1) і CdTe: Ca (2).

негативні двозарядні вакансії кадмію  $V_{Cd}''$  і невеликий донорний рівень, утворений міжвузловим атомом літію  $Li_i$  [2].

Для отримання ж в результаті ізовалентного легування Ca власних дефектів акцепторного типу (вакансій кадмію  $V_{Cd}$  і міжвузлового телуру  $Te_i$ ) необхідно, щоб ефективний заряд кадмій телуриду  $Q_{CdTe}^*$  був меншим від ефективного заряду сполуки, в які входять ІВД. Якщо вважати, що кальцій входить у вузли катіонної підгратки, то ефективний заряд сполуки CaTe буде більшим ніж CdTe, тобто  $Q_{CdTe}^* < Q_{CaTe}^*$ . (Відзначимо, що ефективні заряди розраховувалися за формулою Полінга з урахуванням електронегативності елементів Cd, Ca і Te [6]). При зазначеній нерівності ІВД сприяє генерації ВТД акцепторного типу, якими є  $V_{Cd}$  і  $Te_i$ . Разом з тим, і в цьому випадку енергії активації (крива 2 на рис. 2) не узгоджуються з енергіями іонізації зазначених центрів, що свідчить про більш складний ансамбль утворених ВТД. З'ясування ж причин цих розбіжностей, вимагають додаткових досліджень, зокрема, низькотемпературної люмінесценції, що виходить за рамки цієї роботи.

На закінчення оцінимо концентрацію вільних дірок в дифузійних шарах при кімнатних температурах, приймаючи товщину  $d = 10$  мкм для зразків обох типів. З огляду на типову рухливість дірок  $m_p \approx 50$  см<sup>2</sup>/В·с [2] отримаємо, що  $p_0$  в

отриманих шарах знаходиться в межах  $(5-50) \cdot 10^{15}$  см<sup>-3</sup>. Це досить високі значення, беручи до уваги аномально низьку (~ 400 К) температуру легування.

## Висновки

Таким чином, наведені результати переконливо свідчать про можливість отримання досить високої діркової провідності в CdTe шляхом низькотемпературного відпалу підкладок у водяній суспензії солей LiNO<sub>3</sub> і Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Подальші дослідження повинні бути спрямовані на розробку методів визначення товщини дифузійних шарів, а також встановлення складу точкових дефектів і їх основних параметрів.

**Махній В.П.** - доктор фізико-математичних наук, професор кафедри оптики та видавничо-поліграфічної справи;

**Мазур Т.М.** - аспірант;

**Березовський М.М.** - кандидат фізико-математичних наук, старший співробітник кафедри оптики та видавничо-поліграфічної справи;

**Кінзерська О.В.** - кандидат фізико-математичних наук, асистент кафедри фізики напівпровідників і наноструктур;

**Прокопів В.В.** - професор, кандидат фізико-математичних наук, завідувач кафедри фізики і хімії твердого тіла.

- [1]. Properties of narrowgap cadmium based compounds (INSPEC, The institution of Electrical Engineers, London, United Kingdom, 1994).
- [2]. Д.В. Корбутяк, С.В. Мельничук, Є.В. Корбут, М.М. Борисюк, Теллурид кадмію: домішково-дефектні стани та детекторні властивості (Іван Федоров, Київ, 2000).
- [3]. К. Чопра, С. Дас, Тонкопленочные солнечные элементы (Мир, Москва, 1986).
- [4]. В.П. Махній, І.І. Герман, Г.І. Бодюл, Спосіб отримання шарів CdTe з дірковою провідністю. Патент України на корисну модель UA №107086, Бюл. №10, 25.05.2015.
- [5]. И.В. Шалимова, Физика полупроводников (Энергоатом, Москва, 1985).
- [6]. В.П. Махній, Фізика і хімія точкових дефектів у напівпровідниках (Чернівецький національний університет, Чернівці, 2014).

V.P. Makhniy<sup>1</sup>, T.M. Mazur<sup>2</sup>, M.M. Berezovsky<sup>1</sup>, O.V. Kinzerska<sup>1</sup>, V.V. Prokopiv<sup>2</sup>

## Hole Conductivity of Thin Layers of Cadmium Telluride with Li and Ca Impurities

<sup>1</sup>Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University 2, Kotsyubinsky Str., Chernivtsi., 58000, Ukraine

<sup>2</sup>Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, 57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine, e-mail: [tetyana.m.mazur@gmail.com](mailto:tetyana.m.mazur@gmail.com)

Low-temperature annealing of n-CdTe substrates in aqueous suspensions of LiNO<sub>3</sub> and Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> salts created p-conductivity layers. The estimated concentration of free holes in diffusion layers at 300K is  $(5-50) \cdot 10^{15}$  cm<sup>-3</sup>.

**Keywords:** cadmium telluride, conductivity, isovalent impurity, point defects, ionization energy.

І. Романів, Б. Кужель, Л. Ромака, В. Павлюк

## Електротранспортні властивості сполук $R_3Ag_4Sn_4$ ( $R = Gd, Tb, Dy, Ho$ )

Львівський національний університет імені Івана Франка, вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна,  
e-mail: [ivona6250@gmail.com](mailto:ivona6250@gmail.com)

Електротранспортні властивості інтерметалідів  $R_3Ag_4Sn_4$  ( $R = Gd, Tb, Dy, Ho$ ), які належать до структурного типу  $Gd_3Cu_4Ge_4$  (просторова група  $Immm$ ), досліджено в інтервалі температур 11 – 300 К. За результатами вимірювання температурних залежностей питомого електроопору встановлено, що досліджені сполуки характеризуються металічним типом провідності. Для станідів з  $Gd, Tb$  та  $Dy$  проаналізовано зв'язок магнітних та електричних властивостей. Для сполуки  $Ho_3Ag_4Sn_4$  зміни питомого електроопору, пов'язаної з магнітним упорядкуванням, не виявлено в дослідженому температурному інтервалі.

**Ключові слова:** інтерметаліди, питомий електроопір, рентгенівський фазовий аналіз.

Стаття постуила до редакції 18.10.2018; прийнята до друку 15.12.2018.

### Вступ

Одним з найбільш відомих рядів сполук, що утворюються в потрійних системах  $R-M-Sn$  ( $R$  – рідкісноземельний метал,  $M$  –  $d$ -елемент), є інтерметаліди  $R_3M_4Sn_4$ , які кристалізуються в структурному типі  $Gd_3Cu_4Ge_4$  (просторова група  $Immm$ ) [1-5]. Структура станідів  $R_3M_4Sn_4$  структурного типу  $Gd_3Cu_4Ge_4$  є комбінацією фрагментів структурних типів  $AlB_2$  і  $MgCuAl_2$ . Дослідження магнітних властивостей сполук  $R_3M_4Sn_4$  показали, що інтерметаліди з магнітними рідкісноземельними елементами характеризуються антиферомагнітним впорядкуванням за низьких температур, а магнітні моменти локалізовані на атомах рідкісноземельних елементів [5-10]. Вивчення магнітної структури для окремих сполук  $R_3M_4Sn_4$  методом нейтронографії засвідчило різне магнітне впорядкування двох підгруп атомів рідкісноземельних елементів, які в структурі займають дві нееквівалентні кристалографічні позиції  $4e$  і  $2d$  [9, 10]. У станідах  $R_3Mn_4Sn_4$  ( $R = Ce, Pr, Nd, Sm$ ) магнітні моменти атомів рідкісноземельних металів і мангану впорядковуються при різних температурах [5]. За результатами дослідження магнітних властивостей сполук  $R_3Ag_4Sn_4$  ( $R = Gd, Tb, Dy$ ) з використанням методів нейтронографії та Месбауерівської спектроскопії встановлено, що ці сполуки

характеризуються антиферомагнітним впорядкуванням за низьких температур [11-13].

Відомо, що на електротранспортних властивостях інтерметалевих сполук за участю рідкісноземельних металів підгрупи Ітрію проявляються особливості магнітного стану сполуки. Це пов'язано зі зміною механізмів розсіювання електронів залежно від наявності чи відсутності магнітного компонента в сполуці, значення та природи просторової орієнтації магнітних моментів тощо. Тому вивчення електричних властивостей інтерметалідів слугує додатковим підтвердженням наявності чи відсутності в сполуках магнітного впорядкування.

В цій праці приведено результати дослідження електричних властивостей станідів  $R_3Ag_4Sn_4$  ( $R = Gd, Tb, Dy, Ho$ ) в температурному інтервалі 11 – 300 К та проаналізовано їхній зв'язок з поведінкою магнітних властивостей.

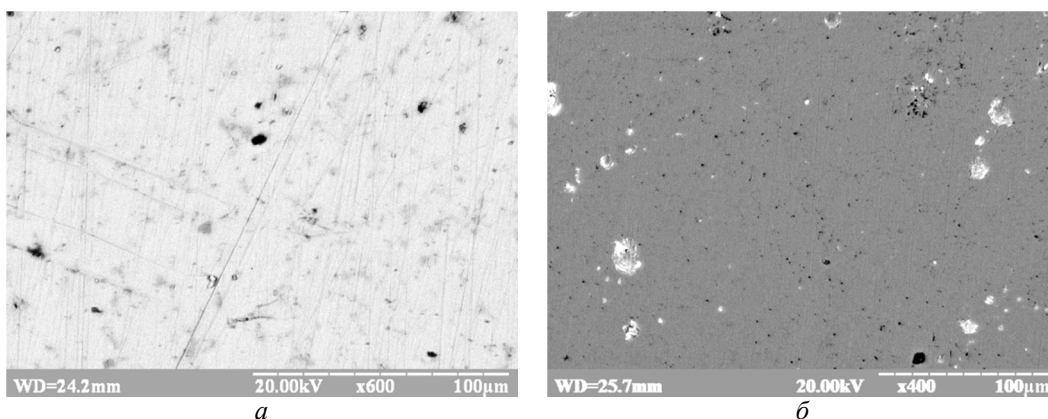
### І. Методики дослідження

Зразки складу  $R_{28}Ag_{36}Sn_{36}$ , де  $R = Gd, Tb, Dy, Ho$ , готували шляхом сплавлення шихти вихідних компонентів (вміст основного компонента не нижчий за 99,9 мас. %) в атмосфері очищеного аргону (як гетер використовували губчастий титан). Сплави запаювали у вакуумовані кварцові ампули та відпалювали при температурі 770 К протягом 720 год



Періоди ґратки і дані ЕДРС аналізу сполук  $R_3Ag_4Sn_4$ 

Сполука	Дані ЕДРС, ат. %	Періоди ґратки, нм		
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
$Gd_3Ag_4Sn_4$	$Gd_{28,93}Ag_{35,46}Sn_{35,61}$	0,4566(3)	0,7306(3)	1,5222(4)
$Tb_3Ag_4Sn_4$	$Tb_{28,09}Ag_{35,56}Sn_{36,35}$	0,4558(2)	0,7282(4)	1,5182(7)
$Dy_3Ag_4Sn_4$	$Dy_{27,99}Ag_{36,30}Sn_{35,71}$	0,4532(1)	0,7288(2)	1,5123(4)
$Ho_3Ag_4Sn_4$	$Ho_{27,98}Ag_{36,28}Sn_{35,74}$	0,4520(2)	0,7281(3)	1,5092(3)

Рис. 1. Фотографії мікроструктур сполук  $Gd_3Ag_4Sn_4$  (а) і  $Tb_3Ag_4Sn_4$  (б).

з подальшим гартуванням у холодній воді. Рентгенофазовий аналіз проводили за дифрактограмами зразків, отриманими на дифрактометрі ДРОН-2,0м ( $FeK_{\alpha}$ -випромінювання). Хімічний і фазовий склад зразків контролювали за допомогою енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (ЕДРС) (електронний скануючий мікроскоп РЕММА 102-02). Для розрахунку періодів ґратки використовували комплекс програм WinCSD [14]. Для вимірювання електричних властивостей використовували зразки правильної геометричної форми, виготовлені із застосуванням електроіскрової різки. Температурні дослідження питомого електроопору зразків проводились за стандартною методикою двозондовим методом з використанням криостатної системи (Advanced Research Systems, США) для оптичних та електрофізичних досліджень на базі гелієвого рефрижератора із замкнутим циклом, з робочим діапазоном температур 11 – 300 К.

## II. Результати експерименту

Згідно з проведеним рентгенофазовим аналізом, синтезовані сполуки  $R_3Ag_4Sn_4$  ( $R = Gd, Tb, Dy, Ho$ ) належать до структурного типу  $Gd_3Cu_4Ge_4$  (просторова група  $Im\bar{3}m$ ). Розраховані періоди ґратки і дані ЕДРС аналізу сполук  $R_3Ag_4Sn_4$  приведені в таблиці 1. Фотографії мікроструктур сполук  $Gd_3Ag_4Sn_4$  і  $Tb_3Ag_4Sn_4$  показані на рис. 1.

Хід температурних залежностей  $r(T)$  та невеликі значення питомого електроопору (6,7 – 101,5 мкОм·см) доводять, що для всіх досліджених станідів  $R_3Ag_4Sn_4$  характерний металічний тип

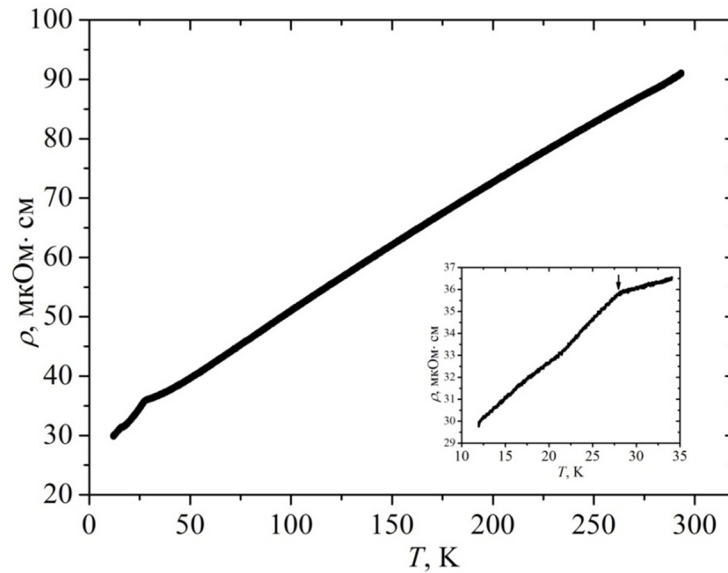
провідності в заданому температурному інтервалі (рис. 2-5).

В області низьких температур для станідів з магнітними рідкісноземельними елементами  $R = Gd, Tb, Dy$ , на залежностях  $r(T)$  простежуються чіткі максимуми (рис. 2-4), що відповідають магнітному впорядкуванню на температурних залежностях магнітних властивостей цих сполук, вивчених у працях [11-13]. Аналіз температурної залежності питомого електроопору сполуки  $Gd_3Ag_4Sn_4$  (рис. 2, вставка) засвідчив наявність переходу в області низьких температур, який підтверджує магнітне впорядкування сполуки за температури 28 К [11]. Використаний у нашій праці температурний інтервал вимірювання не дав можливості підтвердити наявність другого переходу за температури 8 К, пов'язаного зі спіноювою переорієнтацією.

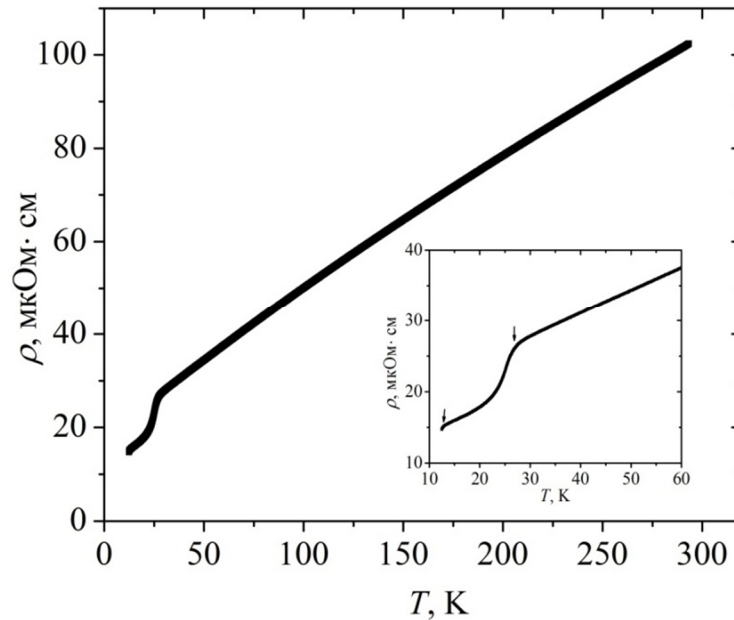
Для сполуки  $Tb_3Ag_4Sn_4$  на залежності питомого електроопору від температури (рис. 3, вставка) спостерігаються два переходи за температур 27,2 К і 13,1 К. Отриманий результат добре узгоджується з поведінкою магнітних властивостей сполуки, згідно яких температура 27,2 К відповідає антиферомагнітному впорядкуванню сполуки ( $T_N = 28$  К), а за температури 13,1 К відбувається переорієнтація спінів [12].

Стрімке падіння питомого електроопору на залежності  $r(T)$  в області температури 15,7 К для сполуки  $Dy_3Ag_4Sn_4$  (рис. 4, вставка) добре узгоджується з температурою її антиферомагнітного впорядкування  $T_N = 16$  К, визначеною за результатами досліджень магнітних властивостей [13].

Як слідує з рис. 5, для сполуки  $Ho_3Ag_4Sn_4$



**Рис. 2.** Температурна залежність питомого електроопору сполуки  $Gd_3Ag_4Sn_4$ . На вставці показана залежність  $r(T)$  в області низьких температур.



**Рис. 3.** Температурна залежність питомого електроопору сполуки  $Tb_3Ag_4Sn_4$ . На вставці показана залежність  $r(T)$  в області низьких температур.

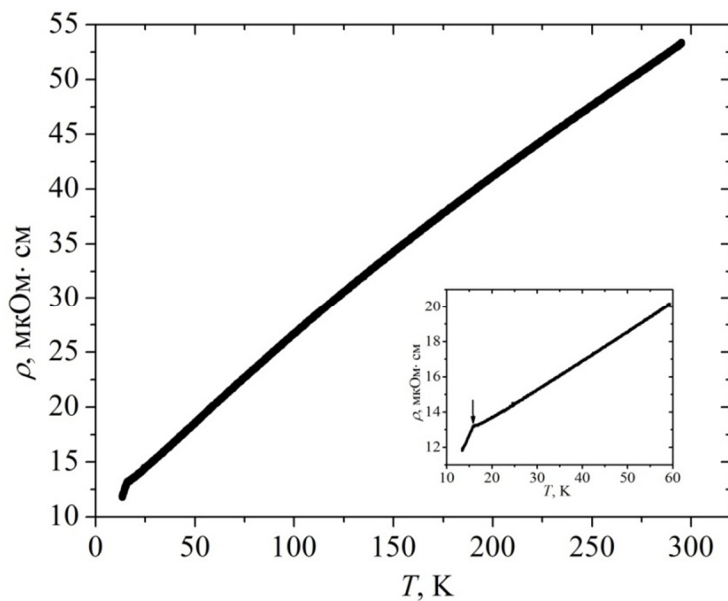
відсутня наявність переходу на залежності  $r(T)$  до температури 11 К. Оскільки магнітні властивості цього станіду не досліджені, можна припустити можливість такого переходу за температур, нижчих 11 К. Електричні характеристики сполук  $R_3Ag_4Sn_4$  подані в табл. 2.

З огляду на невелику нелінійність температурні залежності електроопору сполук  $Gd_3Ag_4Sn_4$ ,  $Tb_3Ag_4Sn_4$  і  $Dy_3Ag_4Sn_4$  вище температур впорядкування можуть бути задовільно описані за допомогою формули Блоха–Грюнайзена–Мотта [15]:

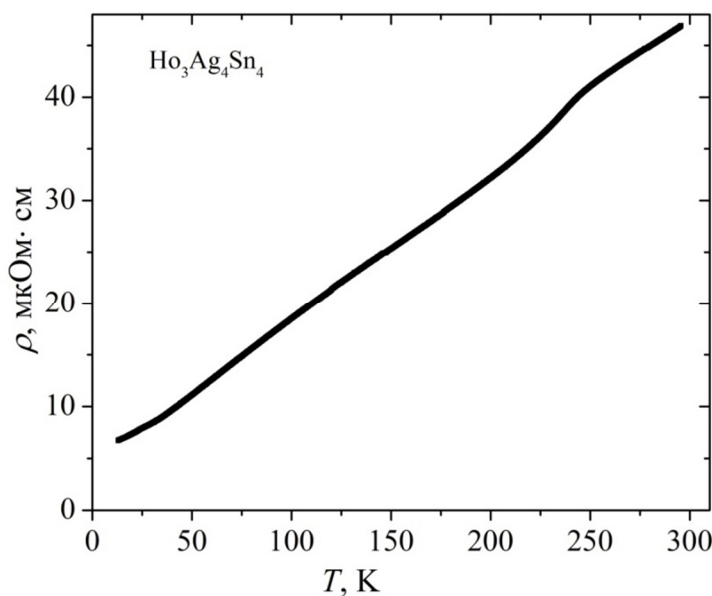
$$r(T) = r_0 + 4RT \left( \frac{T}{\Theta_D} \right)^4 \Theta_D \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^5 dx}{(e^x - 1)(1 - e^{-x})} - AT^3$$

де  $r_0$  - температурно-незалежна складова опору, що включає розсіювання електронів провідності на дефектах кристалічної ґратки (залишковий опір) і розсіювання, пов'язане із спіновим розупорядкуванням при наявності розупорядкованих магнітних моментів; параметр  $\Theta_D$  - температура Дебая. В таблиці 3 вказані математичні параметри апроксимації температурних залежностей питомого електроопору за допомогою формули Блоха–Грюнайзена–Мотта та значення температури Дебая для сполук  $R_3Ag_4Sn_4$  ( $R = Gd, Tb, Dy$ ).

Отримані нами результати з поведінки електричних властивостей сполук  $R_3Ag_4Sn_4$  узгоджуються з розрахунком розподілу густини



**Рис. 4.** Температурна залежність питомого електроопору сполуки  $Dy_3Ag_4Sn_4$ . На вставці показана залежність  $r(T)$  в області низьких температур.



**Рис. 5.** Температурна залежність питомого електроопору сполуки  $Ho_3Ag_4Sn_4$ .

**Таблиця 2**

Параметри температурних залежностей питомого електроопору сполук  $R_3Ag_4Sn_4$  ( $R = Gd, Tb, Dy, Ho$ )

Сполука	$r_{290\text{ K}}$ , мкОм·см	$r_{11\text{ K}}$ , мкОм·см	$T_{\text{впор.}}$ , К	
			$R^*$	$M^{**}$
$Gd_3Ag_4Sn_4$	90,3	29,9	27,5	28; 8
$Tb_3Ag_4Sn_4$	101,5	14,7	27,2; 13,1	28; 13
$Dy_3Ag_4Sn_4$	52,7	11,9	15,7;	16
$Ho_3Ag_4Sn_4$	46,2	6,7		

$R^*$  - Дані вимірювання електричних властивостей.

$M^{**}$  - Дані вимірювання магнітних властивостей [11-13].

**Таблиця 3**

Параметри апроксимації температурних залежностей питомого електроопору сполук  $R_3Ag_4Sn_4$  ( $R = Gd, Tb, Dy$ ) за формулою Блоха–Грюнайзена–Мотта ( $K_0$  – залишковий опір;  $K_1$  – температурно-незалежна константа;  $K_2$  – температура Дебая;  $K_3$  – коефіцієнт Мотта)

Сполука	$K_0$ ( $\rho_0$ , мкОм·см)	$K_1$ (С)	$K_2$ ( $\Theta_D, K$ )	$K_3$ (А, мкОм·см/ $K^3$ )
Gd <sub>3</sub> Ag <sub>4</sub> Sn <sub>4</sub>	34,98	160,4	201.1	$3,787 \cdot 10^{-8}$
Tb <sub>3</sub> Ag <sub>4</sub> Sn <sub>4</sub>	20,99	83,2	69.6	$2,335 \cdot 10^{-7}$
Dy <sub>3</sub> Ag <sub>4</sub> Sn <sub>4</sub>	12,36	50,0	83.9	$1,066 \cdot 10^{-7}$

електронних станів для ізоструктурного станіду  $Sm_3Ag_4Sn_4$  [16], згідно якого передбачався металічний характер провідності сполуки, оскільки рівень Фермі знаходиться у зоні неперервних енергій. Аналіз поведінки температурних залежностей питомого електроопору сполук  $R_3Ag_4Sn_4$  вказує на їхню подібність для інших сполук рідкісноземельних, перехідних металів і стануму, зокрема,  $RAgSn_2$  [17],  $R_3Cu_4Sn_4$  [18],  $RNi_3Sn_2$  [19],  $RNiSn_4$  [20], які характеризуються невеликими значеннями питомого електроопору та металічним типом провідності.

Tb, Dy, притаманна наявність максимумів на електротранспортних властивостях, які відповідають температурам їхнього магнітного впорядкування. Для сполуки  $Ho_3Ag_4Sn_4$  в температурному інтервалі 11 – 300 К не спостерігається зміни питомого електроопору, пов'язаної з магнітним упорядкуванням. Отже, результати вимірювання температурних залежностей питомого електроопору дають можливість характеризувати магнітний стан інтерметалічних сполук.

## Висновки

Проведене вимірювання електричних властивостей сполук  $R_3Ag_4Sn_4$  показало, що сполукам з магнітними рідкісноземельними металами,  $R = Gd$ ,

**Романів І.М.** - аспірант кафедри неорганічної хімії;  
**Кужель Б.С.** – кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник;  
**Ромака Л.П.** - кандидат хімічних наук, провідний науковий співробітник;  
**Павлюк В.В.** – доктор хімічних наук, професор кафедри неорганічної хімії.

- [1] G. Hanel, H. Nowothy, *Monatsh. Chem.* 101, 463 (1970).
- [2] W. Rieger, *Monatsh. Chem.* 101, 449 (1970).
- [3] Р.В. Сколоздра, Л.П. Комаровская, Л.Г. Аксельруд, *Укр. физ. журн.* 29(9), 1395 (1984).
- [4] V.V. Romaka, V. Davydov, R. Gladyshevskii, N. Melnychenko, *J. Alloys Compd.* 443, 68 (2007).
- [5] A. Szytula, E. Wawrzynska, B. Penc, N. Stusser, Z. Tomkowicz, A. Zygmunt, *J. Alloys Compd.* 367, 224 (2004).
- [6] B. Pens, D. Kaczorowski, A. Szytula, A. Winiarski, A. Zarzycki, *Intermetallics* 15, 1489 (2007).
- [7] A. Szytula, E. Wawrzynska, A. Zarzycki, *J. Alloys Compd.* 442, 200 (2007).
- [8] S. Singh, S.K. Dhar, P. Manfrinetti, A. Palenzona, *J. Alloys Compd.* 298, 68 (2000).
- [9] O. Zaharko, E. Keller, C. Ritter, *J. Magn. Magn. Mater.* 253, 130 (2002).
- [10] E. Wawrzynska, J. Hernandez-Velasco, B. Penc B, M. Rams, A. Szytula, *J. Magn. Magn. Mater.* 288, 111 (2005).
- [11] D. Mazzone, P. Riani, M. Napolitano, F. Canepa, *J. Alloys Compd.* 387, 15 (2005).
- [12] L.K. Perry, D.H. Ryan, F. Canepa, M. Napolitano, D. Mazzone, P. Riani, J.M. Cadogan, *J. Appl. Phys.* 99, 08J502 (2006).
- [13] L.K. Perry, J.M. Cadogan, D.H. Ryan, F. Canepa, M. Napolitano, D. Mazzone, P. Riani, *J. Phys.;Condens. Mater.* 18, 5783 (2006).
- [14] L. Akselrud, Yu. Grin, WinCSD: software package for crystallographic calculations (Version 4), *J. Appl. Cryst.* 47, 803 (2014). (doi.org/10.1107/S1600576714001058)
- [15] N.F. Mott, H. Jones, *The Theory of the Properties of Metals and Alloys*, Oxford University Press, 1958.
- [16] І. Романів, Л. Ромака, В.В. Ромака, Ю. Стадник, *Вісник Львів. унів. Сер. хім.* 55, 3 (2014).
- [17] L. Romaka, V.V. Romaka, I. Lototska, A. Szytula, B. Kuzhel, A. Zarzycki, E.K. Hlil, D. Fruchart, *Bull. Mater. Sci.* 36(7), 1247 (2013).
- [18] Л. Ромака, В. Ромака, Б. Кужель, Ю. Стадник, *Вісник Львів. ун-ту. Сер. хім.* 54, 136 (2013).
- [19] V.V. Romaka, B. Kuzhel, E.K. Hlil, L. Romaka, D. Fruchart, D. Gignoux, *J. Alloys Compd.* 459, 8 (2008).

- [20] R.V. Skolozdra, J.S. Mudryk, L.G. Akselrud, D. Fruchart, D. Gignoux, J. Pierre, L.P. Romaka, D. Schmitt, J. Alloys Compd. 296, 303 (2000).

I. Romaniv, B. Kuzhel, L. Romaka, V. Pavlyuk

## Electrical Transport Properties of $R_3Ag_4Sn_4$ ( $R = Gd, Tb, Dy, Ho$ ) Compounds

Ivan Franko National University of Lviv, Kyryla & Mephodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine, e-mail: [ivona6250@gmail.com](mailto:ivona6250@gmail.com)

Electrical transport properties of the  $R_3Ag_4Sn_4$  ( $R = Gd, Tb, Dy, Ho$ ) compounds with the orthorhombic  $Gd_3Cu_4Ge_4$  structure type (space group  $Immm$ ) were studied. Electrical resistivity measurements (11 – 300 K) showed that the resistivity values of the all studied compounds increase with temperature indicating metallic type of conductivity. The slope change of the resistivity at low temperature part of  $r(T)$  dependencies observed for  $Gd_3Ag_4Sn_4$ ,  $Tb_3Ag_4Sn_4$  and  $Dy_3Ag_4Sn_4$  compounds is connected with their magnetic ordering. In the temperature interval above transition temperatures for compounds with Gd, Tb, Dy the temperature behavior of the resistivity for  $R_3Ag_4Sn_4$  stannides is nearly linear caused by prevailing mechanism of phonon scattering. In paramagnetic state  $r(T)$  dependencies can be approximated by Bloch–Grüneisen–Mott (BGM) formula, the Debye temperature  $\Theta_D$  was calculated. Temperature dependence of the electrical resistivity for the  $Ho_3Ag_4Sn_4$  stannide do not show the transition at low temperature up to 11 K. Relation between magnetic and electric properties of investigated  $R_3Ag_4Sn_4$  compounds was analyzed.

Г.Л. Мирончук, В.П. Сачанюк, О.В. Парасюк, О.В. Замуруєва  
**Фазові рівноваги та фотоіндуковані зміни у системах  
 $\text{Ag}_2\text{S-In}_2\text{S}_3\text{-Si(Ge)S(Se)}_2$**

*Східноєвропейський національний технічний університет імені Лесі Українки, просп. Волі, 13, Луцьк,  
43025, Україна, e-mail: zamurueva.o@gmail.com*

У роботі встановлений характер рівноваг у системах  $\text{Ag}_2\text{S-In}_2\text{S}_3\text{-Si(Ge)S}_2$  та досліджені політермічні перетини дозволяють вибрати оптимальні умови росту монокристалів тетрарних халькогенідів  $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{SiS}_6$  і  $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{GeS}_6$ . Проведено дослідження спектрального розподілу коефіцієнта поглинання та його фотоіндукованих змін. Показано можливість використання досліджуваних сполук в якості матеріалів з керованими властивостями.

**Ключові слова:** політермічні перетини, квазіпотрійна система, непорядковані системи, фотоіндуковане поглинання.

*Стаття постуила до редакції 12.11.2018; прийнята до друку 15.12.2018.*

## Вступ

Вивчення взаємодії між сполуками у системах I-III-X<sub>2</sub>-IV-X<sub>2</sub>, де I-Cu, Ag; III-Ga, In; IV-Si, Ge, Sn; X-S, Se викликано перспективою модифікації параметрів тернарних фаз [1]. Це дає можливість їх практичного застосування у фотовольтаїці, що стосується Cu-вмісних фаз чи нелінійної оптиці, що характерно для Ag-вмісних сполук. Для цих систем характерне утворення твердих розчинів на основі A<sup>I</sup>C<sup>III</sup>X<sub>2</sub> та утворення тетрарних сполук. Найбільш типовими серед яких є фази 2-2-1-6 та 1-1-1-4. Механізм формування твердих розчинів полягає у поступовому заміщенні атомів III на атоми елементів IV групи у їх кристалографічних позиціях, натомість, кристалографічні позиції атомів I групи стають дефектними [1]. Утворення сполук 2-2-1-6 є більш типовим для Ag-вмісних систем. Вони кристалізуються у двох структурах. Моноклінна структура (ПГ Cc) є типовою для сполук, де III є In ( $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{Si(Ge)S}_6$  [2],  $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{SiSe}_6$  [3],  $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{GeS}_6$  [4]), тоді як у випадках, де III є Ga ( $\text{Ag}_2\text{Ga}_2\text{SiS}_6$  [5],  $\text{Ag}_2\text{Ga}_2\text{SiSe}_6$  [6]) – структура є тетрагональною (ПГ I-42d). Відомий лише один випадок утворення сполуки цього складу у купрумвмісних системах, проте сполука  $\text{Cu}_2\text{In}_2\text{SiS}_6$  (ПГ Cc) [7] є ендотермічною і існує в доволі вузькому інтервалі температур 1107-1233 К. Сполуки 1-1-1-4 утворюються в обох як купрум-, так і срібловмісних системах і більш різноманітні за структурою. Дві тетрарні фази  $\text{CuInSnS}_4$  і  $\text{AgInSnS}_4$

мають структуру шпінелі (SG  $Fd\bar{3}m$ ) [8]. Ромбічна просторова група  $Fdd2$  характерна для фази  $\text{AgGaGeS}_4$  [9], SG  $Aea2$  – для  $\text{AgGaSiSe}_4$  [10].

Ацентризм структури халькогенідних кристалів 2-2-1-6 є однією з причин їх можливого застосування в якості нелінійно-оптичних матеріалів [2]. Ізотермічні перерізи систем  $\text{Ag}_2\text{S-In}_2\text{S}_3\text{-Si(Ge)S}_2$  при 300 К приведені у роботі [7]. Сполуки  $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{Si(Ge)S}_6$  є єдиними проміжними тетрарними фазами у відповідних їм системах. Проте, для одержання кристалів цих фаз розплавними методами потрібна інформація про фізико-хімічні умови їх утворення, яку надають діаграми фазових рівноваг із участю рідкої фази, які не були побудовані.

У роботах [11, 12, 13] проведено дослідження спектральної залежності коефіцієнта поглинання та фотопровідності кристалів  $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{SiS(Se)}_6$  та  $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{GeS(Se)}_6$ . Встановлено механізм провідності в різних температурних діапазонах, та визначені параметри локальних рівнів в забороненій зоні. Для вивчення можливостей найбільш ефективного використання цих кристалів в оптоелектронних приладах, в роботі проведено дослідження фотоіндукованого поглинання.

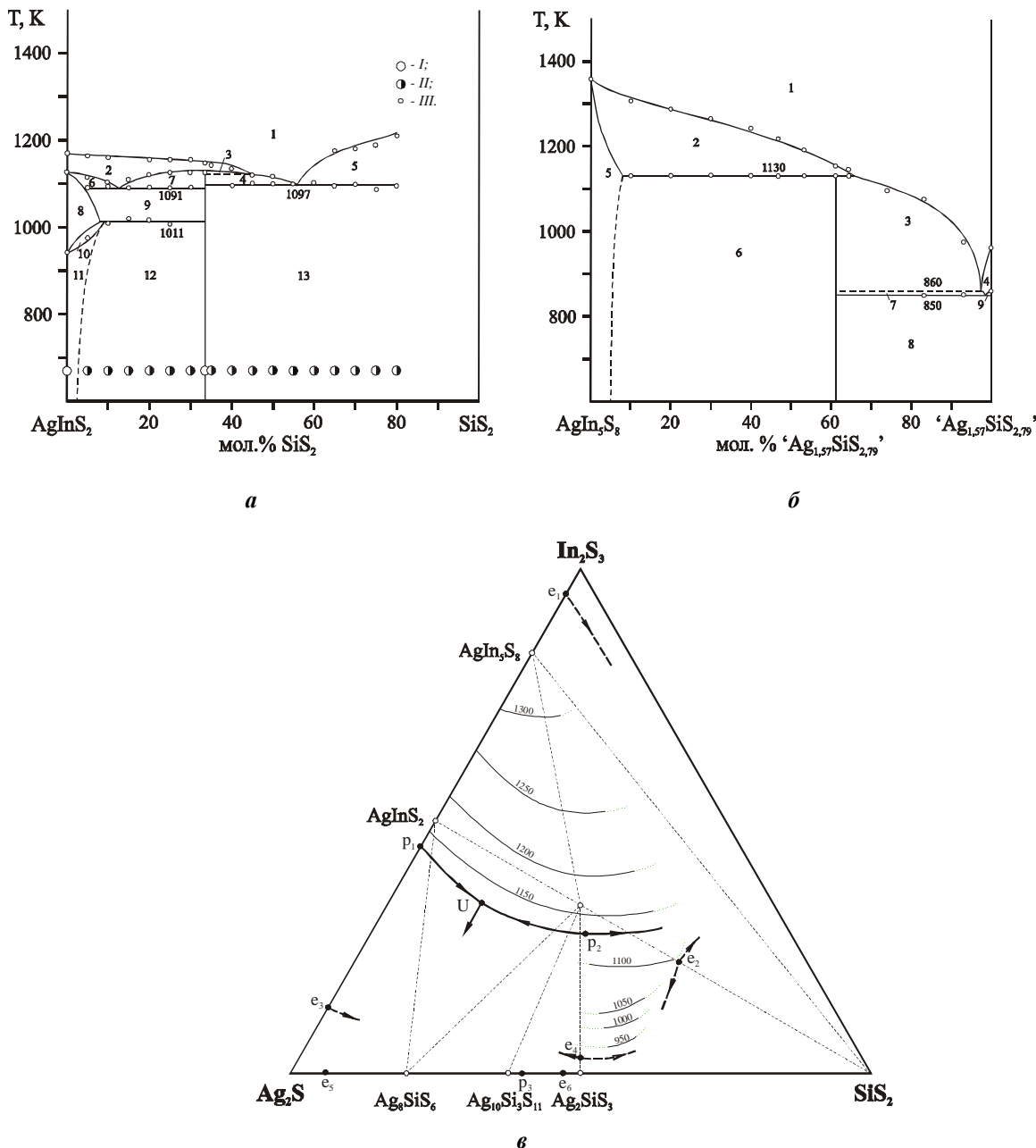
Тому метою даної роботи є дослідження та побудова окремих політермічних перерізів та поверхонь ліквідуса (в області первинної кристалізації тетрарних фаз) систем  $\text{Ag}_2\text{S-In}_2\text{S}_3\text{-Si(Ge)S}_2$ , які дадуть інформацію для встановлення умов одержання монокристалів тетрарних фаз та

дослідження фотоіндукованих змін поглинання, які можуть відкрити широке застосування в різних оптоелектронних пристроях, таких як оптичні тригери та комутатори.

### I. Методика експерименту

Для дослідження систем  $\text{Ag}_2\text{S}-\text{In}_2\text{S}_3-\text{SiS}_2$  та  $\text{Ag}_2\text{S}-\text{In}_2\text{S}_3-\text{GeS}_2$  синтезовано 85 та 64 сплави відповідно. Як вихідні речовини застосовували високочисті

елементи (чистота не менше 99.99 мас. %). Шихту масою 2 г розміщували у кварцових контейнерах, які вакуумували до залишкового тиску  $\sim 10^{-2}$  Па. Синтез відбувався в печі шахтного типу одноконтурним методом, шляхом поступового нагрівання (швидкість нагріву 10 К/год) до 1370 К з проміжною витримкою шихти при 820 К, тривалістю 24 год. При досягненні максимальної температури нагріву, проводили витримування впродовж трьох годин, після чого наступав етап охолодження. Пониження температури



**Рис. 1.** Діаграми стану перерізів:  $\text{AgInS}_2-\text{SiS}_2$  (а) 1–L, 2–L+ $\text{AgIn}_5\text{S}_8$ , 3–L+ $\text{AgIn}_5\text{S}_8+\text{Ag}_2\text{In}_2\text{SiS}_6$ , 4–L+ $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{SiS}_6$ , 5–L+ $\text{SiS}_2$ , 6–L+ $\text{AgIn}_5\text{S}_8+\alpha'$ , 7–L+ $\text{AgIn}_5\text{S}_8+\text{Ag}_2\text{In}_2\text{SiS}_6$ , 8– $\alpha'$ , 9– $\alpha'+\text{Ag}_2\text{In}_2\text{SiS}_6$ , 10– $\alpha'+\alpha$ , 11– $\alpha$ , 12– $\alpha+\text{Ag}_2\text{In}_2\text{SiS}_6$ , 13– $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{SiS}_6+\text{SiS}_2$ ;  $\text{AgIn}_5\text{S}_8-\langle\text{Ag}_{1.57}\text{SiS}_{2.79}\rangle$  (б) 1–L, 2–L+ $\xi$ , 3–L+ $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{SiS}_6$ , 4–L+ $\text{Ag}_2\text{SiS}_3$ , 5– $\xi$ , 6– $\xi+\text{Ag}_2\text{In}_2\text{SiS}_6$ , 7–L+ $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{SiS}_6+\text{Ag}_2\text{SiS}_3$ , 8– $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{SiS}_6+\text{Ag}_2\text{SiS}_3+\text{SiS}_2$ , 9–L+ $\text{Ag}_2\text{SiS}_3+\text{SiS}_2$ ; I–однофазні сплави, II–двофазні сплави, III–результати ДТА; та проєкція поверхні ліквідуса системи  $\text{Ag}_2\text{S}-\text{In}_2\text{S}_3-\text{SiS}_2$  (в) в області існування  $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{SiS}_6$ .

відбувалось також зі швидкістю 10 К/год до кімнатної температури.

Для побудови політермічних перетинів сплави досліджували диференційно-термічним методом аналізу на дериватографі системи F. Paulik, J. Paulik, L. Erdey. Температуру контролювали комбінованою платина-платинородієвою термопарою (Pt/Pt-Rh). Як еталон застосовували  $Al_2O_3$ . Швидкість нагрівання становила 10 К/хв. Запис процесу охолодження відбувався в інерційному режимі.

Фотоіндуковане поглинання світла вивчалось за допомогою твердотільного лазера на довжині хвилі 980 нм. Спектри поглинання реєструвалися оптичним спектрофотометром Ocean Optics, який дозволяє контролювати гіпертонкі зміни поглинання з точністю до  $0,1 \text{ cm}^{-1}$ . Запис фотоіндукованих спектрів проводився до та під час фотостимуляції.

## II. Виклад основного матеріалу й обґрунтування отриманих результатів дослідження

### 2.1. Діаграми фазових рівноваг

Переріз  $AgInS_2-SiS_2$  побудований в області 0-80 мол. %  $SiS_2$  (рис. 1, а). Ліквідус складається із трьох ділянок первинної кристалізації  $AgIn_5S_8$ ,  $Ag_2In_2SiS_6$  і  $SiS_2$ . Існування поля первинної кристалізації  $AgIn_5S_8$ , визначає неквазібінарність перетину вище солідуса. У системі при співвідношенні компонентів 2:1 і 1130 К формується сполука  $Ag_2In_2SiS_6$ , утворення якої відбувається за перитектичною реакцією:  $L+AgIn_5S_8 \Leftrightarrow Ag_2In_2SiS_6$ . Горизонталь при 1091 К відповідає потрійному перитектичному процесу (U) (рис. 1, в), а вузлова точка при  $\sim 12,5$  мол. %  $SiS_2$ , відповідає за зміну вторинної кристалізації і розмежовує бінарні перитектичні процеси. Взаємодія

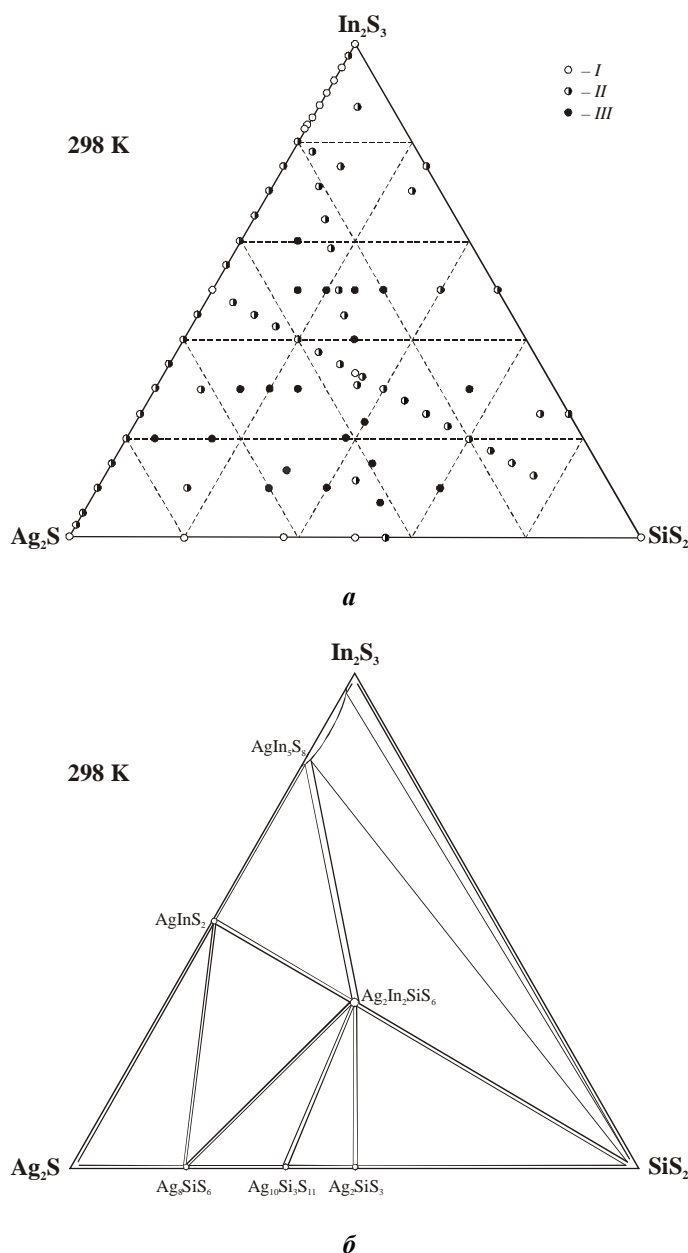


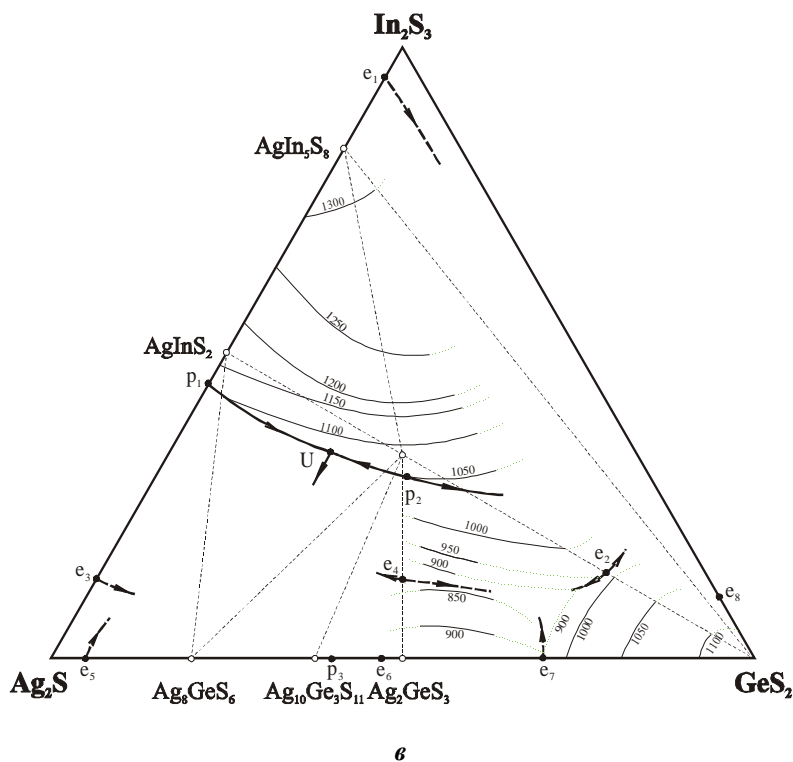
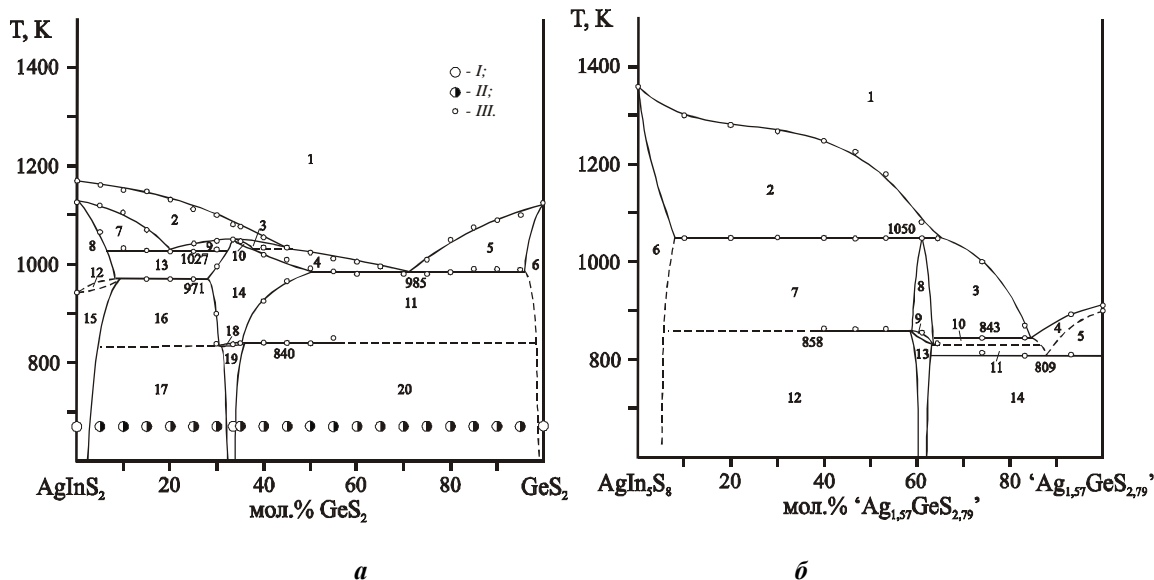
Рис. 2. Хімічний і фазовий склади сплавів (а) (I-однофазні сплави, II-двофазні сплави, III-трифазні сплави) та ізотермічний перетин системи  $Ag_2S-In_2S_3-SiS_2$  при 298 К (б).



$\text{Ag}_2\text{In}_2\text{SiS}_6$  з  $\text{SiS}_2$  евтектичного типу. Координати евтектичної точки 57 мол. %  $\text{SiS}_2$  і 1097 К. Область гомогенності на основі  $\text{AgInS}_2$  при 670 К < 5 мол.%  $\text{SiS}_2$ . Поліморфізм  $\text{AgInS}_2$  викликає протікання у системі перитектоїдного процесу:  $\alpha'+\text{Ag}_2\text{In}_2\text{SiS}_6 \leftrightarrow \alpha$  при 1011 К. Неквазібінарність субсолідусної частини системи зникає із пониженням температури до 1091 і 1097 К, де проміжна тетрарна фаза перебуває у

рівновазі з  $\alpha-\text{AgInS}_2$  або  $\text{SiS}_2$ .

Переріз  $\text{AgIn}_5\text{S}_8-\langle\text{Ag}_{1,57}\text{SiS}_{2,79}\rangle$ . Згідно фазової діаграми перерізу  $\text{AgIn}_5\text{S}_8-\langle\text{Ag}_{1,57}\text{SiS}_{2,79}\rangle$  (рис. 2, б) утворення  $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{SiS}_6$  проходить за перитектичною реакцією  $\text{L}+\text{AgIn}_5\text{S}_8 \leftrightarrow \text{Ag}_2\text{In}_2\text{SiS}_6$  при 1130 К. Горизонталь при 850 К відповідає потрійній евтектиці, а горизонталь при 860 К утворена бінарною евтектичною взаємодією  $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{SiS}_6$  із



**Рис. 3.** Діаграми стану перерізів:  $\text{AgInS}_2-\text{GeS}_2$  (а) 1-L, 2-L+ $\text{AgIn}_5\text{S}_8$ , 3-L+ $\text{AgIn}_5\text{S}_8+\gamma'$ , 4-L+ $\gamma'$ , 5-L+ $\beta$ , 6- $\beta$ , 7-L+ $\text{AgIn}_5\text{S}_8+\alpha'$ , 8- $\alpha'$ , 9-L+ $\text{AgIn}_5\text{S}_8+\gamma'$ , 10- $\text{AgIn}_5\text{S}_8+\gamma'$ , 11- $\gamma'+\beta$ , 12- $\alpha+\alpha'$ , 13- $\alpha'+\gamma'$ , 14- $\gamma'$ , 15- $\alpha$ , 16- $\alpha+\gamma'$ , 17- $\alpha+\gamma'$ , 18- $\gamma+\gamma'$ , 19- $\gamma$ , 20- $\gamma+\beta$ ;  $\text{AgIn}_5\text{S}_8-\langle\text{Ag}_{1,57}\text{GeS}_{2,79}\rangle$  (б) 1-L, 2-L+ $\xi$ , 3-L+ $\gamma'$ , 4-L+ $\text{Ag}_2\text{GeS}_3$ , 5- $\text{Ag}_2\text{GeS}_3+\text{GeS}_2$ , 6- $\xi$ , 7- $\xi+\gamma'$ , 8- $\gamma'$ , 9- $\gamma'+\gamma$ , 10-L+ $\gamma'+\text{Ag}_2\text{GeS}_3$ , 11-L+ $\gamma+\text{Ag}_2\text{GeS}_3$ , 12- $\xi+\gamma$ , 13- $\gamma$ , 14- $\gamma+\text{Ag}_2\text{GeS}_3+\text{GeS}_2$ ; I-однофазні сплави, II-двофазні сплави, III-результати ДТА; та проекція поверхні ліквідуса системи  $\text{Ag}_2\text{S}-\text{In}_2\text{S}_3-\text{GeS}_2$  (в) в області існування  $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{GeS}_6$ .

$\text{Ag}_2\text{SiS}_3$ . З огляду на фізико-хімічні процеси у системі її можна вважати квазібінарною у інтервалі 0-61 мол.% « $\text{Ag}_{1,57}\text{SiS}_{2,79}$ ». У підсолідусній області існує бінарна рівновага між  $\text{AgIn}_5\text{S}_8$  і  $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{SiS}_6$  та область сумісної кристалізації  $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{SiS}_6$ ,  $\text{Ag}_2\text{SiS}_3$  і  $\text{SiS}_2$ .

Ізотермічний перетин системи  $\text{Ag}_2\text{S}-\text{In}_2\text{S}_3-\text{SiS}_2$  при 298 К. Для дослідження взаємодії у квазіпотрійній системі  $\text{Ag}_2\text{S}-\text{In}_2\text{S}_3-\text{SiS}_2$  синтезовано 86 зразків. Хімічний і фазовий склади сплавів зображено на рис. 2, а. Система обмежена бінарними нормальновалентними сульфідами, з яких  $\text{Ag}_2\text{S}$  і  $\text{In}_2\text{S}_3$  володіють поліморфізмом, при 298 К вони перебувають у НТ-модифікаціях. При температурі дослідження (рис. 2, б) підтверджено існування п'яти тернарних сполук: НТ- $\text{AgInS}_2$  (СТ  $\text{CuFeS}_2$ ),  $\text{AgIn}_5\text{S}_8$  (СТ  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ), НТ- $\text{Ag}_8\text{SiS}_6$  (СТ  $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$ ),  $\text{Ag}_{10}\text{Si}_3\text{S}_{11}$  (СТ  $\text{Ag}_{10}\text{Si}_3\text{S}_{11}$ ),  $\text{Ag}_2\text{SiS}_3$  (СТ  $\text{Ag}_2\text{SiS}_3$ ). В межах концентраційного трикутника Гіббса відбувається утворення нової сполуки  $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{SiS}_6$ , яка має рівноваги з усіма наявними тернарними

сульфідами і з одним бінарним –  $\text{SiS}_2$ . У системі виявлено 16 квазібінарних рівноваг, 8 з яких триангулюючі, утворюючи при цьому 8 полів сумісної кристалізації трьох фаз. Значна однофазна область спостерігається лише на основі тернарної шпінелі  $\text{AgIn}_5\text{S}_8$ . Інші сполуки протяжних твердих розчинів не утворюють. Серед двофазних рівноваг максимальний концентраційний інтервал займає область сумісної кристалізації  $\text{AgIn}_5\text{S}_8+\text{SiS}_2$ .

Проекція поверхні ліквідуса системи  $\text{Ag}_2\text{S}-\text{In}_2\text{S}_3-\text{SiS}_2$  в області  $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{SiS}_6$ . Проведені дослідження дозволили у першому наближенні представити частину проекції поверхні ліквідуса системи в областях первинної кристалізації  $\text{AgIn}_5\text{S}_8$  і  $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{SiS}_6$  (рис. 1, в). Можна стверджувати наявність перитектичної реакції  $L+\text{AgIn}_5\text{S}_8 \rightleftharpoons \beta\text{-AgInS}_2+\text{Ag}_2\text{In}_2\text{SiS}_6$  при температурі 1091 К. В точку потрійної перитектики – U сходяться моноваріантні лінії, які виходять із бінарних перитектик  $p_1$  і  $p_2$ . Область первинної кристалізації  $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{SiS}_6$ , через її

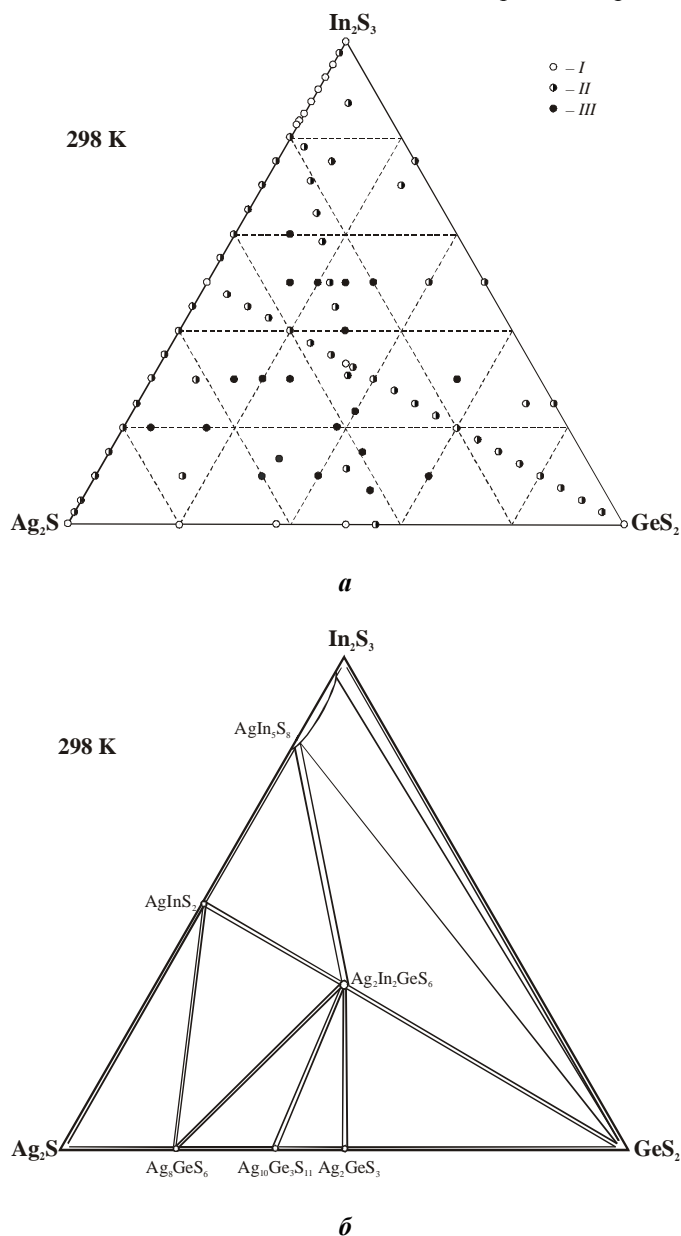


Рис. 4. Хімічний і фазовий склади сплавів (а) (I-однофазні сплави, II-двофазні сплави, III-трифазні сплави) та ізотермічний перетин системи  $\text{Ag}_2\text{S}-\text{In}_2\text{S}_3-\text{GeS}_2$  при 298 К (б).

інконгруентний тип утворення, зміщена із стехіометричного складу в бік зменшення вмісту  $\text{In}_2\text{S}_3$ . Із аналізу даних мікроструктурного дослідження сплавів, які містяться в концентраційному інтервалі між  $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{SiS}_6$  і  $\text{Ag}_2\text{SiS}_3$ , було виявлено евтектичний характер кристалізації, використовуючи наявні стабільні рівноваги між цими сполуками зроблено припущення стосовно можливості утворення бінарної евтектики між  $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{SiS}_6$  і  $\text{Ag}_2\text{SiS}_3$ . Моноваріантні лінії, які виходять із точки  $e_4$  по обидва боки від неї будуть показувати пониження температури, згідно правила Ван-Рейна. Положення точки  $e_4$  є зміщене в бік  $\text{Ag}_2\text{SiS}_3$  (переріз  $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{SiS}_6\text{-Ag}_2\text{SiS}_3$ ), як це видно з перерізу  $\text{AgIn}_5\text{S}_8\text{-«Ag}_{1,57}\text{SiS}_{2,79}\text{»}$ . Область первинної кристалізації  $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{SiS}_6$  із значним зменшенням температур є перспективною для вибору вихідних складів для росту її монокристалів.

Система  $\text{Ag}_2\text{S-In}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2$ . Політермічні перерізи системи  $\text{Ag}_2\text{S-In}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2$ . Переріз  $\text{AgInS}_2\text{-GeS}_2$ . Переріз  $\text{AgInS}_2\text{-GeS}_2$  зображений на рис. 3, а. Перитектичне утворення  $\text{AgInS}_2$  є причиною неквазібінарності досліджуваної системи в області 0-47 мол.%  $\text{GeS}_2$ . Ліквідус системи складається з трьох полів первинної кристалізації  $\text{AgIn}_5\text{S}_8$ ,  $\beta\text{-Ag}_2\text{In}_2\text{GeS}_6$  та  $\text{GeS}_2$ . Солідус складається з двох горизонталей при 1027 та 985 К і чотирьох кривих, що обмежують області гомогенності на основі вихідних компонентів та проміжкової сполуки.

Поліморфне перетворення  $\text{AgInS}_2$  є причиною перитектоїдного розпаду  $\alpha'$ , який відбувається при 970 К. Область гомогенності сполуки  $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{GeS}_6$  при температурі відпалу 670 К знаходиться в межах 32 - 35 мол.%  $\text{GeS}_2$ . Згідно РФА всі сплави в цій області кристалізуються в моноклінній структурі. Проміжна тетрарна фаза є диморфною, через це на термограмах присутні ендотермічні ефекти, які сягають максимальної величини при стехіометричному складі сполуки. Фазове перетворення в області, збагаченій  $\text{AgInS}_2$  відбувається при 833 К, а збагаченій  $\text{GeS}_2$  – при 840 К. Тетрарна фаза з  $\text{GeS}_2$  утворює евтектику з координатами 73 мол.%  $\text{GeS}_2$  та 985 К. Згідно [3]  $\text{GeS}_2$  є диморфним, але на термограмі відповідного зразка ефекту, який відповідає поліморфному перетворенню  $\text{GeS}_2$ , не зафіксовано. Розчинність на основі  $\text{GeS}_2 < 2$  мол. %  $\text{AgInS}_2$  при 670 К.

Переріз  $\text{AgIn}_5\text{S}_8\text{-«Ag}_{1,57}\text{GeS}_{2,79}\text{»}$ . З метою уточнення взаємодії у системі  $\text{AgInS}_2\text{-GeS}_2$ , побудовано переріз системи  $\text{AgIn}_5\text{S}_8\text{-«Ag}_{1,57}\text{GeS}_{2,79}\text{»}$  (рис. 3, б). Проміжна сполука  $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{GeS}_6$  утворюється за перитектичною реакцією  $\text{L+AgIn}_5\text{S}_8\leftrightarrow\text{Ag}_2\text{In}_2\text{GeS}_6$ . Наявність поліморфної модифікації проміжної фази викликає появу горизонталі у підсолідусній частині при 855 К, в області  $\text{AgIn}_5\text{S}_8\text{-Ag}_2\text{In}_2\text{GeS}_6$  і 830 К у правій частині діаграми. Згідно МСА сплави в інтервалі 61 - 100 мол. % « $\text{Ag}_{1,57}\text{GeS}_{2,79}$ » відображають евтектичний характер кристалізації, тому горизонталь при 809 К відповідає потрібному евтектичному процесу.

Ізотермічний перетин системи  $\text{Ag}_2\text{S-In}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2$

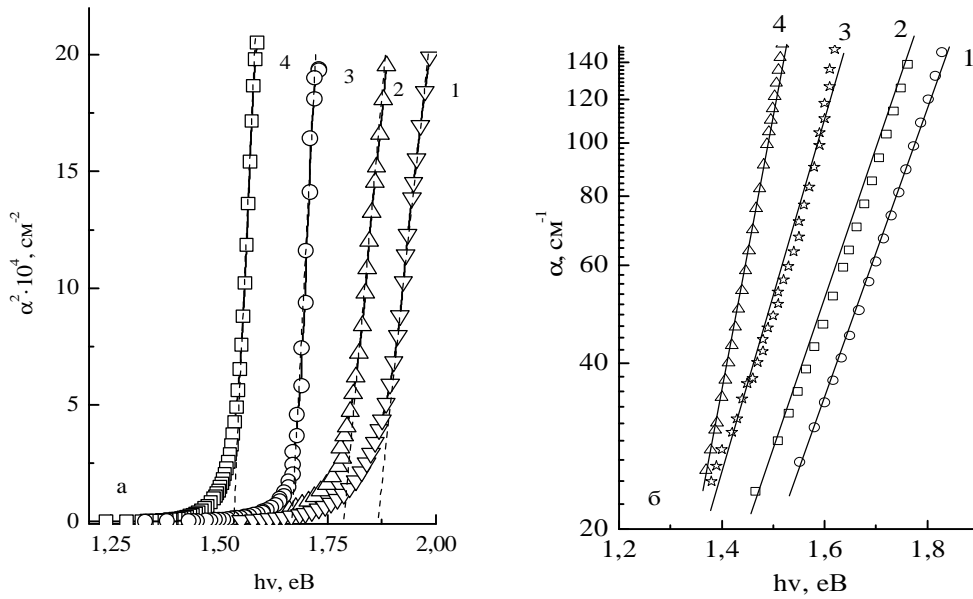
при 298 К. Для дослідження взаємодії у квазіпотрійній системі  $\text{Ag}_2\text{S-In}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2$  синтезовано 90 зразків (рис. 4, а). На сторонах трикутника Гіббса існує п'ять тернарних сполук:  $\text{AgInS}_2$ ,  $\text{AgIn}_5\text{S}_8$ ,  $\text{HT-Ag}_8\text{GeS}_6$  (СТ  $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$ ),  $\text{Ag}_{10}\text{Ge}_3\text{S}_{11}$  (СТ  $\text{Ag}_{10}\text{Ge}_3\text{S}_{11}$ ),  $\text{Ag}_2\text{GeS}_3$  (СТ  $\text{Ag}_2\text{SiS}_3$ ). Система утворена бінарними сульфідами, для яких характерний поліморфізм. При 298 К у дослідженій системі утворюється сполука  $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{GeS}_6$ , яка має бінарні рівноваги з усіма наявними тернарними сульфідами (рис. 4, б) і з одним бінарним –  $\text{GeS}_2$ . У системі існує 8 триангулюючих перетинів, які відмежують 8 трифазних областей. Протяжна область гомогенності існує лише для фази  $\text{AgIn}_5\text{S}_8$ .

Проекція поверхні ліквідуса системи  $\text{Ag}_2\text{S-In}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2$  в області первинної кристалізації  $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{GeS}_6$ . Проведені дослідження та літературні дані [14] дозволили представити частину проекції поверхні ліквідусу квазіпотрійної системи  $\text{Ag}_2\text{S-In}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2$ , в областях первинної кристалізації  $\text{AgIn}_5\text{S}_8$  і  $\beta\text{-Ag}_2\text{In}_2\text{GeS}_6$  (рис. 3, в). В системі проходить потрібна перитектична реакція  $\text{L+AgIn}_5\text{S}_8\leftrightarrow\alpha'+\gamma'$  при 1050 К. В точку U сходяться моноваріантні лінії, які виходять із бінарних перитектик  $p_1$  і  $p_2$ .

Область первинної кристалізації  $\beta\text{-Ag}_2\text{In}_2\text{GeS}_6$ , через її інконгруентний тип утворення, зміщена із стехіометричного складу в бік зменшення вмісту  $\text{In}_2\text{S}_3$ . Із аналізу даних мікроструктурного дослідження сплавів, які містяться в концентраційному інтервалі між  $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{GeS}_6$  і  $\text{Ag}_2\text{GeS}_3$ , було виявлено евтектичний характер кристалізації. Використовуючи наявні стабільні рівноваги між цими сполуками зроблено припущення стосовно можливості утворення бінарної евтектики між  $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{GeS}_6$  і  $\text{Ag}_2\text{GeS}_3$ . Моноваріантні лінії, які виходять із точки  $e_4$  по обидва боки від неї будуть показувати пониження температури, згідно правила Ван-Рейна. Положення точки  $e_4$  є зміщене в бік  $\text{Ag}_2\text{GeS}_3$  (переріз  $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{GeS}_6\text{-Ag}_2\text{GeS}_3$ ), як це видно з перерізу  $\text{AgIn}_5\text{S}_8\text{-«Ag}_{1,57}\text{GeS}_{2,79}\text{»}$ . Встановлення області первинної кристалізації тетравної фази є важливим елементом дослідження фазових рівноваг, оскільки в такому концентраційному інтервалі здійснюють вибір вихідних складів для росту монокристалів з розчину-розплаву.

### III. Фотоіндуковані оптичні властивості

Положення і форма краю фундаментального поглинання є одним із основних чинників, що визначають оптичні властивості кристалів  $\text{AgInSe}_2\text{-Si(Ge)S(Se)}_2$ . Тому нами вивчались спектри оптичного поглинання даних сполук. Розраховано коефіцієнт поглинання за формулою що враховує багатократне внутрішнє відбивання в плоскопаралельному зразку по зареєстрованих спектрах пропускання [15].



**Рис. 5.** а) оцінка ширини забороненої зони при T=300K; спектральний розподіл коефіцієнта поглинання  $f(h\nu)=\ln(\alpha)$  при T=300K для сполук: 1.  $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{SiS}_6$ ; 2.  $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{GeS}_6$ ; 3.  $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{SiSe}_6$ ; 4.  $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{GeSe}_6$ .

**Таблиця 1**

Оцінка ширина забороненої зони, параметри правила Урбаха та розраховані значення параметрів електрон-фононної взаємодії

Кристали	$E_g$	$E_u$ , eV	$n_t \cdot 10^{17}$ , $\text{cm}^{-3}$	$\sigma_0$ , відн.од	$h\nu_0$ , ( $\pm 1,0$ ) eV	g
$\text{Ag}_2\text{In}_2\text{SiS}_6$	1,88	0,14	12,34	0,54	0,15	1,23
$\text{Ag}_2\text{In}_2\text{GeS}_6$	1,81	0,15	13,23	0,5	0,15	1,33
$\text{Ag}_2\text{In}_2\text{SiSe}_6$	1,67	0,13	11,46	0,54	0,14	1,23
$\text{Ag}_2\text{In}_2\text{GeSe}_6$	1,54	0,11	9,70	0,55	0,12	1,21

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left\{ \frac{(1-R)^2}{2T} + \sqrt{\left[ \frac{(1-R)^2}{2T} \right]^2 + R^2} \right\}$$

де  $a$  – коефіцієнт поглинання,  $d$  – товщина зразка,  $T$  – пропускання,  $R$  – коефіцієнт відбивання.

Оскільки потрійні сполуки  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{III}}\text{C}^{\text{VI}}$  є матеріалами з прямими міжзонними переходами [13], то оцінка ширини забороненої зони ( $E_g$ ) проводилась екстраполяцією прямолінійної ділянки залежності  $(a)^2$  від енергії фотона до перетину з віссю абсцис (рис. 5).

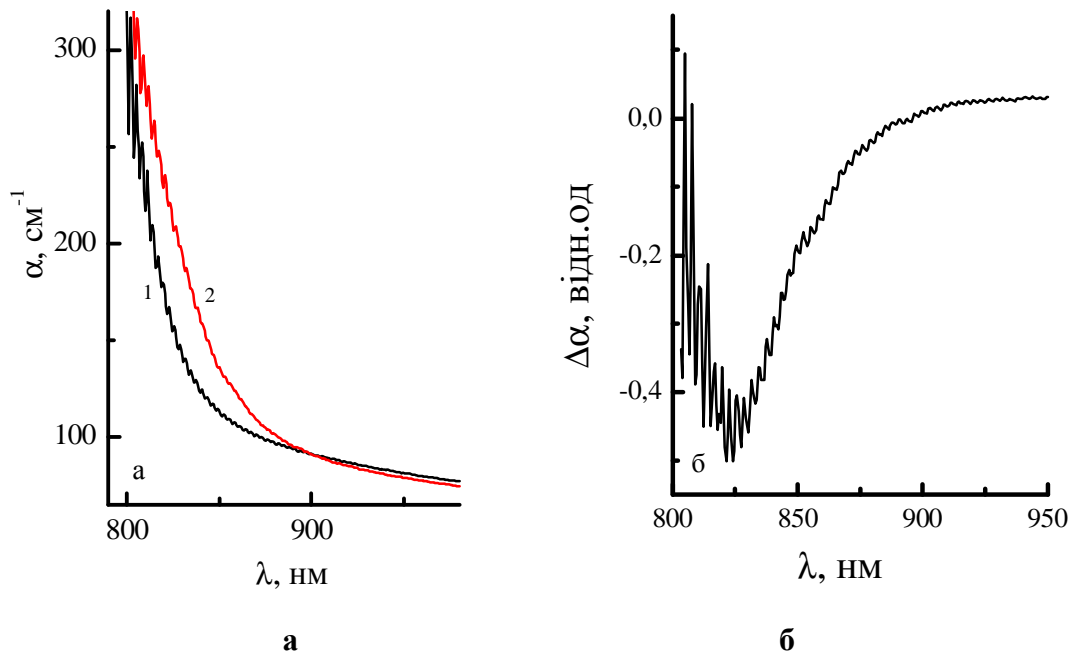
Близькість значень  $E_g$  для кристалів  $\text{AgInSe}_2 - \text{Si(Ge)S(Se)}_2$  (таблиця 1) свідчить, що основну роль у визначенні ширини забороненої зони тетраарних халькогенідів грає природа атомів халькогену (S, Se) і катіони Ag та In концентрація яких в сполуках більша, в порівнянні з концентрацією атомів Si або Ge.

Згідно [13] для досліджуваних сполук в області температур 100 - 300 K, форма краю оптичного поглинання залишається експоненційною та зі зміною температури енергія Урбаха не змінюється (таблиця 1). Виконання правила Урбаха і велике значення  $E_u$  свідчить, що кристали  $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{Si(Ge)S}_6$  і

$\text{Ag}_2\text{In}_2\text{Si(Ge)Se}_6$  належать до дефектних напівпровідників, що по своїй електронній структурі наближаються до неупорядкованих систем [16]. Згідно правила Урбаха [17] визначений параметр крутизни, який у всьому досліджуваному інтервалі температур апроксимується виразом для краю поглинання, який формується з участю електрон-фононної взаємодії [18, 19]. Визначені параметри представлені в таблиці 1. Як видно, константа взаємодії між електронами/екситонами і фононами (g) є більша 1, що типово для кристалів, які мають дефекти нестехіометрії в катіонних підрешітках [20]. Це добре узгоджується з даними робіт [12, 13].

З метою вивчення можливості найбільш ефективного використання сполук  $\text{AgInSe}_2 - \text{Ge(Se)}_2$  в оптоелектронних приладах проведено дослідження фотоіндукованих зміни коефіцієнта поглинання (рис. б).

Як видно при освітленні нахил хвоста Урбаха стає менш крутим, що вказує на додаткове поглинання, яке виникає або за рахунок підвищеної концентрації дефектів з енергетичними рівнями в забороненій зоні, або за рахунок появи внутрішнього електричного поля внаслідок створення заряджених дефектів. При більш високих енергіях поглинання зменшується, оскільки загальна кількість метастабільних станів не може бути змінена при



**Рис. 6.** а) спектральна залежність коефіцієнта поглинання 1) до опромінення; 2) під час опромінення лазером 980 нм (1хв); б) зміна коефіцієнта поглинання.

освітленні. Тому збільшення поглинання в одній області енергій призводить до зменшення поглинання в іншій області.

Таким чином при опроміненні лазерами, які збуджують електронну підсистему зміна фотоіндукованого поглинання відбувається не за рахунок зміщення краю смуги власного поглинання, а за рахунок зміни зайнятості власної дефектної підсистеми при фотоіндукованому збудженні.

Фотоіндуковані зміни при опроміненні  $\text{CO}_2$  лазером та лазером 980 нм подібні [21]. А саме, фотоіндуковані зміни відбуваються в області біля краю поглинання, та спостерігається червоний спектральний зсув із збільшенням часу опромінення. Це може бути пояснено домінуванням одного й того ж механізму для двох типів збуджень, а саме – значною електрон-фононою взаємодією. При опроміненні лазером 980 нм фотоіндуковані зміни пов’язані з чистими електронними переходами, які включають рівні захоплення електронного походження всередині забороненої зони, поблизу краю смуги власного поглинання. А при опроміненні  $\text{CO}_2$  лазером ці рівні збуджуються внаслідок взаємодії фононів. Подібність змін, які викликані твердотільним лазером з довжиною хвилі 980 нм та  $\text{CO}_2$  лазером [21] свідчить про принципову роль електрон-фононої взаємодії. Вивчення змін коефіцієнта поглинання поблизу краю смуги власного поглинання при опроміненні твердотільним лазером (980 нм) показує відсутність незворотніх модифікацій. Це дозволяє використовувати ці матеріали для застосування в якості оптично-

керованих матеріалів для видимих та ІЧ-лазерів.

## Висновки

У роботі встановлений характер рівноваг у системах  $\text{Ag}_2\text{S-In}_2\text{S}_3\text{-Si(Ge)S}_2$ . Досліджені політермічні перетини дозволяють вибрати умови росту монокристалів вперше знайдених нецентросиметричних тетраарних халькогенідів  $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{SiS}_6$  і  $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{GeS}_6$ . На основі аналізу результатів дослідження спектрального розподілу коефіцієнта поглинання кристалів  $\text{AgInSe}_2\text{-Si(Ge)S(Se)}_2$  оцінена ширина забороненої зони. Дослідження оптичних властивостей селенідних сполук у порівнянні з сульфідами показує, що при заміні  $\text{S} \Rightarrow \text{Se}$  зменшується ширина забороненої зони. Встановлено, що під впливом твердотільного лазера з довжиною хвилі 980 нм спостерігаються фотоіндуковані зміни коефіцієнта поглинання.

**Мирончук Г.Л.** – к.ф.м.н., доцент кафедри експериментальної фізики та інформаційно-вимірювальних технологій;

**Сачанюк В.П.** – науковий співробітник;

**Парасюк О.В.** – к.х.н., професор, декан хімічного факультету;

**Замуруєва О.В.** – к.ф.м.н., старший науковий співробітник.

[1] В.П. Сачанюк, Фазові рівноваги і властивості фаз у квазіпотрійних системах, утворених халькогенідами елементів 3d - та Ib, IIb, IIIb, IVa,b підгруп (Автореф. дис. канд. хім. наук., Львів, 2008).

- [2] V.P. Sachanyuk, G.P. Gorgut, V.V. Atuchin, I.D. Olekseyuk, O.V. Parasyuk, J. Alloys Comp. 452, 348 (2008).
- [3] I.D. Olekseyuk, V.P. Sachanyuk, O.V. Parasyuk, J. Alloys Comp. 414(1-2), 73 (2006).
- [4] O.V. Krykhovets, L.V. Sysa, I.D. Olekseyuk, T. Glowiyak, J. Alloys Compds. 287, 181 (1999).
- [5] S. M. Piasecki, G.L. Myronchuk, O.V. Parasyuk and other J. Sol. State Chem. 246, 363 (2017).
- [6] O.V. Parasyuk, V.V. Pavlyuk, O.Y. Khyzhun, RSC Advances 6, 90958(2016).
- [7] V.P. Sachanyuk, I.D. Olekseyuk, O.V. Parasyuk, J. Alloys Comp. 443(1-2), 61 (2007).
- [8] I.D. Olekseyuk, G.P. Gorgut, M.V. Shevchuk, Polish J. Chem. 76 915 (2002).
- [9] O.Y. Khyzhun, O.V. Parasyuk, A.O. Fedorchuk, Advances in Alloys and Compounds. 1(1), 15(2014).
- [10] S. Zhang, D. Mei, X.Du, and other J. Sol. State Chem. 238, 21(2016).
- [11] M. Chmiel, M. Piasecki, G. Myronchuk, G. Lakshminarayana, Ali H. Reshak, O.G. Parasyuk, Yu. Kogut, I.V. Kityk, Spectrochim Acta A 91:48, (2012).
- [12] О.В. Замуруєва, Г.Л. Мирончук, М.В. Хвищун, О.В. Парасюк, фізика і хімія твердого тіла 17(2), 202 (2016).
- [13] M. Makowska-Janusik, I. V. Kityk, G. Myronchuk, CrystEngComm 16, 9534(2014).
- [14] O.V. Krykhovets, L.V. Sysa, I.D. Olekseyuk, T. Glowiyak, J. Alloys Compds. 287, 181(1999).
- [15] M. Chmiel, M. Piasecki, G. Myronchuka, G. Lakshminarayana and other, Spectrochimica Acta Part A 91, 48 (2012).
- [16] Н. Мотт, Электронные процессы в некристаллических веществах. 2-е изд., перераб. и доп (Мир, Москва, 1982).
- [17] Л.С. Стильбанс, Физика полупроводников, (Советское радио, Москва, 1967.)
- [18] M.V. Kurik, Maik, Fiz. Tverd. Tela 33, 615 (1991).
- [19] M.V. Kurik, Wiley-VCH, Phys. Stat. Sol. 8(a), 9(1971).
- [20] T. Panchenko, S. Kopylova, Yu. Osetskii, Physics of the Solid State 37 1415 (1995).
- [21] Al-Harbi E., A. Wojciechowski, N. AlZayed, O.V. Parasyuk, E. Gondek, P. Armatys, A.M. El-Naggar, I.V. Kityk, P. Karasinski, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy 111, 142 (2013).

G.L. Myronchuk, V.P. Sachanyuk, O.V. Parasyuk, O.V. Zamurujeva

## Phase equilibria and photoinduced changes in systems $\text{Ag}_2\text{S-In}_2\text{S}_3\text{-Si(Ge)S(Se)}_2$

*Department of General and Inorganic Chemistry, Volyn State University, Voli Ave 13, 43025 Lutsk, Ukraine*

The nature of the equilibria in the  $\text{Ag}_2\text{S-In}_2\text{S}_3\text{-Si(Ge)S}_2$  systems was established and the polythermal cross sections were studied to allow us to select the optimal growth conditions for single crystals of the tetra-  $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{SiS}_6$  and  $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{GeS}_6$  single crystals. A study was made of the spectral distribution of the absorption coefficient and its photoinduced changes. The possibility of using the studied compounds as materials with controlled properties is shown.

**Key words:** polythermal cross sections, quasipotrium system, disordered systems, photoinduced absorption.

В.В. Галян, І.А. Іващенко, А.Г. Кевшин, І.Д. Алексеюк, П.В. Тищенко

## Фотолюмінесценція стекел $70\text{Ga}_2\text{S}_3 - 30\text{La}_2\text{S}_3$ легованих Ербієм

Східноєвропейський національний технічний університет імені Лесі Українки, просп. Волі, 13, Луцьк,  
43025, Україна, e-mail: [Kevshin\\_A@ukr.net](mailto:Kevshin_A@ukr.net)

Синтезовано стекла  $(70-X)$  mol %  $\text{Ga}_2\text{S}_3 - 30$  mol %  $\text{La}_2\text{S}_3 - X$   $\text{Er}_2\text{S}_3$  (при  $X = 0, 1, 3$ ) та досліджено спектри оптичного поглинання за кімнатної температури. Проаналізовано спектри фотолюмінесценції в діапазоні 2,53 - 0,73 eV при температурі 300 та 80 К. Встановлено інтенсивні ФЛ максимуми 2,25, 1,88, 1,45, 1,26, 1,13, 0,81 eV, що відповідають переходам в f-оболонці іонів Ербію. На основі діаграми енергетичних переходів в іонах Ербію проаналізовано перерозподіл інтенсивності між максимумами ФЛ при зміні температури.

Стаття поступила до редакції 17.10.2018; прийнята до друку 15.12.2018.

### Вступ

В останні роки значну увагу науковців привертають халькогенідні стекла та монокристали леговані рідкісноземельними металами [1-4]. Сульфідні напівпровідники, порівняно з іншими, характеризуються найбільшою прозорістю у видимому та близькому інфрачервоному діапазоні. Це створює переваги при використанні їх в якості перетворювачів світла [5] активних і пасивних елементів в лазерній [6, 7] та сенсорній техніці [8-10]. Сульфіди германію та галію найбільше поширені серед халькогенідних стекел внаслідок великої області склоутворення та можливості в широких межах змінювати вміст компонентів для отримання оптимального складу [11, 12]. Крім того, вони нетоксичні та стійкі до дії агресивних середовищ.

Уведення в склад халькогенідного скла рідкісноземельних металів приводить до виникнення напружень в катіонній підрешітці та деформації склоутворюючої матриці. Це відбувається внаслідок значної різниці в іонних радіусах катіонів матриці скла та рідкісноземельного металу (наприклад:  $R(\text{Ga}^{3+}) = 0,62 \text{ \AA}$ ;  $R(\text{La}^{3+}) = 1,15 \text{ \AA}$  [13]). При великому вмісті рідкісноземельного металу в аморфній матриці можуть виникати локальні неоднорідності або кристалізація. Крім того, при збільшенні вмісту активуючої домішки (Er, Yb, Tm) може відбуватись концентраційне гашення люмінесценції [14]. Таким чином, вибір оптимального складу склоутворюючої матриці та вмісту легуючої домішки є необхідною умовою отримання ефективних люмінофорів і середовищ для

лазерної та сенсорної техніки.

В системі  $\text{La}_2\text{S}_3\text{-Er}_2\text{S}_3\text{-Ga}_2\text{S}_3$ . В нам вдалось увести 30 мол %  $\text{La}_2\text{S}_3$  та 1,3 мол %  $\text{Er}_2\text{S}_3$ . Рентгенографічний аналіз показав аморфний стан сплавів без жодних кристалічних включень (Рис. 1). Метою цієї роботи – дослідити механізм фотолюмінесценції стекел  $70\text{mol \% Ga}_2\text{S}_3 - 30\text{mol \% La}_2\text{S}_3$  легованих Ербієм у видимому та близькому інфрачервоному діапазоні при температурі 80 та 300 К.

### I. Синтез матеріалів, методика та техніка експерименту

Синтез стекел проводився прямим високотемпературним методом з елементарних компонентів високо ступеня чистоти: Ga, In (99,999 мас. % основного компонента), La, Er, (99,9 мас. % основного компонента), S (99,997 мас. % основного компонента). В печах шахтного типу, обладнаних автономною системою стабілізації та регулювання температури здійснювали нагрів до 400 К зі швидкістю 10 К/год. При цій температурі шихти витримували 48 годин і після цього нагрівали до 720 К з наступною витримкою 48 годин. До максимальної температури 1370 К нагрівання здійснювалось із швидкістю 10 К/год з витримкою 2 год. При максимальній температурі зразки гартували у насиченому розчині NaCl з подрібненим льодом [15].

Дослідження спектрів оптичного поглинання стекел здійснювалось з допомогою монохроматора

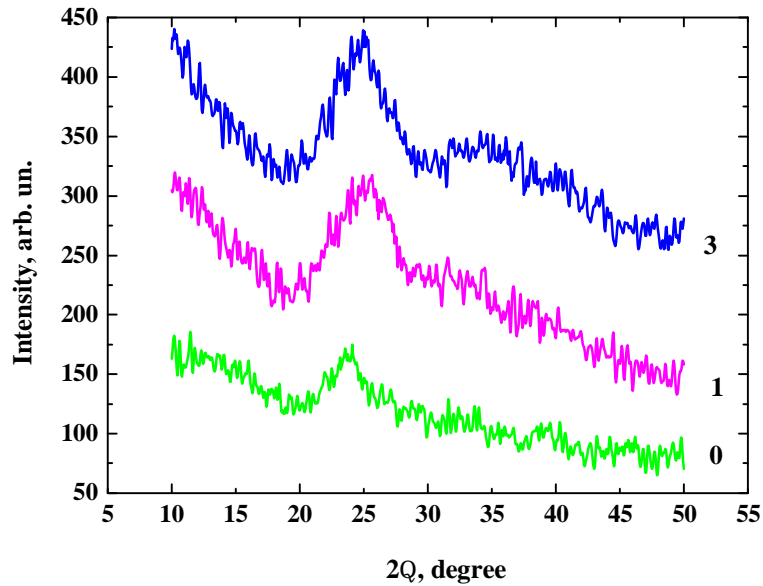


Рис. 1. Рентгенівські дифракційні шаблони стекел  $(70-X) \text{Ga}_2\text{S}_3 - 30 \text{La}_2\text{S}_3 - X \text{Er}_2\text{S}_3$  (цифрами вказано X).

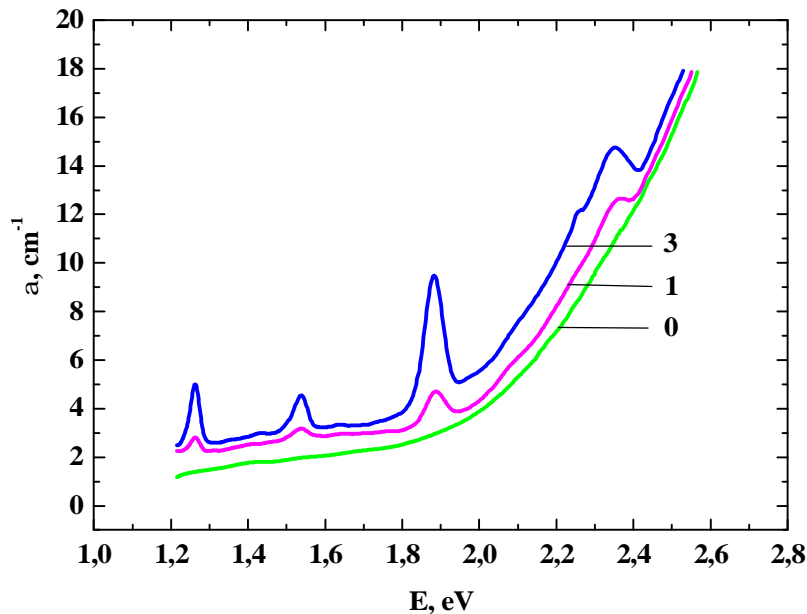


Рис. 2. Спектри оптичного поглинання стекел  $(70 - X) \text{Ga}_2\text{S}_3 - 30 \text{La}_2\text{S}_3 - X \text{Er}_2\text{S}_3$  (цифрами вказано X).

МДР-206 з використанням термостата. Приймання сигналу проводилось на основі Si фотоприймача. Зразки готувались у вигляді плоскопаралельних пластинок товщиною 0,8 мм. Спектри фотолюмінесценції (ФЛ) досліджувались з допомогою спектрометра Horiba Jobin-Yvon T64000. Збудження ФЛ проводилось Аг-лазером, реєстрація сигналу здійснювалась камерою CCD TE-1024x256 Andor та InGaAs детектором.

## II. Результати експерименту та їх обговорення

За кімнатної температури досліджено спектри оптичного поглинання в діапазоні 480 -1020 нм (Рис. 2). При додаванні Ербію виникають вузькі смуги

поглинання із максимумами 2,36, 2,28, 1,89, 1,55, 1,27 еВ. Вони відповідають внутріцентричним переходам із основного стану в збуджені  $^2\text{H}_{11/2}$ ,  $^4\text{S}_{3/2}$ ,  $^4\text{F}_{9/2}$ ,  $^4\text{I}_{9/2}$ ,  $^4\text{I}_{11/2}$  в іонах  $\text{Er}^{3+}$ , відповідно. Крім того, введення  $\text{Er}_2\text{S}_3$  приводить до збільшення коефіцієнта поглинання у видимому та близькому інфрачервоному діапазоні.

Ми дослідили спектри фотолюмінесценції у видимому та близькому інфрачервоному діапазоні за кімнатної температури та при 80 К. Як бачимо із рисунків 3, 4, при збільшенні вмісту  $\text{Er}_2\text{S}_3$  інтенсивність ФЛ зростає. При температурі 300 К зафіксовано інтенсивні максимуми 2,25, 1,88, 1,26, 0,81 еВ та смуги меншої інтенсивності при 2,52, 2,36, 1,53, 1,45, 1,18, 1,13, 1 еВ (Рис. 3, а, 4, а). За низької температури (80 К) відбувається перерозподіл інтенсивності випромінювання, внаслідок чого



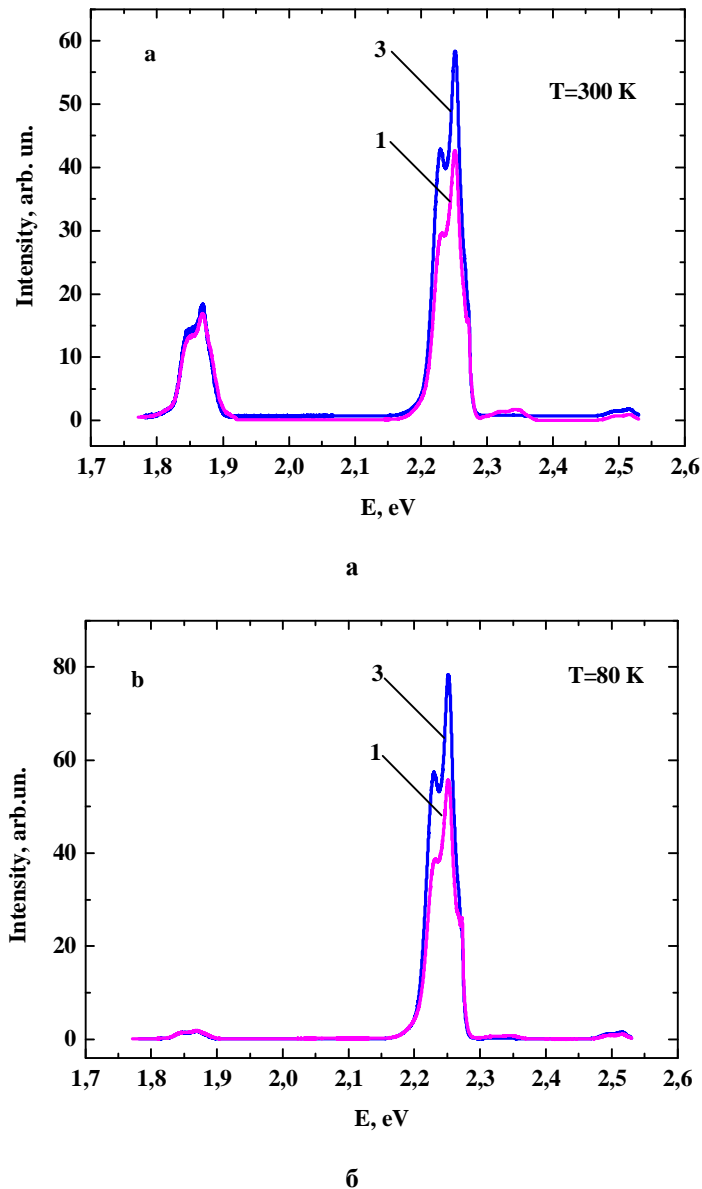


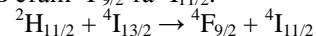
Рис. 3. Спектри ФЛ стекел  $(70 - X)\text{Ga}_2\text{S}_3 - 30\text{La}_2\text{S}_3 - X\text{Er}_2\text{S}_3$  у видимому діапазоні (цифрами вказано X)

зафіксовано максимуми високої інтенсивності при 2,25, 1,45, 1,26, 1,13, 0,81 eV та смуги ФЛ меншої інтенсивності при 2,52, 2,36, 1,88, 1,53, 1 eV (Рис. 3, b, 4 b). Всі максимуми випромінювання за кімнатної та низької температур відповідають переходам в f-оболонці іонів Ербію.

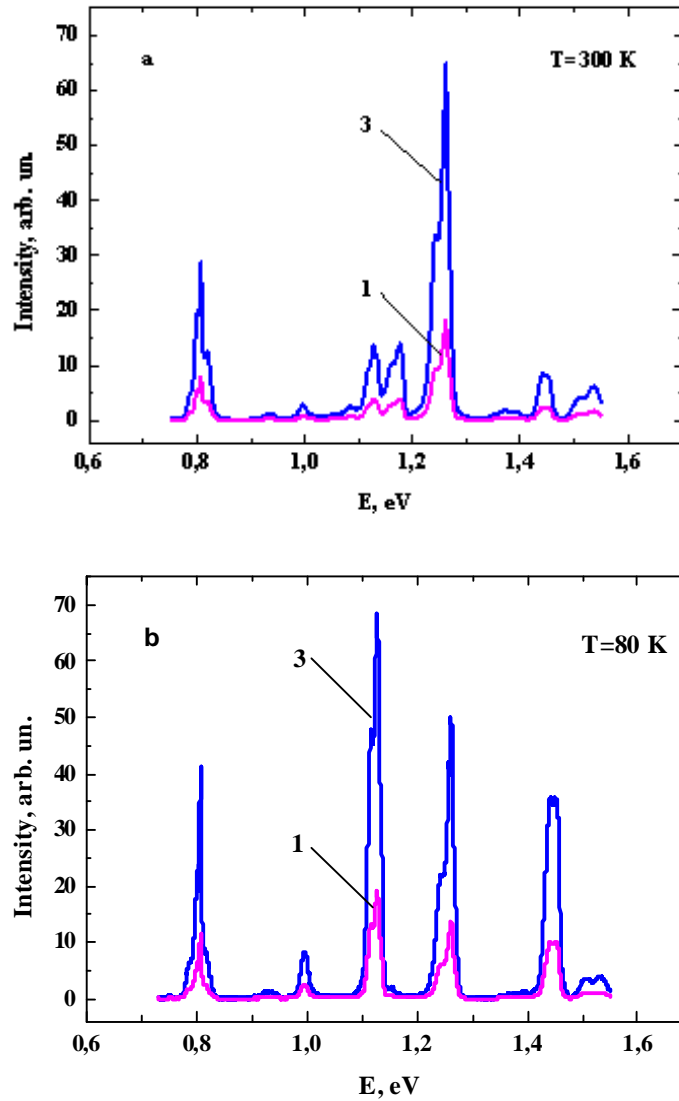
За великої кількості смуг випромінювання, механізм ФЛ зручно досліджувати використовуючи діаграму енергетичних переходів в іонах  $\text{Er}^{3+}$  (Рис. 5). При збудженні зразків із енергією 2,54 eV іони Ербію переходять із основного стану в збуджений  $^4\text{F}_{7/2}$ . Внаслідок невеликої енергетичної відстані іони Ербію можуть безвипромінювально релаксувати в стан  $^2\text{H}_{11/2}$  та  $^4\text{S}_{3/2}$ . При низькій температурі відбувається потужне випромінювання ФЛ із максимумами 2,25 (перехід  $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ ), 1,45 ( $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$ ), 1,13 eV ( $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ ), що свідчить про велику концентрацію іонів Ербію в станах  $^4\text{S}_{3/2}$  та  $^2\text{H}_{11/2}$ . Останні два переходи ( $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$ ), та ( $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ ) обумовлюють велику концентрацію іонів

Ербію в стані  $^4\text{I}_{13/2}$  та  $^4\text{I}_{11/2}$ . Внаслідок цього виникають інтенсивні максимуми 0,81 eV (перехід  $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ ) та 1,26 eV ( $^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ ).

При підвищенні температури змінюється концентрація іонів Ербію в різних збуджених станах. Це пов'язано з тим, що збільшення температури приводить до змін у фононній підсистемі матриці скла. Внаслідок цього збільшується ймовірність обміну енергією між іонами Ербію, які знаходяться у різних збуджених станах. Отже, зростає роль процесу кросрелаксації (CR), тому збільшується концентрація іонів Ербію в стані  $^4\text{F}_{9/2}$  та  $^4\text{I}_{11/2}$ :



Підсилення кросрелаксаційних процесів приводить до збільшення інтенсивності червоної ФЛ (1,88 eV) та зменшення інтенсивності інфрачервоних смуг із максимумами 1,13 та 1,45 eV. Отже, смуги ФЛ низької інтенсивності ми пов'язуємо із малою концентрацією іонів Ербію у відповідних збуджених станах, при переході з яких у стани із меншою



б

Рис. 4. Спектри ФЛ стекл (70 - X) Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> - 30 La<sub>2</sub>S<sub>3</sub> - X Er<sub>2</sub>S<sub>3</sub> у близькому інфрачервоному діапазоні (цифрами вказано X).

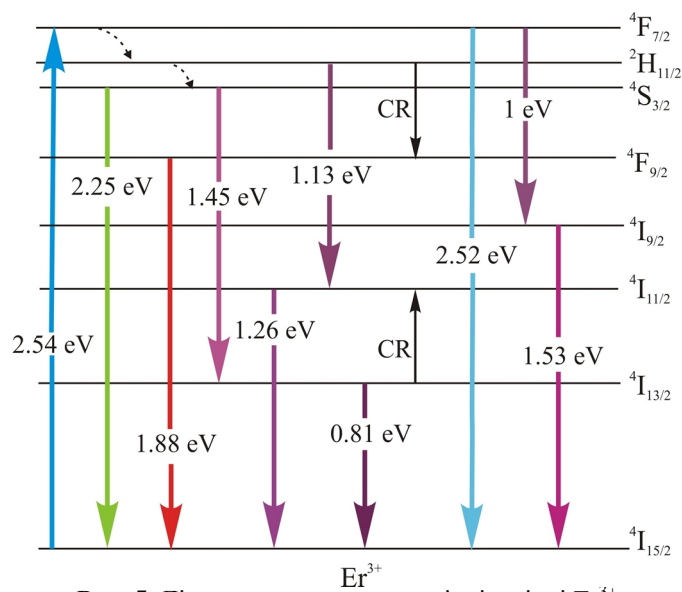


Рис. 5. Діаграма енергетичних рівнів в іоні Er<sup>3+</sup>

енергією відбувається випромінювання.

фононній підсистемі склоутворюючої матриці, внаслідок чого зростає ймовірність обміну енергією між іонами Ербію і відбувається перерозподіл їх концентрацій в різних збуджених станах.

## Висновки

Досліджено спектри поглинання стекол  $(70-X)\text{Ga}_2\text{S}_3 - 30\text{La}_2\text{S}_3 - X\text{Er}_2\text{S}_3$  ( $X = 0, 1, 3$ ) при кімнатній температурі в діапазоні 2,6 - 1,2 еВ. В зразках з Ербієм зафіксовано вузькі смуги поглинання із максимумами 2,36, 2,28, 1,89, 1,55, 1,27 еВ, що відповідають внутріцентричним переходам із основного стану  $^4\text{I}_{15/2}$  в збуджені  $^2\text{H}_{11/2}$ ,  $^4\text{S}_{3/2}$ ,  $^4\text{F}_{9/2}$ ,  $^4\text{I}_{9/2}$ ,  $^4\text{I}_{11/2}$  в іонах  $\text{Er}^{3+}$ , відповідно.

При температурі 300 та 80 К досліджено спектри ФЛ в діапазоні 2,53 - 0,73 еВ. Всі одержані смуги випромінювання пов'язані із переходами в f-оболонці іонів Ербію. Зміни інтенсивностей смуг ФЛ при збільшенні температури пов'язуємо із змінами у

**Галян В.В.** - доцент кафедри експериментальної фізики та інформаційно-вимірювальних технологій;  
**Кевшин А.Г.** - кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри експериментальної фізики та інформаційно-вимірювальних технологій;  
**Іващенко І.А.** - доцент кафедри неорганічної та фізичної хімії;  
**Олексеюк І.Д.** - професор, завідувач кафедри неорганічної та фізичної хімії;  
**Тищенко П.В.** - аспірант кафедри неорганічної та фізичної хімії.

- [1] D.W. Hewak, D. Brady, R.J. Curry, G. Elliott, C.C. Huang, M. Hughes, K. Knight, A. Mairaj, M.N. Petrovich, R.E. Simpson and C. Sproat, Photonic Glasses and Glass-Ceramics. Kerala, State of, IN. Research Signpost. 29 (2010).
- [2] A.H. Kevshin, V.V. Halyan, G.Ye. Davydyuk, O.V. Parasyuk I.I. Mazurets, Glass Phys. Chem. 36(1), 27 (2010).
- [3] I.V. Kityk, V.V. Halyan, A.H. Kevshyn, I.A. Ivashchenko, I.D. Olekseyuk, O.O. Lebed, G. Lakshminarayana, M. Piasecki, Journal of Materials Science: Materials in Electronics 28(19), 14097 (2017).
- [4] P. Kostka, J. Zavadil, M. Iovu, Z. Ivanova, D. Furniss, A. Seddon, J All Comp. 648, 237 (2015).
- [5] V.V. Halyan, O.Y. Khyzhun, I.A. Ivashchenko, A.H. Kevshyn, I.D. Olekseyuk, P. Tyshchenko, O.P. Vovk, Y.V. Bulik, Physica B: Condensed Matter. 544, 10 (2018).
- [6] T. Schweizer, B. N. Samson, R. C. Moore, D. W. Hewak and D. N. Payne, Electron. Lett. 33, 414 (1997).
- [7] [7] T. Schweizer, D.W. Hewak, D.N. Payne, T. Jensen, and G. Huber, Electron. Lett. 32, 666 (1996).
- [8] I.V. Kityk, K. Ozga, V. Halyan, I.A. Ivashchenko, M. Piasecki, MRS Advances. 3(31), 1783 (2018).
- [9] V.V. Halyan, I.V. Kityk, A.H. Kevshyn, I.A. Ivashchenko, G. Lakshminarayana, M.V. Shevchuk, A. Fedorchuk, M. Piasecki, Journal of Luminescence 181, 315 (2017).
- [10] V.V. Halyan, I.A. Ivashchenko, A.H. Kevshyn, I.D. Olekseyuk, A.P. Tretyak, P.V. Tishchenko, Sens. elektron. mikrosist. tehnol. 15 (1), 44 (2018).
- [11] V.V. Halyan, M.V. Shevchuk, G.Ye. Davydyuk, S.V. Voronyuk, A.H. Kevshyn, V.V. Bulatetsky, Semicond. phys., Quantum Electron. Optoelectron 12 (2), 138 (2009).
- [12] Yicong Huang, Feifei Chen, Ruiqiang Lin, Xiaoyu Zhang, Shixun Dai, Qiuha Nie, and Xianghua Zhang, Opt. Mater. Exp. 6 (10), 3053 (2016).
- [13] W.B. Pearson, Chrystallochimija i Physica Metallov i Splavov (Mir, Moscow, 1977).
- [14] Yu. Tver'yanovich, Glass Phys Chem. 29(2), 166 (2003).
- [15] І.Д. Олексеюк, І.А. Іващенко, І.В. Данилюк, В.В. Галян, А.Г. Кевшин, П.В. Тищенко, Науковий вісник Ужгород. ун-ту (Сер. Хімія). 38 (2), 18 (2017).

V.V. Halyan, I.A. Ivashchenko, A.H. Kevshyn, I.D. Olekseyuk, P.V. Tishchenko

## Photoluminescence of Erbium-Doped Glasses $70\text{Ga}_2\text{S}_3 - 30\text{La}_2\text{S}_3$

Lesya Ukrainka Eastern European National University, 13 Voli Avenue, Lutsk 43009, Ukraine, [Kevshin.A@ukr.net](mailto:Kevshin.A@ukr.net)

Glasses of the composition  $(70-X)\text{mol.}\% \text{Ga}_2\text{S}_3 - 30\text{mol.}\% \text{La}_2\text{S}_3 - X\text{Er}_2\text{S}_3$  (at  $X = 0, 1, 3$ ) were synthesized and the optical absorption spectra at room temperature were studied. Photoluminescence spectra in the 2.53 - 0.73 eV range at 300 and 80 K were investigated. Intense PL maxima at 2.25, 1.88, 1.45, 1.26, 1.13, 0.81 eV were found which correspond to transitions in the f-shell of erbium ions. The redistribution of the intensity of PL peaks with temperature was analyzed based on the energy transition diagram of erbium ions.

З.М. Олійник, А.В. Королишин, С.І. Мудрий

## Хімічне впорядкування в розплаві $\text{Ni}_{66,7}\text{In}_{33,3}$

Львівський національний університет імені Івана Франка, вул. Кирила і Мефодія, 8, м. Львів, 79005,  
[andrykorol@gmail.com](mailto:andrykorol@gmail.com)

Методом X-променевої дифрактометрії досліджено структуру ближнього порядку розплаву  $\text{Ni}_{66,7}\text{In}_{33,3}$  за температур 1235; 1260 і 1335 К. Проаналізовані експериментальні структурні фактори та функція радіального розподілу атомів. Показано, що структура розплаву  $\text{Ni}_{66,7}\text{In}_{33,3}$  є мікронеоднорідною, основними структурними одиницями якої є хімічно упорядковані кластери та самоасоційовані групи атомів In.

**Ключові слова:** розплави, ближній порядок, кластер, сплави на основі нікелю.

*Стаття постуила до редакції 04.12.2018; прийнята до друку 15.12.2018.*

### Вступ

Сплави In-Ni привертають увагу дослідників завдяки їх сучасному та потенційному застосуванню в електроніці. Фазова діаграма системи In-Ni містить декілька інтерметалевих фаз, більшість з яких - стехіометричні ( $\text{Ni}_3\text{In}$ ,  $\text{Ni}_2\text{In}$ ,  $\text{NiIn}$ ,  $\text{Ni}_2\text{In}_3$  і  $\text{Ni}_3\text{In}_7$ ). Високотемпературні форми  $\text{Ni}_2\text{In}$  і  $\text{NiIn}$ , а також  $\text{Ni}_3\text{In}_9$  нестехіометричні. Проміжні  $\epsilon$ - та  $\beta$ -фази володіють максимумами на кривій ліквідус, і вони формуються з рідкого стану.  $\epsilon$ -фаза - це розчин на основі  $\text{Ni}_2\text{In}$ , а також має гексагональну структуру, тоді як  $\beta$ -фаза володіє структурою типу CsCl [1]. Як видно з фазової діаграми, ці дві фази утворюються з рідкого стану і мають найбільш широкі області однорідності. Тому при охолодженні від рідкого стану до температури, що відповідає твердому стану, відбувається утворення різних фаз з хімічним упорядкуванням атомів. Слід зазначити, що в цій системі існує гексагональна структура типу  $\text{Ni}_2\text{In}$ , яка є характерною для багатьох сплавів ( $\text{AgAsBa}$ ,  $\text{LiBC}$ ,  $\text{Fe}_2\text{Sn}$ ,  $\text{MnNiGe}_{1,05}$  і більше). Наприклад, подібний вид структури мають сполуки, що володіють барокалоричним ефектом, великим негативним коефіцієнтом теплового розширення і проявляють магнітокалоричні властивості [2, 3]. Цей вид структури може формуватися не лише при рівноважних термодинамічних умовах, але й при одержанні полікристалічних стрічок шляхом гартування за допомогою технології швидкого охолодження розплаву на диску, що обертається [4]. Враховуючи ці особливості, цікаво вивчити, як

перетворюється ближній порядок такого роду структури в рідкому стані, коли температура знижується до точки кристалізації. Крім того, існує загальний інтерес з точки зору структури розплавів інтерметалічних фаз, розуміння структури яких ще далеко до завершення та чіткості.

Обидва складові елементи сплаву  $\text{Ni}_{66,7}\text{In}_{33,3}$  - Ni та In демонструють істотно різні структурні фактори (СФ). Положення головного максимуму СФ для In -  $2,30 \text{ \AA}^{-1}$ , тоді як для Ni він рівний  $3,10 \text{ \AA}^{-1}$ . Тому можна припустити, що при формуванні структури сплаву атомне оточення кожного елемента зазнає значної трансформації при сплавленні не тільки в твердому стані, як це видно з фазової діаграми, але і в рідкому стані ще до кристалізації. Таке припущення було підтверджено результатами дослідження загартованих з рідкого стану сплавів, яке показало утворення  $\epsilon$  і  $\beta$ - метастабільних фаз [5].

### I. Експеримент

Зразки для експериментального дослідження методом X-променевої дифракції були отримані з Ni і In з чистотою 99,99 %. Кварцові капсули з відповідною кількістю елементів були очищені, промиті аргонем і герметично закриті. Після цього вони були розплавлені та гомогенізовані.

Дифракційні вимірювання проводились в режимі відбивання. Для отримання монохроматичного X-променевого випромінювання ( $\lambda_{\text{Cu-K}\alpha} = 1,54 \text{ \AA}^{-1}$ ) використовувався графітовий монохроматор. Всі вимірювання проводились під тиском 50 мбар гелію,

щоб зменшити випаровування розплавів та уникнути їх окислення. Загальна інтенсивність розсіювання реєструвалася в діапазоні  $5^\circ < \Theta < 90^\circ$  зі змінним кроком. Відносна статистична похибка вимірюваних точок становить менше 2 %.

## II. Результати та дискусія

Профіль СФ для розплаву  $\text{Ni}_{66,7}\text{In}_{33,3}$  при трьох температурах істотно відрізняється від аналогічних кривих для рідких чистих елементів - індію та нікелю (рис. 1). Вони мають помітно меншу висоту і значно більшу ширину. Ці особливості існують при трьох різних температурах і вказують на високу стійкість такого ближнього порядку до зміни температури. Як видно з рис. 1 і таблиці 1, основне положення піку СФ для розплаву лежить між відповідними значеннями рідкого нікелю та індію, що вказує на відсутність структури, подібної до структури будь-якого з чистих елементів. Якщо порівнювати СФ, який розрахований згідно моделі про переважаюче

розташування односортних атомів з експериментальними, то не спостерігається узгодження між ними. Інша модель, яка припускає статистичний розподіл атомів, також не здатна проінтерпретувати експериментальні дані. Більше того, якщо такий розподіл дійсно існує, відповідно можна спостерігати топологічне розупорядкування при нагріванні або упорядкування при охолодженні. Експериментальні СФ не проявляють значної температурної залежності, що дозволяє припустити, що хімічне впорядкування зменшує ефект температурного розупорядкування атомного розташування.

Інша особливість експериментальних СФ це наявність малого напливу на лівій гілці основного максимуму, положення якого близьке до основного максимуму СФ для рідкого In. Тому можна припустити що структура розплаву  $\text{Ni}_{66,7}\text{In}_{33,3}$  є неоднорідною і складається щонайменше з двох видів структурних одиниць, одна з яких це кластери чистого In. Для припущення цього припущення ми провели інтерпретацію профілю головного

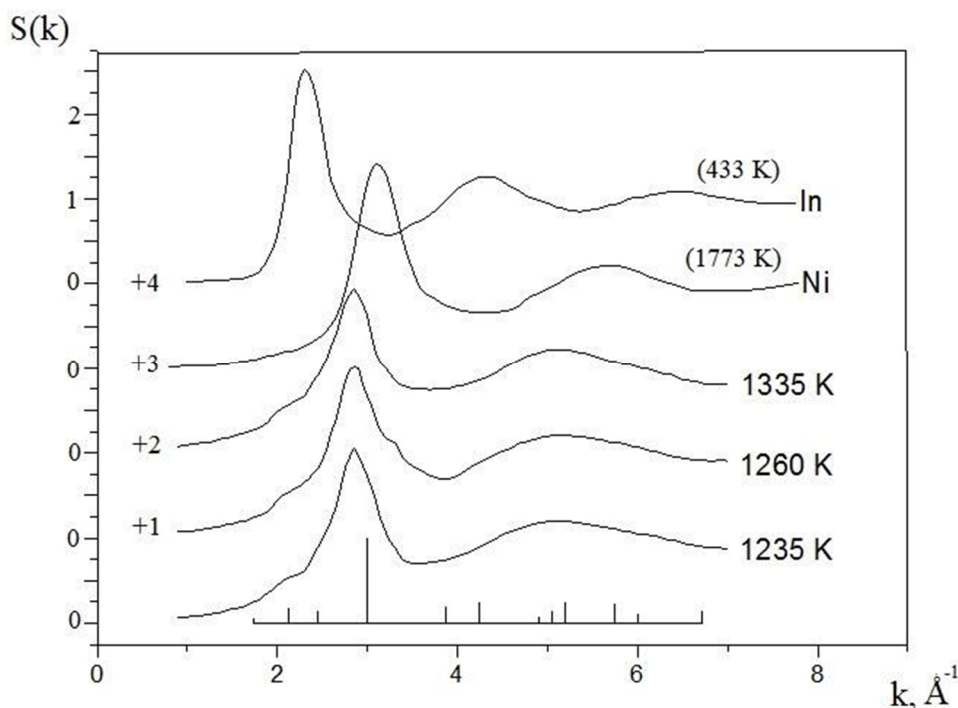


Рис. 1. Структурні фактори розплаву та дифракційні рефлекси сполуки  $\text{Ni}_2\text{In}$ .

Таблиця 1

Структурні параметри розплавів  $\text{Ni}_{66,7}\text{In}_{33,3}$ , In і Ni

Розплави	T, K	$k_1, \text{Å}^{-1}$	$k_2, \text{Å}^{-1}$	$k_2/k_1$	$r_1, \text{Å}$	$r_2, \text{Å}$	$r_2/r_1$	$Z_{\min}$	$Z_{\text{sym}}$
$\text{Ni}_{66,7}\text{In}_{33,3}$	1235	2,85	5,15	1,81	2,69	4,72	1,75	12,1	10,4
$\text{Ni}_{66,7}\text{In}_{33,3}$	1260	2,84	5,15	1,81	2,66	4,66	1,75	11,2	10,2
$\text{Ni}_{66,7}\text{In}_{33,3}$	1335	2,85	5,15	1,81	2,69	4,72	1,75	10,2	9,7
Ni	1773	3,10	5,70	1,54	2,53	4,70	1,86	11,6	
In	433	2,30	4,32	1,88	3,23	6,10	1,89	11,6	

$k_1, k_2$ - положення першого та другого піків СФ;

$r_1, r_2$ - радіуси першої та другої координаційних сфер;

Z- координаційне число.

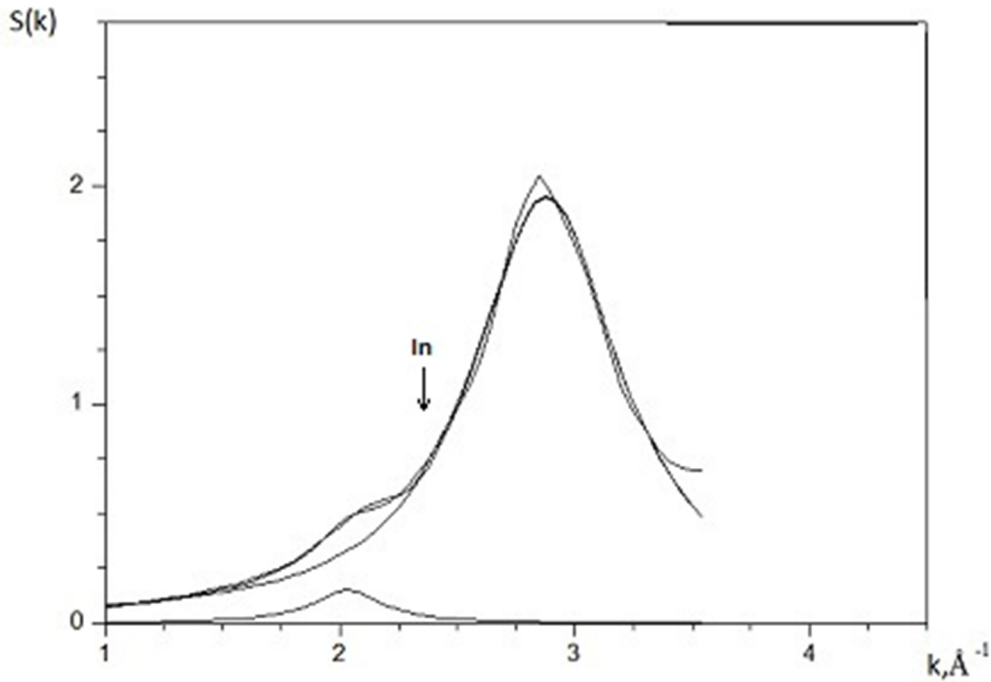


Рис. 2. Інтерпретація головного максимуму СФ розплаву  $\text{Ni}_{66,7}\text{In}_{33,3}$  за 1235 К як адитивної суми двох кривих Гауса.

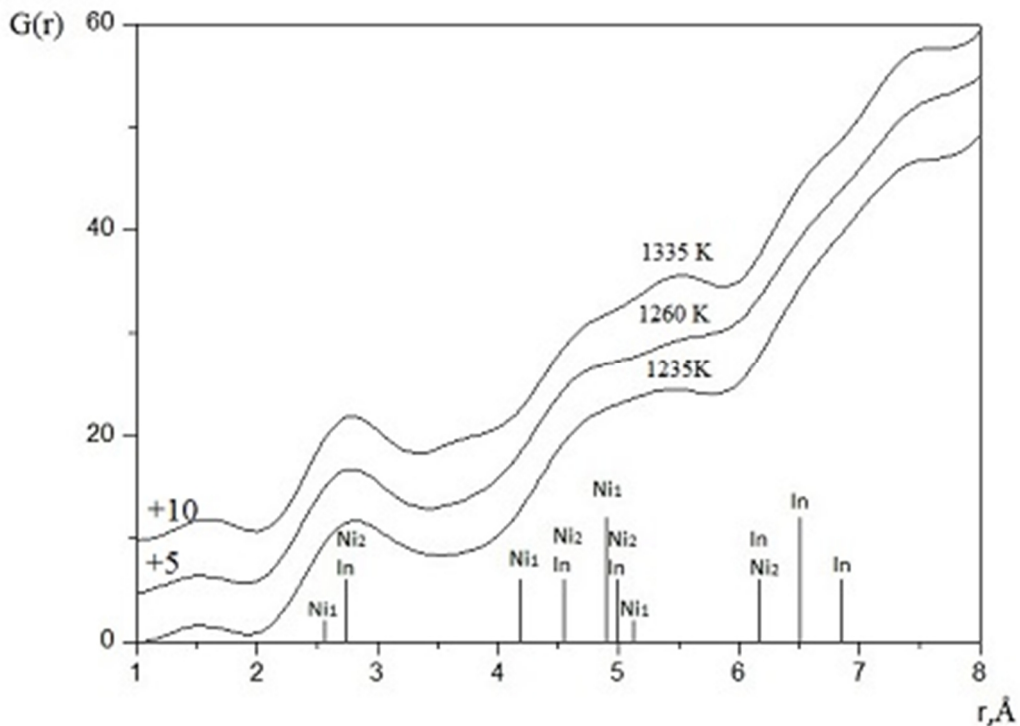


Рис. 3. Положення максимумів в експериментальних функції радіального розподілу в порівнянні з віддальми до найближчих атомів в кристалічному  $\text{Ni}_2\text{In}$ .

максимуму, як адитивну суму двох кривих Гауса. Одна з них розташована в області менших значень хвильового вектора має положення більше  $2,0 \text{ \AA}^{-1}$  що значно менше, ніж для рідкого In (рис. 2). Тому припущення про існування малих кластерів чистого In не підтверджується. Враховуючи тенденцію до хімічного впорядкування завдяки переважаючій взаємодії різносортих атомів, що впливає з термодинамічних вимірювань, згідно яких

інтегральна ентальпія змішування показує велике негативне значення [4], ми порівняли положення дифракційних піків і їх відносну інтенсивність для структури типу  $\text{Ni}_2\text{In}$  з положеннями СФ рідкого сплаву  $\text{Ni}_{66,7}\text{In}_{33,3}$  (рис. 1). Спостерігається добре узгодження між ними.

Також ми провели порівняння положень максимумів експериментальних функцій радіального розподілу атомів з міжатомними віддальми в

кристалі  $\text{Ni}_2\text{In}$  (рис. 3). Легко бачити добру кореляцію між ними. Тому, міжатомні відстані Ni-Ni і Ni-In є найбільш виражені в функції атомного розподілу, порашованій з експериментального СФ. Інший сорт відстаней In-In не відповідають максимумам експериментальної функції атомного розподілу.

Ми також оцінили різницю атомних радіусів складових елементів. Для індію значення атомного, ковалентного та іонного радіусів відповідно (0,166; 0,144 і 0,081 нм) переважають відповідні величини для нікелю (0,124; 0,115; 0,069 нм). Тому відношення  $r_{\text{In}}/r_{\text{Ni}}$  є більше 1,3, але беручи до уваги, що рідкий сплав  $\text{Ni}_{66,7}\text{In}_{33,3}$  проявляє металічну поведінку [4], таке співвідношення буде більш коректним у нашому випадку, якщо використати величину металічних радіусів. Ці параметри ми визначали, як половину радіуса першої координаційної сфери  $r_1$ , яка оцінювалась з парної кореляційної функції. Тому величина відношення металічних радіусів була визначена 1,28 і є майже однаковою з відношеннями інших видів радіусів, визначених в твердому стані. Різниця електронегативностей для подвійної системи In-Ni є малою і рівна 0,1. Такі величини цих параметрів дозволяє зробити припущення, що існують умови для формування гетеро координаційного ближнього порядку з щільним атомним розподілом.

Такі особливості а також існування широкої області гомогенності для  $\epsilon$ -фази на фазовій діаграмі дозволяє зробити припущення, що перед

кристалізацією рідкий сплав намагається створити перед-кристалізаційні умови формування цієї фази, в якій при кристалізації вміст індію трохи більший, ніж в кристалічній гексагональній структурі  $\text{Ni}_2\text{In}$ . З цієї причини неоднорідна структура розплаву трансформує свій атомний розподіл безпосередньо перед перетворенням в твердий стан, що призводить до утворення незначного відхилення складу в кластері, ніж у структурних одиницях  $\text{Ni}_2\text{In}$ . Можна також зробити висновок, що широка область неоднорідності  $\beta$ -фази пов'язана з вищезазначеними особливостями структури ближнього порядку в рідкому стані.

## Висновки

Рідкий сплав  $\text{Ni}_{66,7}\text{In}_{33,3}$  має атомний розподіл, основною ознакою якого є наявність хімічного упорядкування атомів, які володіють високою термічною стійкістю структури. Ближній порядок в рідкому стані має подібні параметри до кристалічної комірки  $\text{Ni}_2\text{In}$ . Атомний розподіл в розплаві  $\text{Ni}_{66,7}\text{In}_{33,3}$  припускає незначне його перетворення при кристалізації, коли відбувається формування  $\epsilon$ -фази.

**Олійник З.М.** - аспірант кафедри фізики металів;  
**Королюшин А.В.** - доцент, кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри фізики металів;  
**Мудрий С.І.** - професор, доктор фізико-математичних наук, завідувач кафедри фізики металів.

- [1] T.B. Massalski, Binary alloy phase diagram (Metals Park, OH: ASM, 1990).  
 [2] Rong-Rong Wu et. al., Scientific Reports 5, 18027 (2015).  
 [3] Gerardo Daniel-Pérez, et. al., Journal of Applied Physics 115, 17A920 (2014).  
 [4] J. Schmid, Zeitschrift fur Metallkunde 86(12), 877, (1995).  
 [5] A. Rhazi, J. Auchet and J.G. Gasser j.Phys: Condens. Matter 9, 10115 (1997).  
 [6] R.C. Ruhl, B.C. Giessen, M. Cohen, N.J. Grant, Mat.Sci. Eng. 2(6), 314 (1968).

Z.M. Oliinyk, A.V. Korolyshyn, S.I. Mudry

## Chemical Ordering in $\text{Ni}_{66,7}\text{In}_{33,3}$ Liquid Alloy

Ivan Franko National University of Lviv, 8 Kyrylo and Mefodiy St., Lviv, 79005, Ukraine, [andrykorol@gmail.com](mailto:andrykorol@gmail.com)

Short range order structure of liquid  $\text{Ni}_{66,7}\text{In}_{33,3}$  alloy has been studied by means of X-ray diffraction method at temperatures 1235; 1260 and 1335 K. Experimental structure factors and radial atomic distribution function are analyzed. It is shown that structure of  $\text{Ni}_{66,7}\text{In}_{33,3}$  in liquid state reveals chemical ordering, like to  $\text{Ni}_2\text{In}$  type structure.

**Key words:** molten alloys, structure of melts, cluster, Ni-based alloys.

Р.Р. Кобилянський<sup>1,2</sup>, О.О. Безпальчук<sup>1,2</sup>, В.Ю. Вигонний<sup>1,2</sup>

## Про застосування термоелектричного охолодження у косметології

<sup>1</sup>Інститут термоелектрики НАН та МОН України, 58029, Україна, м. Чернівці, вул. Науки, 1,  
e-mail: [anatysh@gmail.com](mailto:anatysh@gmail.com)

<sup>2</sup>Чернівецький національний університет ім. Ю. Федьковича, 58012, Україна, Чернівці,  
вул. Коцюбинського, 2, e-mail: [office@chnu.edu.ua](mailto:office@chnu.edu.ua)

У роботі наведено аналіз сучасних методів кріотерапії, що використовують для усунення дефектів шкіри у косметології. Показано, що традиційні методи кріотерапії мають низку недоліків, зокрема неможливість забезпечення контрольованого температурного режиму та візуального контролю температури охолодження поверхні шкіри під час терапевтичної процедури тощо. Вказані недоліки відсутні при використанні термоелектричного охолодження, що дає можливість позбутися вказаних вище недоліків та підвищити ефективність лікувальних процедур. Визначено перспективи застосування термоелектричного охолодження у косметології.

**Ключові слова:** косметологія, кріотерапія, термоелектричне охолодження.

Стаття поступила до редакції 12.11.2018; прийнята до друку 15.12.2018.

### Вступ

Кріотерапія представляє собою косметологічну процедуру, що базується на штучному впливі холоду на теплові рецептори шкіри (епідермісу). Найчастіше для кріотерапії застосовують рідкий азот, температура якого досягає  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Такий температурний вплив на шкіру людини є своєрідним стресом для організму, однак такий вплив носить виключно позитивний ефект. Під вплив низьких температур спочатку відбувається різке звуження судин, після чого вони розширюються, що сприяє насиченню клітинних структур поживними речовинами, киснем, стимулює перебіг обмінних процесів на клітинному рівні. Слід зазначити, що будь-які косметологічні процедури (пілінг, маски, обгортання, живильні компреси тощо) у поєднанні із кріотерапією матимуть кращу швидкодію та більш виражений ефект [1-5].

Низькі температури, крім оздоровчого та тонізуючого ефекту, прискорюють лікування захворювань шкіри, сприяють загоєнню рубців, синців, порізів і зміцнюють ослаблене волосся тощо. Процедура кріотерапії може мати загальний (все тіло пацієнта) або локальний температурний вплив, при якому холодом впливають на проблемні ділянки

шкіри людини. Під час проведення загальної процедури кріотерапії нервові клітини самостійно визначають проблемні зони в організмі людини та запускають процеси самовідновлення. Встановлено, що застосування кріотерапії допомагає зміцнити імунну систему, запобігти та вилікувати деякі захворювання і патології, нормалізувати процеси метаболізму в організмі людини [6-11]. Однак традиційні методи кріотерапії не є досконалими та мають певні недоліки. При неправильному використанні рідкого азоту або відхиленні від методики лікування можливі серйозні ускладнення (переохолодження, обмороження, алергічна реакція тощо). При проведенні терапевтичних процедур на основі рідкого азоту відсутній контроль температури робочого інструменту, що може спричинити відповідні ризики обмороження. Тому слід дослідити можливість використання у косметології термоелектричного охолодження, яке виключає наведені вище недоліки традиційних методів кріотерапії [12-17].

*Мета роботи* – аналіз сучасного стану використання традиційних методів кріотерапії для усунення косметологічних дефектів шкіри та визначення перспективних напрямів застосування термоелектричного охолодження у косметології.



## I. Методи кріотерапії у косметології

Кріотерапія – розділ фізіотерапії, що вивчає штучний вплив холоду на теплові рецептори шкіри (зокрема епідермісу). Найчастіше у медичній практиці застосовують рідкий азот, температура якого досягає  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Такий температурний вплив на шкіру людини є своєрідним стресом для організму, який носить виключно позитивний ефект. Під впливом низьких температур спочатку відбувається різке звуження судин та подальше їх розширення, що сприяє збільшенню швидкості обмінних процесів всередині тканин, стимуляції процесів регенерації клітин, збільшенню припливу крові, що постачає кисень і поживні речовини до клітин. Активний метаболізм всередині тканин призводить до оновлення організму на клітинному рівні, насиченню клітинних структур поживними речовинами, киснем і стимулює перебіг обмінних процесів [3].

До методів кріотерапії належать [1-11]:

– *кріопілінг (аерокріопілінг)* – метод видалення верхнього ороговілого шару клітин шкіри за допомогою терапевтичних маніпуляцій на основі рідкого азоту та холодного повітря. У даному випадку косметологи використовують рідкий азот у вигляді спрею, необхідну ділянку шкіри обробляють не більше 40 секунд. У результаті проведення кріопілінгу можна позбавитись від різних невеликих дефектів (невеликих рубців, слідів вугрової висипки, пігментних плям, дрібних зморшок тощо), освіжити шкіру та омолодити її. Після проведення процедури шкіра стає почервоною протягом декількох днів, але після цього верхній шар (епідерміс) відлущується, і вона стає рівною, гладкою і світлою. Зазвичай кріопілінг проводять восени або взимку, коли сонце менш активне, і немає ризику появи пігментних плям на місці шліфування;

– *кріопластія (кріоліфтинг)* – метод омолодження шкіри за допомогою лікарських засобів та помірних температур. У цьому випадку процедуру проводять без використання рідкого азоту, а за допомогою медичних апаратів, що працюють на ефекті Пельтьє. При температурі  $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$  до  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  під впливом холоду поверхневі судини шкіри звужуються, а потім рефлекторно розширюються, що підвищує проникність шкіри та сприяє надходженню лікувальних і зволожуючих речовин у найглибші шари шкіри. Після проведення процедури шкіра стає більш пружною і гладенькою, з'являється натуральний здоровий рум'янець, звужуються пори, зникають мішки під очима тощо. Кріопластія чимось схожа на мезотерапію, однак цей метод дозволяє уникнути неприємних відчуттів від проколів голкою, що залишають після процедури сліди та неприємні відчуття;

– *кріодермабразія (кріошліфування)* – метод призначений для зменшення целюліту, омолодження шкіри, а також для згладжування рубців та будь-яких атрофічних і гіпертрофічних змін шкіри. При проведенні кріодермабразії проблемну ділянку шкіри розбивають на декілька ділянок та обробляють кожну

з них спеціальними валиками і кріодеструктором пошарово. Процес триває 5-7 хвилин, а цикли повторюються до повного вирівнювання шкіри. Наднизькі температури стимулюють утворення еластичних волокон, що дозволяє навіть при наявності грубих рубців домогтись позитивного результату. Слід зауважити, що для тих, хто боїться будь-яких хірургічних втручань, даний метод є найбільш оптимальним варіантом;

– *кріодеструкція* – метод видалення різних утворень шкіри шляхом глибокого виморожування біологічних тканин. Механізм пошкодження тканин кріогеном пояснюється деструктивним впливом на клітинні елементи внаслідок утворення кристалів льоду всередині клітин. Під час відтаювання у клітинах підвищується концентрація електроліту, це супроводжується повторною кристалізацією, що прискорює їх руйнування. Під впливом низьких температур виникають мікроциркулярні порушення у вигляді судинного стазу (зупинка кровотоку в судинах на нетривалий період часу). Повторні цикли заморожування супроводжуються максимальною деструкцією клітин. Руйнівний вплив кріогену на утворення шкіри зумовлено його дією на клітини. При цьому зберігається структурний склад, колагенові волокна та здатність до регенерації нервових волокон. Це забезпечує нормальне загоєння рани після кріодеструкції;

– *кріоелектрофорез* – метод, що допомагає позбавитись від целюліту та зморшок на обличчі, шиї та в області декольте тощо. Механізм дії кріоелектрофорезу заснований на впливі холоду, активних лікарських речовин та мікрострумів на клітини шкіри та підшкірний жир. Процедуру проводять за допомогою двох електродів, один з яких містить заморожену лікарську речовину, а інший пропускає пульсуючий електричний струм. Терапевтична процедура триває до тих пір, поки не розтане весь лід і лікарські препарати повністю не проникнуть всередину шкіри. Комп'ютерні програми, що використовують у даному методі дозволяють програмувати введення лікарських препаратів у шкіру на певну глибину. Після курсу кріоелектрофорезу зменшується запальний процес у шкірі, зникають вугрі, пігментні плями, нормалізується саловиділення тощо;

– *кріоліполіз* – метод руйнування підшкірної жирової тканини за допомогою спеціального пристрою з вакуумною насадкою, що під час процедури втягує шкіру і охолоджує її рідким азотом. У заморожених зонах природним чином руйнуються жирові клітини. Таким чином, можна зменшити товщину жирової тканини тіла людини на 30%. Кріоліполіз – альтернатива процедурі ліпосакції, яка, як відомо, здійснюється за допомогою хірургічного втручання. За допомогою цієї кріопроцедури можливо прибрати небажаний підшкірний жир з живота, колін, спини, внутрішньої та зовнішньої поверхні стегон;

– *кріоскарпінг* – метод повного виморожування верхнього шару шкіри (епідермісу).

Даний метод ефективний при видаленні поверхневих судинних утворень, а також пігментних новоутворень шкіри. Процедуру здійснюють за допомогою рідкого азоту. При тривалому температурному впливі відбувається кріогенний опік 1-2 ступеня з подальшим відлущуванням пігментації. Кріоскарпінг – альтернатива хірургічному втручанню;

– *кріомасаж* - це різновид апаратного масажу, в якому використовується вплив холоду на поверхню шкіри людини. Кріомасаж здійснюється за допомогою рідкого азоту, який безпосередньо не контактує з шкірою. Косметолог використовує дерев'яну паличку з валиком, яка занурюється у рідкий азот, та проводить безконтактний масаж обличчя або інших частин тіла (по масажних лініях). Між ватним тампоном і шкірою пацієнта утворюється «повітряна подушка», яка і надає лікувальний і омолоджуючий ефект. Тривалість температурного впливу під час кріомасажу вибирає лікар-косметолог індивідуально для кожного пацієнта та може проводитись як точково (безпосередньо на необхідну ділянку шкіри), так і по всьому тілу пацієнта. Після процедури кріомасажу пацієнт відчуває приплив крові та шкіра починає активно дихати;

– *кріосауна* – застосовують для омолодження організму, при лікуванні захворювань шкіри, та у боротьбі з целюлітом. Кріосауна – це невелика камера, наповнена рідким азотом, у яку входить одягнений в спеціальну теплу білизну, рукавиці та шкарпетки пацієнт. Під впливом холоду температура поверхні шкіри за мить знижується до +2°C. Ніякої

небезпеки для здоров'я немає тому, що за 2-3 хвилини (час проведення процедури) охолотитися встигає лише верхній шар шкіри, де розташовані теплові рецептори. За двохвилинний сеанс у кріокамері при інтенсивному теплообміні людина може втратити до 2000 Ккал. Внаслідок такої терапевтичної процедури відбувається оновлення шкірних покривів, целюліт майже зникає, знижується вага тіла та відбувається підтяжка м'язів.

Однак, вказані вище методи кріотерапії мають протипоказання – алергія на холод (поліноз). Така алергія проявляється при контакті з холодом: з морозним повітрям, прохолодною водою, снігом тощо. Це так звані псевдоалергічні реакції, оскільки справжня алергія – це відповідь організму на чужорідний подразник. У даному випадку ніякого чужорідного подразника немає, а неприємні симптоми з'являються внаслідок фізичної дії низької температури. Поліноз проявляються у будь-якому віці, але в більшості випадків страждають жінки після 25 – 30 років. При полінозі проявляються наступні симптоми: сильна закладеність носа та його легкий набряк (інколи може бути проявом вазомоторного риніту), почервоніння шкіри, лущення шкіри, поява плям та навіть пухирів (холодова кропив'янка або дерматит), почервоніння очей, свербіж, слюзи (кон'юнктивіт). При полінозі кріотерапія заборонена, адже хімічні елементи, що використовуються швидко охолоджують шкіру, а це є неприпустимим для цієї хвороби [18]. Саме тому вказані вище методи кріотерапії можна застосовувати лише за дозволом лікаря.

Таблиця 1

Недоліки існуючих методів кріотерапії [1, 12-17]

Кріоген	Температура кріогену	Недоліки
Рідкий азот (N <sub>2</sub> )	-196°C	<ul style="list-style-type: none"> <li>• для транспортування необхідна посудина Дюара, в якій зберігається рідкий азот (незручність);</li> <li>• терапевтичні процедури з рідким азотом необхідно проводити у спеціальному приміщенні;</li> <li>• при попаданні рідкого азоту на незахищені ділянки шкіри є небезпека обмороження;</li> <li>• при неправильному використанні кріогену або відхиленні від методики лікування можливі серйозні ускладнення;</li> <li>• відсутність контролю температури під час проведення терапевтичних маніпуляцій.</li> </ul>
Сніг вуглекислоти (CO <sub>2</sub> )	-78°C	<ul style="list-style-type: none"> <li>• зберігається і транспортується вуглекислий газ у сталевих балонах під тиском 60 – 70 атм, що становить велику небезпеку;</li> <li>• при незначних відхиленнях від методики лікування можна отримати всі чотири ступені обмороження шкіри;</li> <li>• під час проведення лікувальних процедур можливе виникання вторинної інфекції;</li> <li>• відсутність контролю температури робочого інструменту та поверхні шкіри під час терапевтичного впливу.</li> </ul>
Хлоретил (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Cl)	(-13 ÷ +12) °C	<ul style="list-style-type: none"> <li>• вогнебезпечний, токсичний;</li> <li>• відсутність контролю температури, що може призвести до переохолодження та обмороження.</li> </ul>

Переваги термоелектричного охолодження [12-20]

Спосіб температурного впливу	Температура робочого інструменту	Переваги
Термоелектричне охолодження	$(-80 \div 0) \text{ } ^\circ\text{C}$	<ul style="list-style-type: none"> <li>• можливість створення мініатюрних охолоджуючих пристроїв з практично необмеженим ресурсом роботи;</li> <li>• відсутність в охолоджуючих системах робочих рідин і газів;</li> <li>• можливість роботи при великих механічних перевантаженнях;</li> <li>• можливість регулювання температури шляхом зміни струму живлення через термоелектричний модель Пельтьє;</li> <li>• можливість візуалізації, підтримання на заданому рівні та контролю температури робочого інструменту під час терапевтичного впливу;</li> <li>• можливість циклічної зміни температури робочого інструменту <math>(-80 \div +50) \text{ } ^\circ\text{C}</math> за наперед заданим законом для уникнення його замерзання до шкіри, що підвищує ефективність лікувального процесу;</li> <li>• можливість використання при полінозі (алергічна реакція на холод), адже термоелектричним методом можна плавно змінювати температуру терапевтичного впливу.</li> </ul>

дерматології; для видалення новоутворень шкіри у дерматоонкології.

## II. Перспективи використання термоелектричного охолодження у косметології

Вказані вище методи кріотерапії базуються на використанні рідкого азоту, снігу вуглекислоти та хлоретилу. Однак такі кріогени мають ряд недоліків, що несуть небезпеку як для пацієнта, так і для лікаря (таблиця 1).

Вказані вище недоліки відсутні при використанні термоелектричного охолодження [19, 20], яке є ефективним засобом для створення різноманітних термоелектричних приладів медичного призначення. Конструктивна пластичність, надійність, простота в керуванні та можливість точного регулювання температури створюють сприятливі умови для широкого практичного застосування таких приладів у медичній практиці. Перспективи застосування термоелектричного охолодження у косметології обумовлені цілим рядом переваг (таблиця 2):

Таким чином, використання термоелектричного охолодження є перспективним для проведення кріомасажу, стимуляції обміну речовин та розгладження зморшок шкіри у косметології; усунення косметологічних дефектів шкіри у пластичній хірургії; лікування гнійно-запальних процесів та різноманітних захворювань шкіри у

## Висновки

1. Встановлено, що термоелектричне охолодження є перспективним для проведення кріомасажу, стимуляції обміну речовин, розгладження зморшок шкіри у косметології та усунення косметологічних дефектів шкіри у пластичній хірургії.

2. Термоелектричне охолодження має ряд переваг перед традиційними методами кріотерапії, а саме: можливість створення контрольованих температурних режимів теплового впливу на шкіру людини; можливість регулювання та циклічної зміни температури робочого інструменту шляхом зміни струму живлення через термоелектричний модель Пельтьє; можливість візуалізації, підтримання на заданому рівні та контролю температури робочого інструменту під час терапевтичного впливу.

**Кобилянський Р.Р.** - кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник;  
**Безпальчук О.О.** – лаборант;  
**Вигонний В.Ю.** - лаборант.

[1] И.А. Буренина, Вест. современ. клин. мед. 7, 57 (2014).

[2] Н.И. Белова, И.Е. Шахнес, А.Г. Туманян, Росс. журн. кожных и вен. болезней 5, 85 (2002).

[3] А.М. Белоус, В.И. Грищенко, Кробиология (Наукова думка, Киев, 1994).

- [4] В.И. Грищенко, Б.П. Сандомирский, Ю.Ю. Колонтай, Практическая криомедицина (Здоровье, Киев, 1987).
- [5] Б.А. Задорожный, Криотерапия в дерматологии (Библиотека практического врача) (Здоров'я, Киев, 1985).
- [6] С.О. Климишина, А.В. Циснецька, Л.В. Рачкевич, Фармацевтична косметологія: Посібник (Воля, Тернопіль, 2009).
- [7] J. Deonizio, B. Werner, F.A. Mulinari-Brenner, Hindawi Publish. Corporation 1 (2014).
- [8] M.C. Evan Leeuwen, A.E.J. Bulstra, J.C.F. Ket, PRS Global. Open 1 (2015).
- [9] L. Mourot, C. Cluzeau, Arch. of physical med. and rehabilitat 11, 1339 (2007).
- [10] F.S. Afsar, C.D. Erkan, S. Karaca, Postep. Derm. Alergol. 2, 88 (2015).
- [11] M.D. Andrews, American family physician 69(10), 2365 (2004).
- [12] Л.І. Анатичук, Р.Р. Кобилянський, Ю.М. Мочернюк, Термоелектрика 4, 90 (2009).
- [13] І.А. Москалик, О.М. Маник, Термоелектрика 6, 84 (2013).
- [14] Л.І. Анатичук, О.І. Денисенко, Р.Р. Кобилянський, Т.Я. Каденюк, Термоелектрика 3, 57 (2015).
- [15] Р.Р. Кобилянський, Т.Я. Каденюк, Науковий вісник Чернівецького університету: зб. наук. праць. Фізика. Електроніка 5(1), 67 (2016).
- [16] Л.І. Анатичук, О.І. Денисенко, Р.Р. Кобилянський, Т.Я. Каденюк, М.П. Перепічка, Клінічна та експериментальна патологія XVI (1, (59)), 150 (2017).
- [17] L. Anatychuk, L. Vikhor, M. Kotsur, R. Kobylianskiy, T. Kadaniuk, International Journal of Thermophysics 39, 108 (2018).
- [18] Є.М. Дитятковська, Журнал вушних, носових і горлових хвороб 4, 16 (2011).
- [19] Л.І. Анатичук, Термоелементи и термоелектрические устройства: Справочник (Наукова думка, Киев, 1979).
- [20] Л.І. Анатичук, Термоелектричество. Том 1. Фізика термоелектричества (Институт термоелектричества, Черновцы, 2009).

R.R. Kobylianskiy<sup>1,2</sup>, O.O. Bezpalchuk<sup>1,2</sup>, V.Yu. Vyhonnyi<sup>1,2</sup>

## On the Use of Thermoelectric Cooling In Cosmetology

<sup>1</sup>*Institute of Thermoelectricity of the NAS and MES of Ukraine, Chernivtsi, Ukraine*

<sup>2</sup>*Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University, Chernivtsi, Ukraine*

This paper presents the analysis of modern cryotherapy methods that are used to remedy skin defects in cosmetology. It is shown that traditional cryotherapy methods have a number of shortcomings, such as impossibility to assure controlled temperature mode and visual control of skin surface cooling temperature during a therapeutic procedure, etc. The above shortcomings are absent with the use of thermoelectric cooling which makes it possible to avoid them and improve the efficiency of curative procedures. The prospects of using thermoelectric cooling in cosmetology are determined.

**Keywords:** cosmetology, cryotherapy, thermoelectric cooling.

Г.О. Сіренко<sup>1</sup>, М.І. Мартинюк<sup>1</sup>, В.П. Свідерський<sup>2</sup>, Н.В. Шмальцер<sup>1</sup>, О.В. Кузишин<sup>1</sup>

## Проблема вибору та властивостей мастильних матеріалів для етиленових компресорів надвисокого тиску. 2. Характеристика об'єкта дослідження (огляд)

<sup>1</sup>Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, вул. Шевченка, 57,  
м. Івано-Франківськ, 76018, Україна, [mar.martinyuk2904@gmail.com](mailto:mar.martinyuk2904@gmail.com)

<sup>2</sup>Хмельницький національний університет, вул. Інститутська, 11, м. Хмельницький, 29016, Україна

Досліджено технологію отримання та властивості етиленових композицій з різним вмістом мастил. Вивчено антифрикційні властивості нафтових та поліглікольних олив. Показано, що продукти конденсації відповідно етиленгліколю та пропіленгліколю мають сьогодні практичний інтерес як мастильні матеріали. Показано в'язко-механічні властивості поліетилену при додаванні різної кількості мастильних матеріалів.

**Ключові слова:** поліетилен, мастила, композиції, полігліколи, діелектричні властивості, термооксиданти, компресори.

Стаття поступила до редакції 28.09.2018; прийнята до друку 15.12.2018.

### Вступ

Для мащення пар тертя етиленових компресорів надвисокого тиску використовують мінеральні (в основному нафтові - «білі» оливи), полібутенові і поліглікольні оливи [2; 3]. Властивості і природа олив в основному визначають якісні показники кінцевого продукту – поліетилену та надійність роботи ущільнень поршнів і плунжерів етиленових компресорів.

До синтетичних мастил з високими протизносними та протизадирними властивостями відносять:

- низькомолекулярні Orites-88 (Франція);
- високомолекулярні Orites-270-DS (Франція) з співвідношенням оксидів етилену та пропілену 72,8:27,2 (аналог цієї оливи Лапрол 2502-2-70);
- Greox CL 1300, Greox CL 1400, Greox CL 6601 без присадок і з присадками Greox PC 1314, Greox PC 1315, Greox PC 1316;
- Synthoso D 201, Synthoso D 201 N (з присадкою), Synthoso D 202;
- низьков'язкі Ucon 75 H1400, Ucon PE-159 і високов'язкі Ucon PE-320, Ucon PE-350 (Union Carbide, США);
- EXD 62/152H, EHD62/152H з співвідношенням оксидів етилену і пропілену 48:52 (Mobiol-Oil, США);

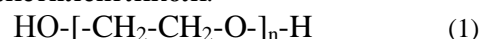
- високов'язкі Polyol LG-56.

### Результати досліджень

Поліалкіленгліколі або просто полігліколі є продуктами конденсації двоатомних спиртів (гліколів). За хімічною структурою вони представляють собою поліетери з довгими ланцюгами, молекула яких містить дві вільні гідроксильні групи. Найбільший практичний інтерес як мастильні оливи на сьогодні представляють поліетиленгліколі і поліпропіленгліколі – продукти конденсації відповідно етиленгліколю і пропіленгліколю.

## I. Полігліколі

### 1.1. Поліетиленгліколі:



Середня молекулярна маса 200-6000;  $n \approx 4-136$ .

ПЕГ-200 (р),  $M = 200$ ;  $n \approx 4-5$

ПЕГ-400 (р),  $M = 400$ ;  $n \approx 9$

ПЕГ-600 (р),  $M = 600$ ;  $n \approx 13-14$

ПЕГ-1500 (т),  $M = 1500$ ;  $n \approx 34$ ;  $T_{\text{кр.}} = 318-324\text{K}$

ПЕГ-2000 (т),  $M = 2000$ ;  $n \approx 45-46$ ;  $T_{\text{кр.}} = 326-333\text{K}$

ПЕГ-4000 (т),  $M = 4000$ ;  $n \approx 90-91$ ;  $T_{\text{кр.}} = 328-333\text{K}$

ПЕГ-6000 (т),  $M = 6000$ ;  $n \approx 136$ ;  $T_{\text{кр.}} = 330-334\text{K}$

Якісні показники поліетиленгліколів фірми «Барва» наведені в табл. 1.

Таблиця 1

Якісні показники поліетиленгліколів

Показники	ПЕГ-2000	ПЕГ-1500	ПЕГ-2000	ПЕГ-4000	ПЕГ-6000
Гідроксильне число, мг КОН/г	-	65,0	51,9	26,01	18,4
$T_{\text{крис}}$ , К	-	318	321,5	326	327,5
pH 5% водного розчину	6,60	6,80	6,05	5,65	5,30
масова частка золи, %	0,04	0,10	0,08	0,07	0,08
масова частка води, %	0,44	0,17	0,80	0,45	0,35

Таблиця 2

Якісні показники лінійних поліпропіленгліколів

	Середня молекулярна маса	ОН, %	pH	$\eta_{298\text{K}}$	Гідроксильне число, мг КОН/г
Лапрол 202	200	16,75	5,25	58	0,08
Лапрол 602	600	5,55	5,60	86	0,08
Лапрол 1002	1000	3,13	6,30	156	0,03
Лапрол 2002	2000	1,50	5,85	316	0,07

Таблиця 3

Якісні показники статистичних кополімерів оксидів пропілену та етилену

Полгліколь	Середня молекулярна маса	ОН, %	pH	$\eta_{298\text{K}}$	Гідроксильне число, мг КОН/г
Лапрол 1502	1500	2,20	5,50	260	0,05
Лапрол 2502	2500	1,37	6,60	504	0,03
	$T$ , К		$\eta$ , сПз	$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	$v$ , сСт
Orites-270-DS	303		423	1080	390
	323		181	1065	170

Таблиця 4

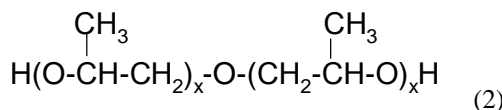
Індекси синтетичних олив, вироблених IPChI Баку

Показники	Зразок 1	Зразок 2	Зразок 3	Зразок 4
В'язкість, сСт за 373 К	35,75	7,56	36,05	39,07
за 323 К	234,48	29,04	208,44	257,46
Індекс в'язкості	115	135	131	120
Температура, К: спалаху	579	495	527	513
замерзання	269	251	255	250
Густина за 293К, кг/м <sup>3</sup>	869,6	841,0	848,1	871,8

Зразок 1 – полі- $\alpha$ -олефінова олив; зразок 2- кополімер етилену та пропілену; зразок 3 – кополімер етилену та пропілену; зразок 4 – полі- $\alpha$ -олефінова олива, загущена полімером (SKEP).

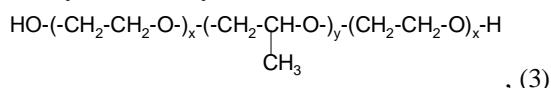
### 1.2. Лінійні поліпропіленгліколи:

Це двоосновні гомополімери оксиду пропілену. Вміст активних кінцевих ОН-груп збільшується по мірі зменшення молекулярної маси олігомеру. До цієї групи відносяться мастила, приклади яких приведені в табл. 2.



Лапрол 2002 є гомополімер на основі оксиду пропілену (M = 2000), продукт «Sumhaitchimprom» з кінетичною вязкістю за 298 K v ≈ 400сСт [1-5].

### 1.3. Статистичні кополімери оксидів пропілену та етилену:



Якісні показники статистичних кополімерів оксидів пропілену та етилену [10-15]:

Лалрол 1502-2-70 (M = 1500, 70 % оксіетильних груп);

Лалрол 2502-2-70 (M = 2500, 70 % оксіетильних груп, кінематична в'язкість при 303 K ~ 400-500 сСт);

КСМ (M = 2500, 70 % оксіетильних груп);

Orites 125 DS (M = 1 150, 72,8 % оксіетильних груп);

Orites 270 DS (M = 2400, 72,8 % оксіетильних груп);

END 62/152 H (M = ?; 48% оксіетильних груп);

Вгеох CL-660 (той же полігліколь, але з добавками);

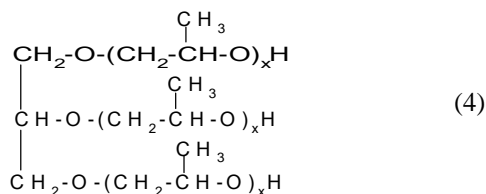
Вгеох CL-1300 (той же полігліколь, але з добавками);

Вгеох CL-1400 (той же полігліколь, але з добавками);

Hydropol-200 (p) (M ≈ 7000 - 8000).

Якісні показники статистичних кополімерів цієї групи приведені в табл. 3.

### 1.4. Розгалужені поліпропіленгліколи на основі гліцерину:



Загальна формула:

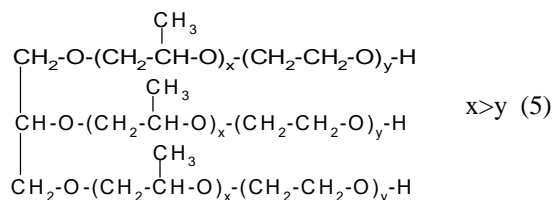
До цієї групи відносять оливи Лапрол-503, Лапрол-3003, Лапрол-6003, Polyol LG-56 (M = 3000) [6-8].

Якісні показники оливи Лапрол 503:

Середня молекулярна маса M = 500, ОН% = 1,54; рН = 6,4; η<sub>298К</sub> = 670 сПз.; гідроксильне число, мг КОН/г = 0,12 [6-8].

### 1.5. Блоккополімери оксидів пропілену та етилену на основі гліцерину з розташуванням оксіетильних груп на кінці ланцюга:

До цієї групи відносять такі оливи: Лапрол-3503-2-Б-6, Лапрол 5003-2Б-10, Лапрол 5003- 2Б-12, Лапрол 6503-2Б-18, Проксанол ЦЛ-3:



Лапрол-3503-2-Б-6 (M=3500, 6 % оксіетильних груп);  
Лапрол-5003-2Б-10 (M = 5000, 10 % оксіетильних груп);

Лапрол-5003-2Б-12 (M = 5000, 12 % оксіетильних груп);

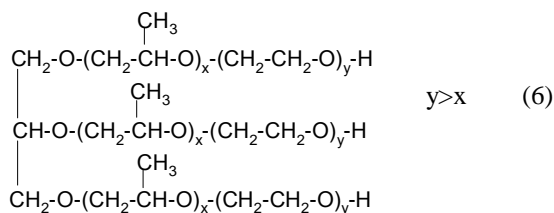
Лапрол-6503-2Б-18 (M = 6500, 18 % оксіетильних груп);

Лапрол-5003 (M = 5000; ОН% = 1,07; рН = 6,45; η<sub>298К</sub> = 830 сПз.; гідроксильне число, мг КОН/г = 0,04);

Проксанол CL-3 (p). (M = 3600);

Проксанол-268 (т). (M = 14000) [8-15].

### 1.6. Статистичні кополімери оксидів пропілену та етилену на основі гліцерину:



Якісні показники статистичних кополімерів оксидів пропілену та етилену на основі гліцерину:

Лапрол 3503-2-70 (аналог Syntheso D-201) - статистичний кополімер на основі гліцерину та оксиду етилену (містить 70 % оксиду етилену), (ОН% = 1,54; рН=6,4; η<sub>298К</sub> = 670 сПз.) [6-8];

Лапрол 3503-2-65 – на основі гліцерину, містить оксиду етилену 65% і оксіетильні ланки розміщені на кінці ланцюга.

Лапрол 10003-2-70 – статистичний кополімер на основі гліцерину та оксиду етилену (містить 70 % оксиду етилену), (молекулярна маса 10000, ОН% = 0,47; рН = 7,4; η<sub>298К</sub> = 6800 сПз.);

Syntheso D-201 (містить 70% оксіетильних груп);

Syntheso D-202 – статистичний кополімер на основі гліцерину і оксиду етилену (ρ(298К) ≈ 1080 кг/м<sup>3</sup>);

залежність кінематичної в'язкості оливи Syntheso D-202 від температури:

кінематична в'язкість за 293 К ~ 800 сСт;

313 К ~ 300 сСт;

323 К ~ 200 сСт;

373 К ~ 52 сСт;

Індекс в'язкості ~ 230; температура спалаху T<sub>сп.</sub> > 523К; температура затвердіння T<sub>затв.</sub> < 293К.

Індеси синтетичних масел, вироблених IPChI Баку (Азейбаржан) приведені в табл. 4 [15-20];

Мастильні властивості різних груп полігліколів приведені в табл.5. та 6. [15-20]. Вплив кінцевих груп полігліколевих оливи на показники якості наведено табл. 7 [20-24];

Таблиця 5

Залежність кінематичної в'язкості від молекулярної маси та температури

Оливи	Молекулярна маса	Кінематична в'язкість, сСт		
		за 313 К	за 318 К	за 353 К
Лінійні поліпропіленгліколі	200	25,8	19,8	4,3
	600	43,7	35,3	8,4
	1000	77,7	-	15,3
	2000	197,6	163,3	40,5
Розгалужені поліпропіленгліколі на основі гліцерину	500	110,4	76,6	12,3
	3000	265,8	-	45,8
	3000*	224,2	175,5	41,8
	3503	330,1	-	76,7
	3500**	300,0	-	52,0
Блоккополімери оксидів пропілену та етилену на основі гліцерину	5000	559,3	-	101,2
Статистичні кополімери оксидів пропілену та етилену на основі гліцерину	1500	132,3	230,0	31
	2500	268,9	237,3	60
	2500***	-	-	59

\* - Polyol LG-56; \*\* - Syntheso D201; \*\*\* - Orites-270 DS.

Таблиця 6

Залежність антифракційних властивостей полігліколевих олив від молекулярної маси

Олива	Молекулярна маса	Граничне навантаження на 1 кульку	Діаметр плями зношування, мм	Гідродинамічний ефект, $10^{-14}$ , м <sup>2</sup>
Лінійні поліпропіленові гліколі	200	238	0,62	0,528
	600	242	0,53	0,589
	1000	246	0,51	-
	2000	262	0,49	2,160
Розгалужені поліпропіленгліколі на основі гліцерину	500	226	0,58	1,67
	3000	320	0,52	-
	3000*	308	0,41	1,35
	3503	-	0,71	-
	3500**	-	0,57	-
Блоккополімери оксидів пропілену та етилену на основі гліцерину	5000	349	0,49	-
Статистичні кополімери оксидів пропілену та етилену на основі гліцерину	1500	361	0,73	-
	2500	402	0,68	8,09
	2500***	447	0,64	6,96

\* - Polyol LG-56; \*\* - Syntheso D201; \*\*\* - Orites-270 DS.

Таблиця 7

Індекси оглядових зразків для синтетичних олив

Показник	Розмірність	Зразок 1	Зразок 2	Зразок 3	
Вміст ОН-груп	%	1,48	0,48	1,05	
Вміст води	%	0,1	0,042	0,10	
Вміст К <sup>+</sup>	мг/кг	17,2	22,3	-	
Кислотне число	мг/г	0,117	0,365	0,02	
pH		6,2	5,35	6,7	
Динамічна в'язкість	сСт	за 303К	405,8	290,8	456,1
		за 323К	173,5	129,8	196,2
		за 373 К	42,7	33,1	48,4
Прозорість 1% розчину полієфіру у воді	К	>363	>363	>363	

Зразок 1: олігоетер L-2502-2-70 з кінцевими ОН-групами; Зразок 2: олігоетер L-2502-2-70 з кінцевими ОН-та бутоксигрупами; Зразок 3: олігоетер 11601-4 / 2-50 з кінцевою ОН-групою.



Таблиця 8

Властивості нафтових оливи

Оливи	Густина за 293К ( $\rho_4^{293}$ ), кг/м <sup>3</sup>	Кінематична в'язкість за 310,8К ( $\nu$ ), сСт	Температура кристалізації ( $T_{крис.}$ ), К	Температура спалаху ( $T_{сп.}$ ), К
Risella-17	867	9,91	223	407
Risella-33	884	76,5	255	480
Vitorex-350	859	15,8	264	497
Esso-Christo	879-889	76,6-81,0	253	491
НКМ-40	873	67,1	255	468
НКМ-70	884,3	70,39 (323 К) 11,77 (373 К)	260	473
5350	880,8	43,1 (323 К) 8,37 (373 К)	249	471
KPL-201	-	68,0 (323 К) 11,8 (373 К)	-	493
NMR-12	858,3	11,9 (323 К)	228	438

Таблиця 9

Характеристика нафтових оливи для мащення етиленових компресорів високого та надвисокого тиску

Показники	Вимоги ТС 3 8-101 434-74	Нафтові оливи для компресорів		
		НКМ-70	НКМ-40	Risella-33
Густина за 293К ( $\rho_4^{293}$ ), кг/м <sup>3</sup>	<880	884,3	873,0	884,2
Показник заломлення ( $n_D^{293}$ ),	<1480	1,4800	1,4794	1,4820
Дисперсія ( $F, C$ )	-	97	98	98
Кінематична в'язкість, сСт за 323К за 373К	36-41	70,39 11,77	37,09 7,88	40,96 7,69
Індекс в'язкості	-	85	-	-
Гідроксильне число, мг КОН/г	<0,01	0,006	0,006	0,007
Температура, К: замерзання спалаху	<263 >463	263 478	260 468	253 475
Колір зі склом №2 на КХ-51, мм	>270	270	270	270

## II. Нафтові оливи

Властивості нафтових масел приведені в табл.8. [15-20];

Залежність динамічної та кінематичної в'язкості та густини оливи Risella-33 від температури:

T, К	$\eta$ , сПз	$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	$\nu$ , сСт
303	104,0	873	120,0
323	35,5	861	41,2

Вимоги до нафтових оливи для компресора етилену приведені в табл. 9 [15-20].

## III. Полібутенові оливи

Полібутен – лінійний полімер з молекулярною

масою 500 - 1500. Більшість молекул полібутилену містять лише один подвійний зв'язок. Цей полімер стабільний. Полібутен не висихає, не стає подібним до парафіну або липким навіть після тривалого зберігання. Важливі властивості полібутилену також в тому, що він має світлий колір, абсолютну прозорість та відсутність запаху. Полібутен розчиняється в нафтовій суміші, в аліфатичному та ароматичному хлористому вуглеводню, в мастильних оливах, ефірах; не розчиняється в більшості високополярних розчинників [1-5].

*Полібутеленова олива* – лінійний полімер з середньою молекулярною масою від 400 до декількох тисяч. Це прозора, в'язка світло-жовта рідина:  $\nu_{323} = 80-200$  сСт;  $\nu_{373} = 15-40$  сСт;  $T_{сп.}$  (у відкритому тиглі) = 438К;  $\rho$  (293 К) = 850-890 кг/м<sup>3</sup> [1-5].

*Низькомолекулярний полібутен для добавок до інших оливи:*

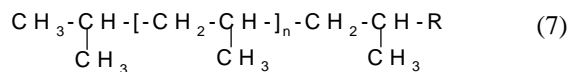
Молекулярна маса – 860; Кількість йоду – 33,94 г

йоду/100 г продукту;  $v_{373} = 287,6 \text{ cSt}$ ;  $T_{\text{сп.}}$  (у відкритому тиглі) = 417K; вміст механічних домішок = 0,06 %; вміст йонів  $\text{Cl}^-$   $\text{cCl}^- = 0,03 \text{ \% w.}; \rho$  (293K) = 886  $\text{кг/м}^3$ .

O-Vax:  $\rho$  (293 K) = 1030  $\text{кг/м}^3$ ; колір – світло-жовтий [5-15].

#### IV. Полівінілбутілєтер (РВБЕ)

Це в'язка рідина з світло-жовтим кольором або безбарвна з особливим запахом, не суха. Щільність 903-921  $\text{кг/м}^3$ , показник заломлення 1450-1457; не розчиняється у воді; відносна в'язкість 1 % розчину в толуолі 0,63-0,68; молекулярна маса 2500-5500; хімічна формула [16-24]:



Додаткові вимоги до оливо:

1. Випробування на вміст органічних домішок – витримують;
2. Вміст води – відсутнє;
3. Вміст механічних домішок – відсутнє.

#### Висновки

Полігліколеві оливи, порівняно з нафтовими, мають такі переваги:

- 1) практично не розчинні в етилені, при їх насиченні етиленом в'язкість та інші гідродинамічні, протизадирні та протизносні властивості не змінюються;
- 2) мають високі адгезійні і адсорбційні властивості до поверхні металів, добре змочують їх поверхні, утворюючи на них міцні граничні шари, що визначає їх високі протизадирні і протизносні

властивості;

3) мало змінюють в'язкість з підвищенням тиску; при високих тисках (декілька тисяч атмосфер) їх в'язкість не збільшується настільки, щоби канали для проходу оливи в циліндрах і трубопроводах стали б непрохідними для оливи і створювались б додаткові труднощі для роботи лубрикаторів;

4) мають високу в'язкість і пологу в'язкісно-температурну характеристику (їх в'язкість знижується в меншій мірі, ніж для оливо мінеральної групи).

Крім того, за даними фірми Esslingen строк роботи ущільнювальних елементів при мащенні полігліколевіми оливами в 3-5 разів більший і зростає від 1000 – 4000 год. для нафтових і полібутенових оливо до 5000 – 15000 год. для полігліколевих оливо, а за даними фірми ELF витрати на 1 т товарного поліетилену при переході від мащення нафтовими оливами до полігліколевої Oirtes 210 DS знизилася від 3 - 4 до 1  $\text{кг/т}$ .

Разом з тим попадаючи в кінцевий продукт – поліетилен, полігліколеві оливи знижують стійкість поліетилену до теплового старіння і фотоокисних процесів, органолептичні показники і електроізоляційні властивості, знижуються діелектричні і фізико-механічні властивості поліетилену.

**Сіренко Г.О.** – професор, доктор технічних наук, професор кафедри хімії;  
**Мартинюк М.І.** – магістр, аспірант кафедри хімії;  
**Свідерський В.П.** – доцент, кандидат технічних наук, доцент кафедри зносостійкості та надійності машин;  
**Шмальцер Н.В.** – магістр, аспірант кафедри хімії;  
**Кузишин О.В.** – доцент, кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри хімії середовища та хімічної освіти.

- [1] А.М. Завойко, И.И. Новиков, Г.А. Сиренко Г.А. и др., Химическое и нефтяное машиностроение 1, 19 (1984).
- [2] А.М. Завойко, И.И. Новиков, Г.А. Сиренко, А.Г. Платонов, НИИЕЭХИМ 1, 3 (1987).
- [3] Г.А. Сиренко, Р.В. Гриневич, И.И. Новиков, Всесоюзн. науч.-техн. конф. «Трибоника и антифрикционное материаловедение» (НИИ, Новочеркасск, 1980). С. 156.
- [4] Г.О. Сіренко, Наук.зб. «Бюлетень Всеукр. наук, та проф. тов-ва ім. М. Міхновського» 9, 1 (1998).
- [5] О. Гавришов, А.М. Завойко, Вісник Прикарп. ун-ту ім. Василя Стефаника 3, 142 (2003).
- [6] О. Гавришків, Антифрикційні властивості полігліколей. Тез. допов. Четвертої регіональної конференції молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії. (Дніпропетровськ, 2002). С. 118.
- [7] О. Гавришків, Антифрикційні властивості полігліколевих оливо. Тез. допов. Звітної наукової конференції Прикарпатського університету ім. Василя Стефаника за 2002 рік. (Івано-Франківськ, Прикарп. Ун-т ім. В. Стефаника, 2003). С. 27.
- [8] И.И. Новиков, В.П. Захаренко, Б.С. Ландо, Бессмазочные поршневые уплотнения в компрессорах (Машиностроение, Ленинград, 1985).
- [9] А.А. Тарзиманов, А.В. Маряшев, Труды Казанского хим.-технолог. ин-та. 90(73), 3, (1976).
- [10] И.Р. Кричевский, Фазовне равновесия в растворах при высоких давлениях (Госхимиздат, Москва, 1952).
- [11] Т.П. Жузе, Сжатые газы как растворители (Наука, Москва, 1974).
- [12] Р.А. Шагихметов, Исследование вязкости, плотности масел и влияние растворенного газа на величину вязкости при давлениях до 100-200 МПа. Автореф. канд. дис. (Казань, 1981), с.3.
- [13] Г.А. Сиренко, В.П. Свидерский, В.Д. Герасимов, Техніка 2, 110, (1978).

- [14] Г.А. Сиренко, Техніка 2, 179 (1985)
- [15] Г.О. Сиренко, Створення антифрикційних композитних матеріалів на основі порошків термостійких полімерів та вуглецевих волокон. Дис. на ... докт. техн. н. ( Ін-т пробл. матеріалознавства НАНУ, 1997).
- [16] Л.М. Рогачева, А.В. Немков, Разработка технологии получения присадок на базе нефтяного сырья и активных элементов. 5. Изучение свойств сополимеров молекулярного веса 2000-3500. (Куйбышев, ГОСНИИНП., 1961).
- [17] Р.М. Матвиевский, Температурная стойкость граничных смазочных слоев и твердых смазочных покрытий при трении металлов и сплавов. (Москва, Наука, 1971).
- [18] Г.В. Виноградов, Ю.Я. Подольский, М.Д. Безбородько, Использование машин с точечным контактом тел трения для оценки износа металлов, противоизносных и антифрикционных свойств смазочных материалов. Методы испытания на изнашивание (Москва АН СССР, 1962).
- [19] Г.А. Сиренко, А.С. Смирнов, Вопросы теории трения, износа и смазки 215, 38 (1969).
- [20] Н.А. Sirenko, O.V. Kuzyshyn, A.M. Zavoiko, Problems of tribology 4, 150 (2003).
- [21] Р.В. Гриневиц, В.В. Цасюк, А.С. Смирнов, Специализированные машины трения. Применение синтетических материалов. (Кишинев: Картя Молдовеняска, 1975).
- [22] Н.О. Sirenko, I.V. Sulyma, N.V. Shmaltser, Physics and Chemistry of Solid state (3), 365 (2017).
- [23] Н.О. Sirenko, M.I. Martynyuk, V.P. Svidersky, I.V. Sulyma and ect., Physics and Chemistry of Solid state 18(4), 460 (2017).
- [24] Н.О. Sirenko, M.I. Martynyuk, V.P. Svidersky, Physics and Chemistry of Solid state 19(3), 279 (2018).

Н.О. Sirenko<sup>1</sup>, М.І. Martynyuk<sup>1</sup>, V.P.Svidersky<sup>2</sup>, N.V. Shmaltser<sup>1</sup>, O.V. Kuzyshyn<sup>1</sup>

## **Problem of Selection of Lubricants for ethelene High-Pressure Compressors. 2.Characteristic of object of investigation.**

<sup>1</sup>Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, 57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine,  
[mar.martynyuk2904@gmail.com](mailto:mar.martynyuk2904@gmail.com)

<sup>2</sup>Khmelnytsky National University, 11, Instytutska Str., Khmelnytsky, 29016, Ukraine

Technology of obtaining and properties of ethylene compositions with different content of oils inside is researched. Study antifriction properties of naphthene and polyglycol oils. Polyethyleneglycol and polypropyleneglycol-products of condensation accordingly of ethyleneglycol and propyleneglycol have today the practical interest as lubricants. It is shown viscous-mechanical properties of polyethylene during addition of different quantity of lubricants.

**Key words:** polyethylene, oils, composition, polyglycol, dielectrical properties, thermooxidants, compressors.

С.П. Новосядлий, В.М. Грига, І.І. Куриш, М.І. Мельник

## Термопольова стабілізація порогової напруги польових транзисторів субмікронної технології ВІС

ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»,  
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76000, Україна, [ivankurysh7532@gmail.com](mailto:ivankurysh7532@gmail.com)

На основі аналізу об'ємної відповідності фаз в діючій затворній системі Si-SiO<sub>2</sub> показана можливість отримання від'ємного заряду в затворній системі субмікронних ВІС. Такий технологічний метод експериментально перевірений при низькотемпературному окисдуванні кремнію, на що отримано патент на винахід. Дослідженнями встановлено, що на величину заряду на міжфазній межі можна суттєво впливати шляхом введення в окислювальну атмосферу галогеновмісних сполук.

Стаття постуила до редакції 02.12.2018; прийнята до друку 15.12.2018.

### I. Зарядові властивості межі розділу Si-SiO<sub>2</sub> субмікронних структур ВІС

Подальше зменшення розмірів МОН-транзисторів сьогодні вимагає більш детального вивчення та вдосконалення технологічних процесів за допомогою яких формується зарядовий стан межі розділу напівпровідник-діелектрик, зокрема як управляти природою і концентрацією цих зарядів, бо цей зарядовий стан визначає знак і величину порогової напруги живлення ВІС/НВІС. Заряди що формуються в окислі затвора, суттєво впливають на струми втрат, порогову напругу, поверхневу рекомбінацію, стабільність параметрів. На сьогодні проблема створення межі розділу із заданими електрофізичними параметрами в основному визначаються емпіричним шляхом із великими експериментальними витратами.

Нам відомо, що ефективний заряд в термічному окислі на підкладках електростатичного кремнію орієнтацій (111) і (100) є позитивним. Навпаки, введення стійкого від'ємного заряду в SiO<sub>2</sub> представляє собою досить складну і трудну технологічну задачу. Введення в окисид іонів фтору, хлору, миш'яку і деяких других домішок, крім того, що дають можливість отримання ефективного від'ємного заряду, не дозволяють добитися його стабільності, цей заряд вже усувається низькотемпературним відпалом при T = 200 - 300<sup>o</sup>C або оптичною (фотонною) дією. А між тим отримання стійкого від'ємного заряду в значній степені спричинило б високу технологічність в

нотуванні порогової напруги польових транзисторів.

Сьогодні відомо декілька підходів до вирішення цієї задачі в субмікронній технології ВІС/НВІС. Один із варіантів пропонує імплантацію іонів в плівку термічно вирощеного оксиду при відносній температурі іонів йоду. Другим варіантом формування від'ємного заряду в SiO<sub>2</sub> проводився іплантацією іонів (Ca<sup>+</sup>). Крім того, в ряді робіт, де пробували отримати від'ємний заряд шляхом легування підкладок-Si Pd, Rh, Nd та іншими, удалося добитися тільки зменшення позитивного заряду в окисиді, а не формування від'ємного заряду в чистому виді, що не вирішує задачі в цілому.

В даній статті можливість отримання від'ємного заряду на межі розділу Si-SiO<sub>2</sub>, досліджувалося на основі аналізу природи дефектів, що виникають на міжфазній межі. Аналіз проводився в рамках забезпечення принципу об'ємної відповідності кристалічних ґраток і їх деформацій, що дозволяє якісно установити зв'язки між структурами межі розділу та її електрофізичних параметрів з використанням діагностичних методів.

Тут вважається, що між напівпровідниковою Si-підкладкою та аморфно-оксидною плівкою існує тонкий квазікристалічний прошарок оксиду із спотвореною структурою. Результати розрахунку такої моделі на концентраціях дефектів межі розділу Si-SiO<sub>2</sub> при вмонтуванні різних модифікацій діоксид кремнія представлено в таблиці 1.

Подані в таблиці дані свідчать про те, що на межі розділу з моно Si (100) і Si (111) із всіх модифікацій SiO<sub>x</sub> тільки низькотемпературний α-кварц повинен

Таблиця 1

Концентрація дефектів з незамкнутими зв'язками на межі розділу Si-SiO<sub>2</sub>

№	Підкладка/орієнтація	Вмонтований оксид	Невідповідність $\Delta N_{\text{н.в.}} \cdot 10^{-14} \text{ см}^{-2}$	Примітка
1	Si(111)	$\alpha$ - кварц (000)	-0,68	SiO <sub>2</sub> – терміч.
		$\beta$ - тридиміт (0001)	+0,56	
		$\beta$ - кристоболіт (111)	+0,57	
2	Si(100)	$\alpha$ - кварц (0001)	-0,10	
		$\alpha$ - кристоболіт (100)	+1,15	
		$\beta$ - кристоболіт (111)	+0,12	

викликати появу від'ємного заряду. Тому для отримання чисто від'ємного заряду, на наш погляд, необхідно забезпечити ріст оксиду SiO<sub>2</sub> при можливо більш низькій температурі, що буде зменшувати ймовірність утворення в оксидній плівці  $\alpha$ -кристалоболіту. Це можна виконати технологічно.

В ролі методу низькотемпературного окислювання, нами був вибраний іонно-променевий синтез SiO<sub>2</sub> з використанням іонних джерел типу "Радикал" або "Істра". Експериментальна установка "Вертикаль" з використанням даних джерел дозволила отримати колімарні пучки іонів з енергією до 200 еВ і густиною струму 0,5 – 5 мА/см<sup>2</sup>, що викладено в монографії автора "Суб- і наномікронна технологія структур ВІС" (Івано-Франківськ: Місто НВ, 2010). Саме застосування низькоенергетичних іонів сприяла також різкому зниженню радіаційних дефектів, а в процесі формування діоксиду SiO<sub>2</sub> підкладкотримач можна охолоджувати криогенно (рідким азотом при 77 К). Тому з врахуванням іонного бомбування і виділення тепла радіація при оксидуванні підтримувалася при температурі Si-підкладки нижче кімнатної (тобто < 300 К). Експерименти проводилися на Si-підкладках марки КЕФ-4.5(100), що забезпечували мінімальну порогову напругу U<sub>T</sub>.

Для активації процесу оксидування використовувалася іонізація кисню іонами Хе<sup>+</sup> з енергією 25 - 50 еВ. Конструкція установки дозволила додавати в роботу камеру-реактор, поряд з киснем (точна роси < -70<sup>0</sup>С) галогеномістні гази (CCl<sub>4</sub>, SF<sub>6</sub>, фреони). Для усунення впливу природного оксиду через формуваннями SiO<sub>2</sub>, його стравлювали бомбардуванням іонами Хе<sup>+</sup> (фрезеруванням) з додавкою галогеномістних газів. Стравлювання шару природного оксиду кремнія перед вирощуванням низькотемпературного нового іонно-променевим методом використовується у високоякісній МОН-технології субмікронних структур ВІС для отримання точних високостабільних плівок SiO<sub>2</sub> як підзатворного діелектрика. Величина заряду в оксиді визначалася за вольт-амперними характеристиками із ртутним чи індієвим зондом.

Нашими дослідженнями встановлено, що на відміну від термічного окислу, отримано нами плівки SiO<sub>2</sub>, товщиною 8 – 12 нм вже характеризувались ефективним від'ємним зарядом, величина якого

практично не змінювалася при термічному відпалі до T ≤ 450 – 500<sup>0</sup>С. Це відповідає повністю нашим викладеним вище теоретичним міркуванням про зв'язок від'ємного Q<sub>s</sub> з утворенням фази  $\alpha$ -кварца, який термодинамічно є чіткішим при атмосферному тиску до температури 573<sup>0</sup>С.

Отримані нами результати свідчать про дуже принципову важливість застосування іонно-променевої технології з іонними джерелами та низьких криогенних температур для підкладоотримача для отримання від'ємного заряду. Саме криогенні температури забезпечують формування від'ємного заряду, за допомогою якого можна юстувати порогову напругу МОН-транзисторів субмікронної технології ВІС.

Нами також було досліджено вплив на електрофізичні параметри отримання структур галогеномістних газів, що вводяться в окислювальне середовище (2 - 3 % об.). Як відомо із досліджень іони галогенів можуть залишати (залічувати) незамкнені зв'язки на межі розділу та зменшувати густину поверхневих станів Q<sub>s</sub>. Встановлено, що добавка чотирихлористого вуглецю (CCl<sub>4</sub>) мало впливає на величину Q<sub>s</sub> і отримати від'ємний заряд практично є неможливо. В присутності елегазу (SF<sub>6</sub>) вольт-фарадні характеристики зміщувалися в сторону від'ємних напруг, як це ілюструє рис 1.

Це дозволяє при певній концентрації SF<sub>6</sub> в газовому потоці (7 – 10 % об.) отримувати нульову і

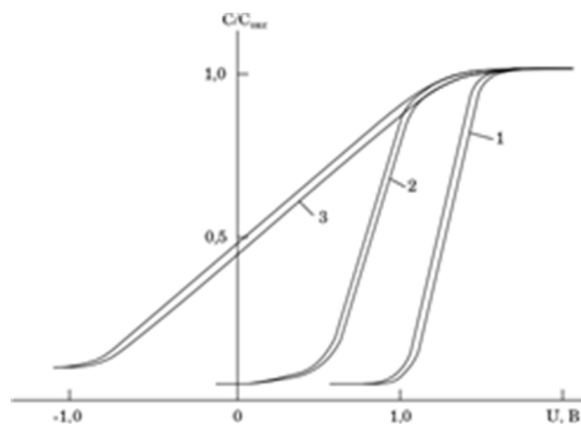


Рис. 1. Вольт-фарадні характеристики структур Si-SiO<sub>2</sub>: 1 – без галогеномістних зв'язків; 2 – O<sub>2</sub> + CCl<sub>4</sub>; 3 – O<sub>2</sub> + SF<sub>6</sub>.

від'ємну порогову напругу  $U_T$ . На дану технологію нами отримано патент на корисну модель N27540 "Спосіб отримання n-МОН-транзисторів з від'ємною пороговою напругою" від 12.11.2007р, що дозволив проводити юстування польової напруги для n-МОН-транзисторів до нульового і від'ємного значення.

Зсув порогової напруги (напруги плоских зон  $\Delta U_{FB}$ ) очевидно не може бути зв'язаний із зарядом самих введених в оксид іонів, оскільки в цьому випадку треба було б очікувати зміщення його в протилежному напрямку, як це говорить теорія окислювання. Тут, іони фтору ( $F^-$ ), які мають менший розмір та більш високу рухливість в порівнянні із іонами хлору ( $Cl^-$ ), спроможні більш ефективно проникати до межі розділу Si-SiO<sub>2</sub> і викликати зміну структури перехідного шару, що зумовлює появу дипольних центрів протилежної направленості (тобто перетворення  $\alpha$ -кварца в  $\alpha$ -кристалоболіт). Такі переходи із збереженням орієнтаційного зв'язку з Si-підкладкою є відоме. Тому ймовірність даного перетворення збільшується на порядок в зв'язку із наявністю досить великої концентрації точкових дефектів, що спричиняють механічні напруги (тут в отриманих нами невідпалених структурах густина швидких поверхневих станів (ШПС) була вже на рівні  $10^{12} eV^{-1} cm^{-2}$ ), а також присутність домішкових атомів (бо міжфазна межа стає ефективним шаром), які ефективно стабілізують ту чи іншу модифікацію оксиду. Зменшення величини  $Q_s$  зв'язане також із залічуванням складних дипольних центрів, що виникають із-за об'ємної невідповідності, притягненими за напрямними диполями, які утворюють іони галогенів з неконтрольованими іонами металів ( $Na^+$ ,  $Cu^+$  та інші), які згетеровані із об'єму напівпровідникової підкладки.

Результати наших досліджень свідчать про можливість формування стійкого від'ємного заряду на межі Si-SiO<sub>2</sub> в умовах іонно-променевого окислювання кремнію при криогенній температурі (нижче кімнатної). Це дозволяє на цій основі розробити метод юстування порогової напруги n-МОН-транзисторів в досить шаристому інтервалі

від  $U_T = -1,0$  В до  $U_T = +1,5$  В. Цікавим методом при цьому є n-МОН-транзистори з пороговою напругою  $U_T = 0$ . Крім цього на величину заряду  $Q_s$  на межі Si-SiO<sub>2</sub> можна впливати введенням в окислювальну атмосферу галогеновмісних сполук. Тут слід зауважити, що іоннопроменеве осадження SiO<sub>2</sub> можна замінити багатозарядовою імплантацією іонів фтору ( $F^-$ ) при криогенній температурі, що визначається відповідним патентом.

## II. Електрофізичні характеристики МДН приладів з підзатворним діелектриком, отриманим фотонно-термічним окислюванням кремнію

Сьогодні до перспективних технологічних процесів, які повинні відповідати умовам сучасного серійного виробництва субмікронних структур ВІС/НВІС, пред'являються вимоги по досягненню надзвичайно високих конструктивних і електрофізичних параметрів функціональних шарів таких структур.

В даній статті проведено аналіз електрофізичних характеристик МДН конденсаторів як тестових структур, підзатворний оксид яких сформований в результаті фотонно-термічного окислювання (ФТО) Si-підкладки для субмікронних структур ВІС, що дозволяє знизити температуру окислювання.

Тестові МДН-конденсатори, які сформовані з використанням технології ФТО характеризувалися (в залежності від площі електрода) середніми значеннями пробивних полів (напруг)  $E_{пр}$  від 12 до 15,8 МВ/см. Прикладене до МДН-конденсаторів електричне поле змінювалося із швидкістю 2 МВ/см в секунду, а сам електричний пробій реєструвався на рівні струму в 5мкА. Дисперсія пробивних полів замірених структур МДН-конденсаторів, що подана на рис. 2, а, має достатньо мале значення ( $\sigma \leq 2$  МВ/см), що говорить про досить високу якість

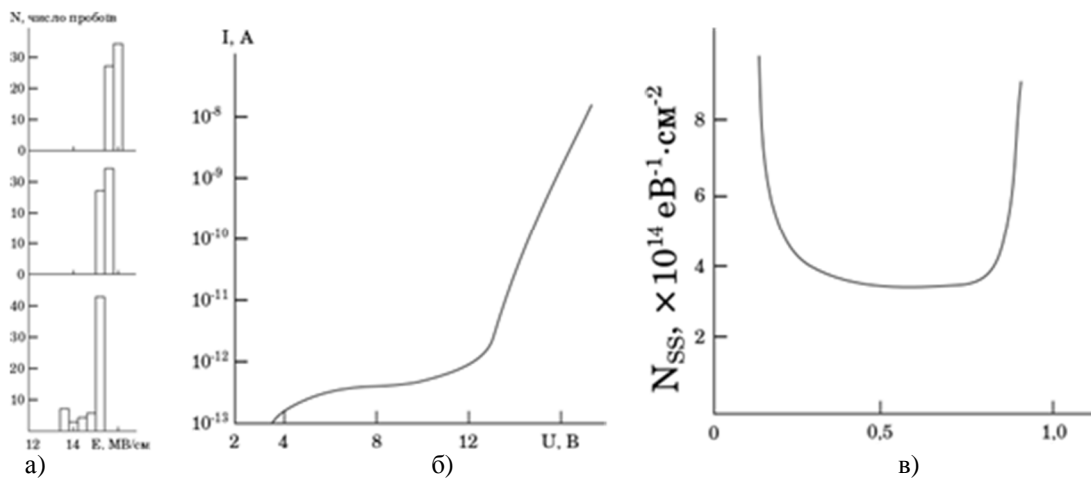


Рис. 2. а) гістограми пробивних полів для МДН-конденсаторів площею 30x30; 50x50; 150x100 мкм (І-ІІІ) і з товщиною SiO<sub>2</sub> 12,5 нм; б) ВАХ МДН-структури з товщиною підзатворного оксиду 15 нм; в) розподіл щільності поверхневих станів по енергії в забороненій зоні.

підзатворного діелектрика. Дисперсія же пробивних полів вже термічних окислів є  $\sigma \geq 2$  МВ/см, а діапазон  $E_{пр} = 6 - 9$  МВ/см. Позитивною особливістю ФТО є також повна відсутність мікропор в такому оксиді, реєструючи в експерименті як електричний пробій діелектрика в полях, менших  $\leq 5$  МВ/см.

ВАХ МДН-конденсатора з підзатворним фотонно-термічним діелектриком вже має дві області: (рис. 2, б). Аналіз другої області ВАХ, що записується законом Фаулера-Нордгейма для тунельної емісії носіїв заряду через трикутний бар'єр, що характерне поле дисперсії  $\sigma = 3,2 \cdot 10^8$  В/см, що суттєво перевищує вимірні значення для бар'єра кремній-термічний оксид ( $2,6 \cdot 10^6$  В/см). Такі отримані експериментальні дані вказують на високе збільшення потенціального бар'єра кремній-фотонно-термічний оксид. При цьому густина струму, яка є рівною  $2 \cdot 10^{-9}$  А/см<sup>2</sup>, що відповідає отриманому електричному полю 8МВ/см (рис 2, б), задовільняє виставленим вимогам підзатворного діелектрика конденсатора зберігання динамічних ЗП та мікропроцесорних систем (МП і МК).

ВФХ МДН-конденсаторів з підзатворним фотонно-термічним оксидом свідчить про високу якість отриманих тонких плівок діоксида кремнія SiO<sub>2</sub> і межі розділу Si-SiO<sub>2</sub>: значення плоских за  $U_{FB} = -0,22 - (-0,25)$ В, густина вмонтованого в діелектрик заряду в межах точності нашого експеримента складає  $(1-2) \cdot 10^{10}$  зар/см<sup>2</sup>, густина поверхневих станів в середині забороненої зони в моно-Si складала величину  $N_{ss} = 4 \cdot 10^{10}$  eV<sup>-1</sup>см<sup>-2</sup> (рис. 2в). Це значення  $N_{ss}$  розраховувались по низькочастотній ВФХ (10кГц).

Також вимірювальність і термопольова стабільність МДН-структур при навантаженні 3МВ/см температурі + 150 °С і витримці протягом 30 хв. Результати цього експеримента показали незначну зміну напруги плоских зон ( $\Delta U_{FB} = \Delta U_{ПЗ}$ ), а саме величину  $\Delta U_{FB} \leq 45$  мВ. Вимірювання всіх МДН-конденсаторів вже з термічним оксидом подали величину плоских зон  $U_{FB} = -0,4 - (-0,55$  В), густину поверхневих станів в середині забороненої зони  $N_{ss} =$

$(6-9) \cdot 10^{10}$  eV<sup>-1</sup>см<sup>-2</sup> і термопольову стабільність плоских зон  $\Delta U_{FB} > 115$  мВ при вище сказаному навантаженні.

Таким чином, отримані результати свідчать про те, що фотонно-термічне окислення підзатворного діелектрика є надзвичайно перспективним для формування субмікронних структур ВІС/НВІС. Тут слід також зробити зауваження, що використання при фотонній обробці ексимерного лазера (ArF і KrF) з діапазаном хвиль 193 і 247нм дозволяють понизити температуру до рівня 570 – 620 °С, що при витримці в часі 10 – 25 с повністю виключає розмиття концентраційних профілів.

### III. Субмікронна підзатворна система SiO<sub>2</sub>-SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>-SiO<sub>2</sub> як високоякісний діелектрик накопичувальних конденсаторів оперативних схем пам'яті (ОЗП)

Подальше підвищення ступеня інтеграції ВІС, зокрема схем пам'яті, зумовлює пошук нових шляхів в технології підготовки і формування високоякісного діелектрика накопичувальних конденсаторів оперативних схем пам'яті (ОЗП). Тут основними вимогами до даного діелектрика є: низька густина дефектів, висока електрична міцність та висока термопольова стабільність в широкому температурному діапазоні (-60 - (+125)°С). Крім цього такий діелектрик повинен мати високі бар'єрні властивості по відношенню до швидкодифузуючих домішок бору і фосфору. Для вирішення такого складного завдання необхідно, з одного боку, розробити технологію підготовки поверхні кремнієвих підкладок, щоб забезпечувала мінімальну товщину поверхневої міжфазної області Si-SiO<sub>2</sub> та мінімальну густину поверхневого заряду при формуванні самого підзатворного діелектрика. Технологія формування тришарової структури оксид-

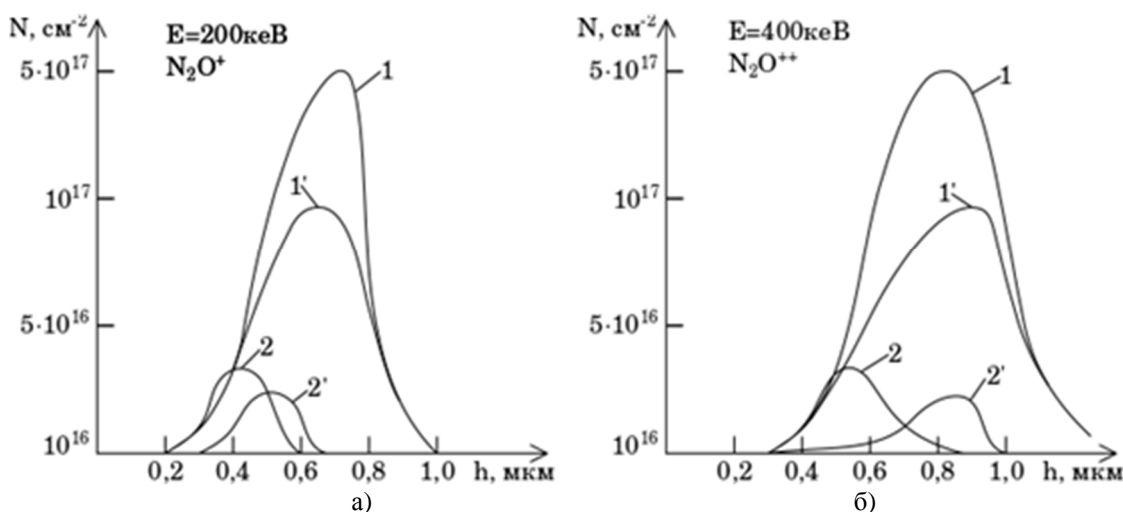
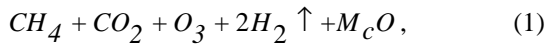


Рис 3. Концентраційні профілі атомів кисню (1) та атомів газу (2) до (1,2) і після (1', 2') швидкої імпульсної активації для дози  $2 \cdot 10^{17}$  см<sup>-2</sup> для: а) N<sub>2</sub>O<sup>+</sup> при E=200кеВ; б) N<sub>2</sub>O<sup>++</sup> при E = 400кеВ.

оксинітрид-оксид кремнію вимагає в себе декілька етапів: 1) етап очищення і підготовки атомарно чистої поверхні моно-Si; 2) етап формування тришарової структури в єдиному процесі-мікроциклі; 3) тестові вимірювання електрофізичних параметрів сформованого діелектрика (тестове діагностування).

Перший етап включає в себе очищення і підготовку чистої атомарної поверхні з використанням хімічної та плазмохімічної обробки. Сутність хімічної обробки полягає в окисленні важких металів та складних органічних сполук з використанням перегідрольно-надоцтового розчину травника в деіонізованому виді у співвідношенні  $H_2O_2 : CH_3COOH : H_2O = 3 : 1 : 1$  при борботуванні азотом та УФ-опроміненні розчину:



Озон  $O_3$ , що при цьому утворюється внаслідок даної реакції, інтенсивно реагує із складними органічними сполуками, перетворюючи їх у більш прості, що легко розчинні у перегідроксидному розчині в деіонізованій воді. З іншого боку перегідроль  $H_2O_2$  та надощтова кислота  $CH_3COOH$  виступають як сильні окислювачі величин і перехідних металів, які відповідають за рухомий заряд в оксиді при термопольових випробуваннях.

Фінішна плазмохімічна обробка очищення Si-підкладок проводиться у високочастотному плазмовому реакторі на частоті 13,56 МГц або 2,4 ГГц в плазмі кисню і водню ( $O_2 + H_2$ ) у співвідношенні 2:1. Саме киснева плазма призводить очищення від органічних сполук, які вже введені деіонізованою водою, а воднева плазма відновлює природній оксид до мінімально можливої межі Si-SiO<sub>2</sub>, зменшуючи її деформацію, напруження та величину зарядового стану  $Q_s$ .

Для зменшення деформаційних явищ та зарядового стану межі Si-SiO<sub>2</sub> на другому етапі проводиться вже швидке термічне оксидування з використанням фотонної установки "Імпульс-3" на ксенонних лампах КНП16/250 в атмосфері сухого кисню, опромінення ультрафіолетом (ртутна лампа ДРШ-250) при температурі  $T = 950 - 1100^\circ C$  протягом 3–5 хв при швидкості росту оксиду 0,6 мм/хв. При цьому товщина надтонкого оксиду складає 2–3 нм. Аналіз даних, що подані на рис. 3, а, б вказує, що товщина оксидгідридної плівки і її коефіцієнт заломлення  $n$ , яка витримує повторне окислення можна зменшити до 1–3 нм у порівнянні із звичайним термічним оксидуванням. Саме при швидкому термічному оксидуванні (што) термомеханічні напруження і деформації на межі розділу Si-SiO<sub>2</sub> можна звести до рівня, що позитивно забезпечує термопольову стабільність CV-характеристики такого підзатворного діелектрика,

зберігати його високу міцність на рівні (12–14) МВ/см при нестабільності напруги плоских зон  $\Delta U_{FB} \leq (-25 - (-60))$  мВ. Всі електрофізичні вимірювання проводилися на тестових конденсаторах з полікремнієвим і поліцидним затворами з площею  $10^{-4} - 10^{-1} \text{ см}^2$ . Таке формування тришарової структури SiO<sub>2</sub>-SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>-SiO<sub>2</sub> дозволило в значній мірі понизити густину поверхневих станів до рівня  $(1-2) \cdot 10^{10} \text{ eV}^{-1} \text{ см}^{-2}$ . Саме цей рівень і забезпечує гетерна дія оксинітридного шару. В цьому полягає оригінальність даної технології такого підзатворного діелектрика та дозволяє утримувати рівень порогових напруг на рівні  $U_T = 0,6 - 0,65 \text{ В}$  для n-МОН-транзисторів схем ОЗП.

## Висновки

1. Проведено літературний аналіз джерел на предмет підвищення електрофізичних параметрів підзатворного діелектрика при формуванні n-МОН-транзисторів субмікронної технології ВІС/НВІС.

2. На основі експериментальних досліджень встановлена можливість формування n-МОН-транзисторів з від'ємною (нульовою) пороговою напругою  $U_T \leq 0$ , на що нами було отримано патент на винахід.

3. Визначено два технологічні процеси, за допомогою яких можна формувати n-МОН-транзистори з від'ємною пороговою напругою 1) процес іонно-променевого оксидування з введенням в газовий потік іонних джерел "Істра" та "Радикал" галогеномістних газів, зокрема елегазу SF<sub>6</sub>; 2) процес багатозарядної іонної імплантації підзатворного діелектрика SiO<sub>2</sub> іонами фтору (F<sup>-</sup>) з подальшим фотонним відпадом.

4. Для підвищення якості підзатворного діелектрика для субмікронної технології ВІС/НВІС запропоновано технологічний процес фотонно-термічного оксидування (ФТО), що усуває дифузійне зміщення концентраційних профілів.

5. Запропоновано високоякісну технологію формування підзатворного діелектрика у вигляді тришарової структури SiO<sub>2</sub>-SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>-SiO<sub>2</sub> на основі швидкого фотонного оксидування, в якій оксинітрид виконує роль внутрішнього гетера для очистки зарядового стану міжфазної межі Si-SiO<sub>2</sub>.

**Новосядлий С.П.** - доктор технічних наук, професор кафедри комп'ютерної інженерії та електроніки;  
**Грига В.М.** - кандидат технічних наук, доцент кафедри комп'ютерної інженерії та електроніки;  
**Куриш І.І.** - магістр;  
**Мельник М.І.** - магістр.

- [1] С.П. Новосядлий, Суб- і наномікронна технологія формування структур ВІС. Монографія (Місто НВ, Івано-Франківськ, 2010).
- [2] С.П. Новосядлий, А.І. Терлецький, Діагностика субмікронних структур ВІС. Монографія (Сімак, Івано-Франківськ, 2016).
- [3] Я.С. Будахан, П.І. Мельник, С.П. Новосядлий, Лабораторно-розрахунковий практикум з фізики напівпровідників та теорії твердого тіла (Альфа, Івано-Франківськ, 2008).



- [4] Патент на корисну модель N27540., “Спосіб отримання n-МОП-транзисторів з від’ємною пороговою напругою”. Новосядлий С. П., Беретанський ВМ. опубл. 12.11.2007р.
- [5] P. Balh-Amsterdam et al., The Si-SiO<sub>2</sub> system/EN (Else vier, 1988).
- [6] R.F. De Keermaecker, Dr D.I. Maria, I. Appl Phys. 51(1), 1085 (1980).
- [7] L. Krusin-Elbaum, G.A. Lai-Halasa, Appl Phys. Lett 48(2), 177 (1986).
- [8] А.В. Емельянов, Електронна техніка. Сер. 3. Микроелектроника 2(119), 3 (1985).
- [9] Н.В. Руман, Система кремний-двуокись кремния в МОП-транзисторах под ред. В. М. Колешко (Наука и техника, Минск, 1986).
- [10] Н.В. Руман, В.В. Хатоно, В.С. Малышев, Весці АН БССР. Сер. Физтехн. 3, 20 (1987).
- [11] Н.А. Аваев, Ю.Е. Наумов, Елементи сверхбольших интегральных схем (Радио и связь, Москва, 1986).
- [12] S.K. Lee, D.I. Kwong, M.S. Alvi, I. Appl. Phys. 60(9), 3360 (1986).
- [13] Моделирование полупроводниковых приборов и технологических процессов. Последнее достижения. Под ред Д. Миллера пер. англ. (Радио и звязь, Москва, 1989).
- [14] С.П. Новосядлий, Р.І. Запхляк, П.І. Мельник, Фізика і хімія твердого тіла 6(2), 153 (2001).
- [15] С.П. Новосядлий, Вісник Харківського університету. Серія фізика. Ядра, частинки, кола 1(9), 65 (2000).
- [16] С.П. Новосядлий, Фізика і хімія твердого тіла 3(1), 175 (2002).

S.P. Novosyadliiy, V.M. Gryga, I.I. Kurysh, M.I. Melnyk

## **Thermal Field Stabilization of the Threshold Voltage of the Field Transistors of the Submicron Technology of the LSI**

*Vasyl Stefanyk PreCarpathian National University  
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine, [ivankurysh7532@gmail.com](mailto:ivankurysh7532@gmail.com)*

On the basis of the analysis of the volume correspondence of the phases in the active gate system Si-SiO<sub>2</sub>, the possibility of obtaining a negative charge in the shutter system of submicron LSI is shown. Such a technological method has been experimentally verified at low temperature oxidation of silicon, which is a patent for an invention. Studies have established that the magnitude of charge at the interphase boundary can be significantly influenced by introducing into the oxidizing atmosphere of halogen-containing compounds.

М.В. Котик, В.В. Довгий, І.Т. Когут, В.І. Голота

## Схемотопологічне моделювання КНІ КМОН кільцевих генераторів для сенсорних мікросистем-на-кристалі

ДВНЗ «Прикарпатський національний університет ім. В. Стефаніка»,  
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76018, Україна, e-mail: [mishanyakit@gmail.com](mailto:mishanyakit@gmail.com)

В статті наведено результати досліджень частотних та енергетичних характеристик кільцевих генераторів на основі «кремній-на-ізоляторі» КМОН транзисторних структур в залежності від їх схемотехнічної та конструктивно-технологічної реалізації, проектування і моделювання схем первинного перетворення інформації від інтегральних чутливих елементів для сенсорних мікросистем-на-кристалі.

**Ключові слова:** кремній-на-ізоляторі; кільцевий генератор; чутливий елемент; сенсорна мікросистема-на-кристалі.

*Стаття постуила до редакції 20.09.2018; прийнята до друку 15.12.2018.*

### Вступ

Важливими елементами сенсорних мікросистем-на-кристалі (СМнК) є кільцеві генератори (КГ), що можуть бути використані як складові у схемах реєстрації інформації про зміни фізичних величин від різних типів сенсорних елементів (СЕ), зокрема ємнісних, резистивних, світлочувливих, транзисторного типу та інших. Окрім цього, кільцеві генератори є інформативним об'єктом для оцінки параметрів елементної бази з новими і малодослідженими технологіями та можуть бути джерелом імпульсних сигналів в інтегральних схемах і сенсорних мікросистемах-на-кристалі [1]. Аналіз існуючих мікроелектронних технологій показує, що найбільш перспективною конструктивно-технологічною базою для створення таких систем видаються структури «кремній-на-ізоляторі» (КНІ), які завдяки своїм переважаючим властивостям щодо електричних характеристик, споживаної потужності, стійкості до зовнішніх впливів (висока/низька температура, підвищений рівень радіації, сильні магнітні поля і т.д.) є суттєво кращими порівняно з відомими на об'ємному кремнії. Окрім того, КНІ-структури мають суттєві переваги як конструктивний матеріал для створення нових приладних елементів, в тому числі як і з новими тривимірними конструкціями, так і можливостями інтеграції з герметизованими або негерметизованими мікропорожнинами під поверхнею кремнієвої пластини [2]. Це відкриває додаткові перспективи

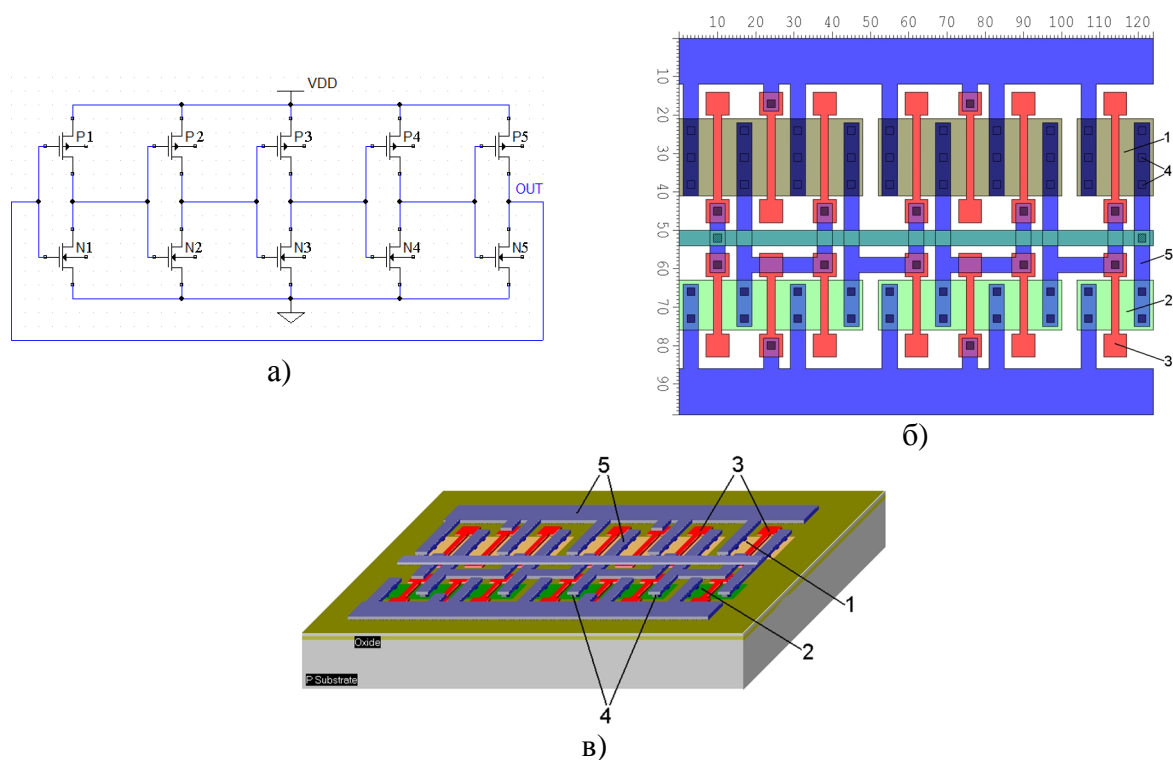
створення нових інтегрованих приладних структур і дозволить розширити функціональні можливості сенсорних мікросистем-на-кристалі, розширить сфери їх застосування.

В статті наведено результати схемотопологічного моделювання розроблених електричних схем, топології КГ генераторів на основі КНІ структур, що складаються з непарної кількості інверторів. Також досліджено частотні та енергетичні характеристики КГ залежно від їх схемотехнічної та конструктивно-технологічної реалізації. Спроектовано і промодельовано схеми первинного перетворення інформації від інтегральних чутливих елементів (ЧЕ) для СМнК.

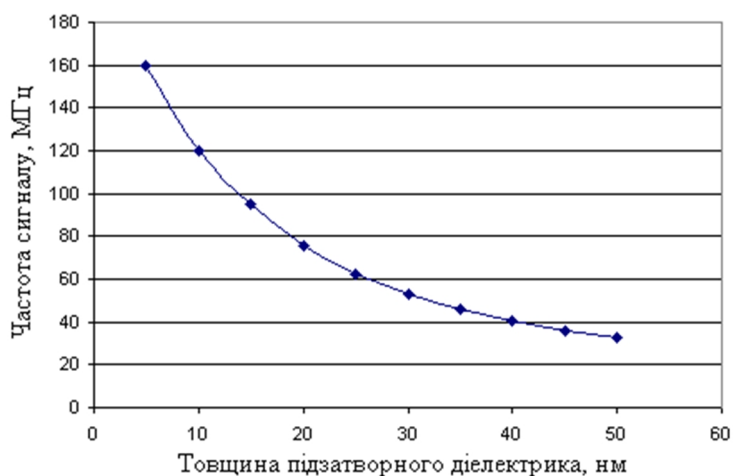
При моделюванні КГ були використані КНІ КМОН n- і p-канальні транзистори з топологічними розмірами  $W = 10$  мкм,  $L = 2$  мкм та  $W = 20$  мкм,  $L = 2$  мкм відповідно. У всіх досліджуваних схемах напруга живлення становила від 2,5 В до 5 В.

### I. Моделювання частотних характеристик кільцевих генераторів

Електрична схема, топологія і тривимірне зображення структури КМОН КНІ кільцевого генератора на основі матричної комірки, що складається з п'ятьох з'єднаних між собою інверторів зображені на рис. 1 а, б, в.



**Рис. 1.** Електрична схема (а), топологія (б) та тривимірне зображення (в) п'ятикаскадного кільцевого генератора на основі матричної комірки: 1, 2 – стік-виткові області р- і n-каналних КМОН КНІ транзисторів відповідно; 3 – полікремнієві затвори р- і n-каналних КМОН КНІ транзисторів; 4 – контакти; 5 – комутаційні з'єднання в шарі металізації.



**Рис. 2.** Залежність частоти кільцевого генератора від товщини підзатворного діелектрика.

**Таблиця 1**  
Результати моделювань КГ з різною кількістю послідовно-з'єднаних інверторів

Кількість каскадів	Частота, МГц	Споживана потужність, мВт
3	300,00	3,025
5	170,00	3,149
7	120,00	3,229
9	94,05	3,350
11	76,88	3,483
13	65,02	3,644
15	56,30	3,790

Одним із факторів, що впливають на частотні характеристики кільцевих генераторів є товщина оксиду під затвором, яка визначає величину порогової напруги КНІ КМОН транзисторів. Результати комп'ютерного моделювання залежності частоти п'ятикаскадного кільцевого генератора від товщини оксиду для схеми рис. 1, а показано на рис. 2.

З результатів моделювання видно, що при збільшенні товщини оксиду під затвором від 5 нм до 50 нм, частота генерації кільцевого генератора зменшується з 160 МГц до 32,7 МГц внаслідок зменшення швидкості перемикання КНІ КМОН транзисторів.

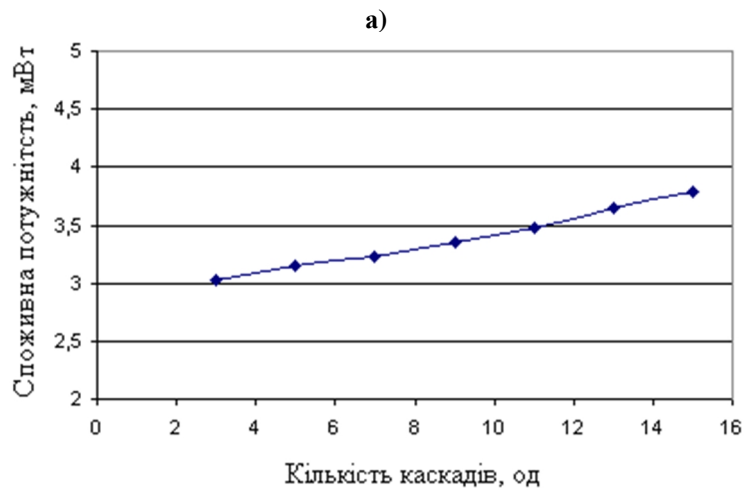
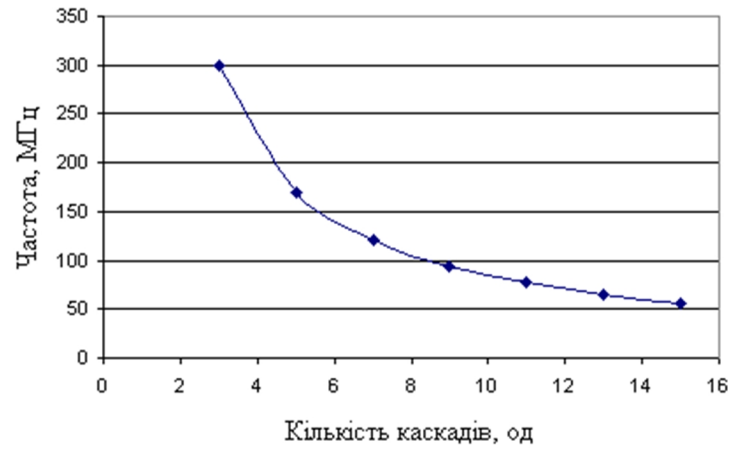


Рис. 3. Залежність частоти (а) та споживаної потужності (б) від кількості інверторів кільцевого генератора.

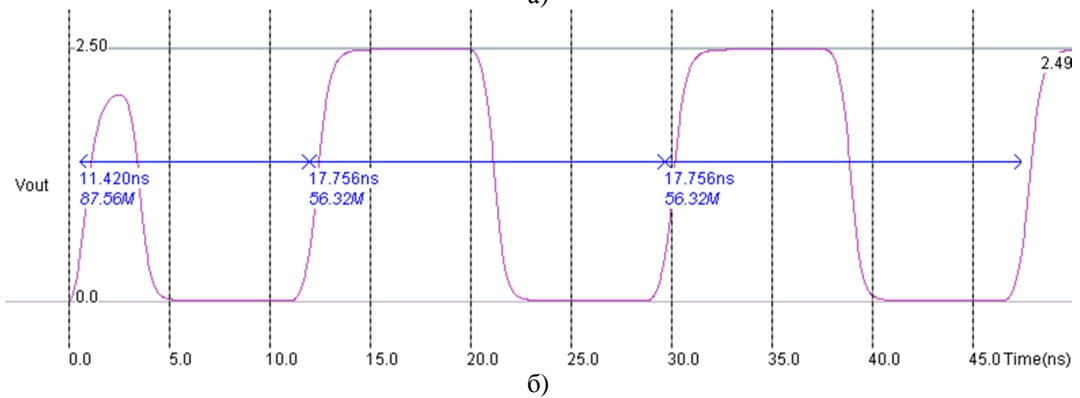
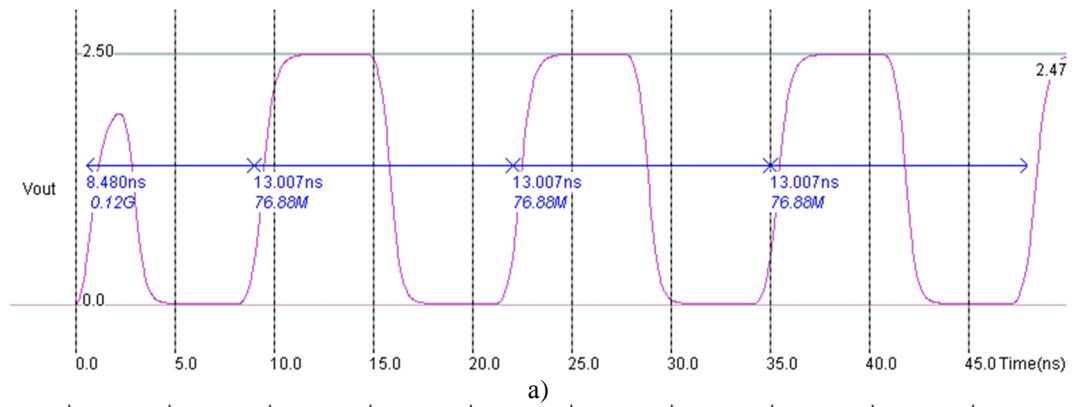


Рис. 4. Результати схематологічного моделювання КГ, що складаються з 11-ти (а) і 15-ти (б) інверторів.

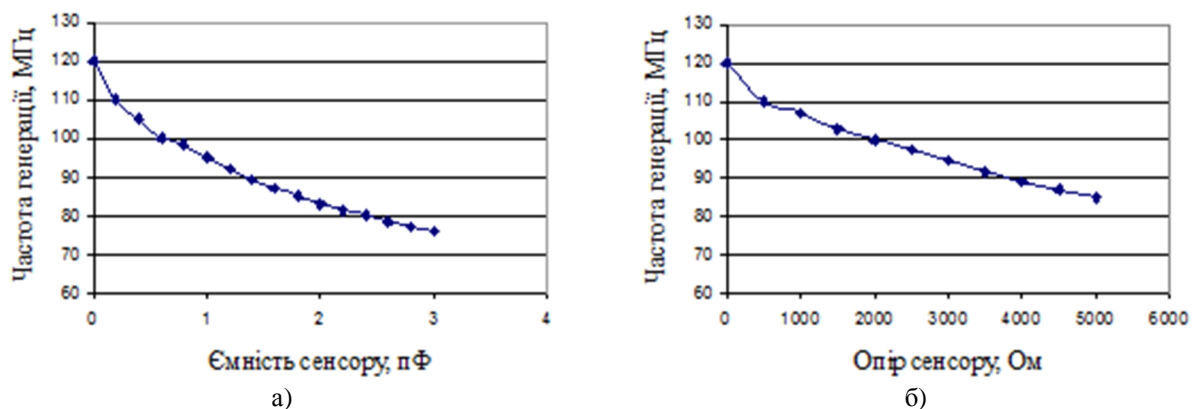


Рис. 5. Результати схемотопологічного моделювання ємнісного (а) та резистивного (б) чутливих елементів в складі КГ.

Для оцінки впливу кількості каскадів на робочу частоту було також досліджено КГ, що містять від трьох до п'ятнадцяти послідовно з'єднаних інверторів [3, 4]. Результати моделювань частотних та енергетичних характеристик КГ подано в табл. 1.

Залежність частоти генерованих сигналів та споживаної потужності від кількості інверторів зображено на рис. 3.

Як видно з табл. 1 та рис. 3, при збільшенні кількості інверторів КГ, частота генерованого сигналу зменшується. Це пов'язано з накопиченням затримок окремих інверторів. Окрім цього, при збільшенні кількості інверторів (починаючи з семи), генерований сигнал змінює свою форму з синусоїдальних до прямокутних імпульсів, що пояснюється формуючими властивостями послідовно з'єднаних інверторів.

Результати схемотопологічного моделювання КГ, що складається з 11 і 15 послідовно з'єднаних інверторів зображено на рис. 4.

Як видно з рис. 4, при збільшенні числа інверторів частота генерації зменшується.

Схеми КГ із числом досліджуваних інверторів від 7 до 15 із вказаними топологічними розмірами мають обмеження по частоті генерації прямокутних імпульсів в інтервалі від 120 до 300 МГц.

## II. Вплив резистивних і ємнісних сенсорних елементів на частотні характеристики кільцевих генераторів

Було досліджено електричні схеми інтегральних сенсорів, що складається з 7-ми каскадного КГ та ємнісного і резистивного чутливого елемента відповідно, включених за схемами зі зворотнім зв'язком. При моделюванні цих схем безпосередньо із їх топологій використані конденсатори, утворені плівками метал-SiO<sub>2</sub>-метал, метал-SiO<sub>2</sub>-полікремній, полікремній-SiO<sub>2</sub>-кремній-в-ізоляторі та резистори із полікремнієвих і дифузійних областей [5].

Для дослідних зразків мікросистем-на-кристалі можуть бути використані змінні чутливі ємності у вигляді рухомих мембран, балок, а також

конденсаторів гребінчастого типу, в яких ємність змінюється від впливу фізичного середовища, наприклад, тиску газів, температури, світлового випромінювання та ін. Результати схемотопологічного моделювання таких сенсорних елементів зображено на рис. 5, а, б. Як видно з наведених залежностей незначні зміни чутливих елементів спричиняють суттєві зміни частоти генерації КГ.

## Висновки

Отримані результати схемотопологічного моделювання показують, що частотні характеристики кільцевих генераторів суттєво залежать від кількості інверторів та товщини підзатворного діелектрика КМОН КНІ транзисторів. Введення в склад кільцевих генераторів елементів, чутливих до змін ємності і/або опору дозволяє створювати високочутливі сенсорні схеми в інтегральному виконанні. Як показали результати моделювань незначна зміна ємності і/або опору чутливого елемента в складі схеми з кільцевим генератором призводить до суттєвої зміни частоти генерації. Наприклад, при зміні ємності від 1 пФ до 2 пФ частота генерації змінюється від 95 МГц до 83 МГц, що складає приблизно 10%. При зміні опору чутливого елемента від 1000 Ом до 1500 Ом частота генерації змінюється в межах 108 ÷ 102 МГц.

Отримані при моделюваннях результати можуть бути використані при проектуванні сенсорних мікросистем-на-кристалі з використанням кільцевих генераторів інтегрованих з чутливими елементами, наприклад сенсорами тиску, температури, світлочутливих елементів для неінвазивних глюкометрів та інших пристроїв зі структурами КНІ.

**Котик М.В.** - асистент кафедри комп'ютерної інженерії та електроніки;

**Довгий В.В.** - к.т.н, провідний інженер;

**Козут І.Т.** - професор, д.т.н., завідувач кафедри комп'ютерної інженерії та електроніки;

**Голота В.І.** - доцент, к.т.н., доцент кафедри комп'ютерної інженерії та електроніки.

- [1] E. Sicard, S. Delmas Bendhia, Brooks/Cole Publishing Company 737, (2003).
- [2] I. T. Kogut, V. I. Holota, A. A. Druzhinin, V. V. Dovhij, Journal of Nano Research (Switzerland) 39, 228 (2015).
- [3] V. Dovhij, V. Holota, I. Kogut, Architecture development and elements simulation of analytical microsystem-on-chip with "silicon-on-insulator" structures. Proceedings of the 13<sup>th</sup> International Conference "TCSET'2016" (Lviv-Slavske, 2016). 368.
- [4] A. Druzhinin, Y. Khoverko, V. Dovhij, I. Kogut, V. Holota, Electrical and layouts simulation of analytical microsystem-on-chip elements for high frequency and low temperature applications. UkrMiCo'2016 (Kyiv, 2016). P. 29.
- [5] <http://www.microwind.org>.

M.V. Kotyk, V.V. Dovgyi, I.T. Kogut, V.I. Holota

## **Schematic-Topological Modeling of the SOI CMOS Ring Oscillators for Sensor Microsystems on Chip**

*Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, 57, Shevchenko st., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine, e-mail:*  
[mishanyakit@gmail.com](mailto:mishanyakit@gmail.com)

The paper presents the results of research of frequency and energy characteristics of ring generators on the basis of silicon-on-insulator of the CMOS transistor structures, depending on their circuit design and constructive and technological implementation, design and modeling of the schemes of the primary transformation of information from integral sensitive elements for sensor microsystems-on-crystal

**Keywords:** silicon-on-insulator; ring generator; sensitive element; sensor microsystem on the chip.

Б.С. Дзундза, В.В. Прокопів, Т.М. Мазур, Л.Д. Юрчишин

## Автоматизація вимірювань фотоелектричних параметрів високоімпедансних напівпровідникових плівок

*Фізико-хімічний інститут ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника», вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76018, Україна, e-mail: prkvv@i.ua*

Описано методику вимірювання електропровідності та фотопровідності напівпровідникових плівок з високим електричним опором. Представлена електрична схема та розроблена комп'ютерна програма, що забезпечує автоматизацію вимірювань, реєстрацію і первинну обробку результатів, з можливістю побудови графіків часових залежностей для попереднього аналізу експериментальних даних вже в процесі вимірювання.

**Ключові слова:** електричні параметри, фотопровідність, автоматизація, мікроконтролер.

*Стаття поступила до редакції 11.09.2018; прийнята до друку 15.12.2018.*

### Вступ

Проблема вимірювань електричних та фотоелектричних параметрів напівпровідникових матеріалів, зокрема сполук типу  $A^{IV}B^{VI}$  актуальна завдяки перспективі їх використання для створення детекторів гамма та жорсткого рентгенівського випромінювання та як ІЧ-фільтри [1]. Тонкі плівки CdTe використовуються для виготовлення сонячних панелей [2]. Останнім часом також зростає інтерес до квантових точок на основі CdTe.

Типові значення питомого опору даних матеріалів складають  $10^8$ - $10^9$  Ом см [3], і дослідження електричних параметрів таких зразків вимагає прецизійної та дорогої електрометричної техніки та є достатньо трудомістким.

В останні десятиліття відбувається швидкий розвиток мікропроцесорної та комп'ютерної техніки, що відкриває нові можливості автоматизації технологічних процесів та лабораторних досліджень. Поява нових спеціалізованих мікросхем та мікроконтролерів з великою кількістю пам'яті, широко розвинутою периферією та невеликою ціною в поєднанні з простотою освоєння робить оптимальним їх використання в автоматизованих вимірювальних комплексах.

У даній роботі представлена електрична схема та розроблена комп'ютерна програма, що забезпечує автоматизацію вимірювань електропровідності, фотопровідності та вольт-амперних характеристик напівпровідникових плівок з електричним опором до 500 ГОм, реєстрацію і первинну обробку отриманих даних.

### I. Методика вимірювання

Вимірювання електричних параметрів напівпровідникових плівок здійснюється за класичною методикою коли до зразка прикладається достатньо висока напруга і вимірюється струм який протікає через зразок. При вимірюванні плівкові зразки розташовувалися в тримачі типової конструкції [4] виконаному на фторопластовій основі з чотирма вимірювальними зондами та вбудованим еталонним резистором для вимірювання струму цифровим мікрвольтметром. Тримач через рознімне з'єднання закріплюється в середині алюмінієвого циліндра у якому вмонтовані прецизійний давач температури та цифровий вимірювач освітленості, а також джерело світла відповідної частоти. Інтервал температур у робочій зоні 77 - 500 К. Точність вимірювання температур складала 0,5 К, а освітленості  $\pm 3$  %, провідності  $\pm 10$  %. Криостати для створення низьких температур являли собою кварцові посудини Дьюара або посудини із пінопласту, заповнені рідким азотом. Проміжні температури між азотною і кімнатною досягались підігрівом за допомогою біфілярно намотаної ніхромової спіралі.

Виготовлення надійних омичних контактів, які не руйнують плівку і задовольняють всім необхідним вимогам [4, 5], проводилися методами осадження срібла в поєднанні з позолоченими притискними контактами або пайки при  $T < 400$  К. Вибір основного контактного матеріалу визначався його роботою виходу, температурними і механічними

властивостями. Для припаювання в якості омичного контакту до плівок з дірковою провідністю використовували срібло, срібну пасту, а до плівок з електронною провідністю – індій. Як з'єднувальні елементи – срібний і мідний провід діаметром (0,01-0,05) мм. Для зменшення загального електричного опору плівкового матеріалу контакти напилювали у вигляді прямокутників на невеликій відстані один від одного (рис. 1.) Контроль властивостей виготовлених контактів проводився шляхом аналізу ВАХ зразків [3]. Тип провідності визначався за знаком термо-е.р.с. [3]. Товщину тонких плівок визначали оптичним методом за допомогою мікроінтерферометра МП-4. При цьому забезпечувалась точність ~ 0,02 мкм.

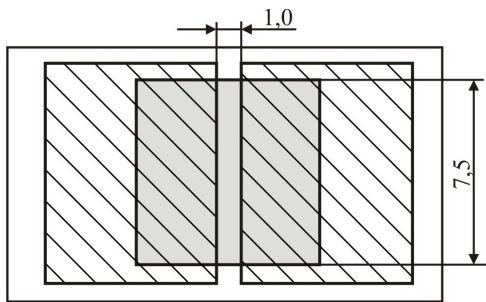


Рис. 1. Можлива конфігурація зразка для вимірювання електричних параметрів тонких плівок.

## II. Схемотехніка установки

Функціональна схема установки наведена на рис. 2. Основою вимірювального комплексу є

цифровий мультиметр UNI-T UT804 який підтримує вивід даних на комп'ютер і в режимі вольтметра постійної напруги забезпечує роздільну здатність 0,01 мВ при точності 0,05 % та має режим автоматичного вибору діапазону вимірювання.

В якості керуючого пристрою вибрано мікроконтролер STM32152C8T6, який характеризується широко розвинутою периферією. Зокрема має вбудований апаратний USB для зв'язку з комп'ютером, багатоканальний 12 бітний аналогово-цифровий перетворювач (АЦП) для оцифровки аналогових сигналів з терморезистора, шунтів достатню кількість пам'яті та виводів. Використання даного мікроконтролера дало можливість не тільки реалізувати поставлену задачу, але й залишити ресурс для подальшої модернізації та розширення функціоналу. Програма для мікроконтролера написана на С.

Зв'язок з комп'ютером на апаратному рівні через вбудований USB мікроконтролера, а на програмному за допомогою інтерпретатора текстових команд, що забезпечує двосторонній обмін даними між керуючою програмою на комп'ютері та мікроконтролером установки.

Генератор високої напруги зібраний на мікросхемі OZ960 (рис. 3) в стандартному включенні і налаштований так що при навантаженні на ланцюжок з 4 резисторів загальним опором 200 кОм видає напругу 1200 В, різні напруги знімаються з відводів резисторів випрямляються високовольтним швидким діодом, згладжуються конденсатором і через комутаційний вузол подаються на зразок. Увімкнення подачі напруги на зразок реалізована на електромеханічних реле які управляються мікроконтролером або здійснюється вручну.

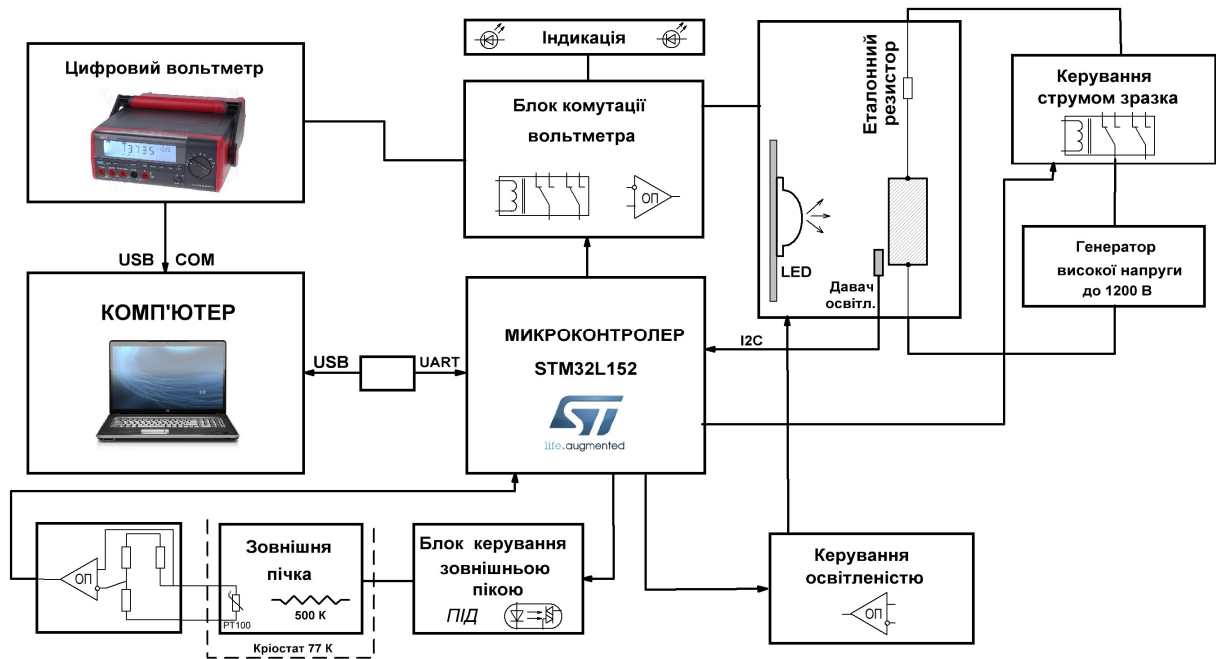


Рис. 2. Функціональна блок-схема установки автоматизованих вимірювань фотоелектричних параметрів високоімпедансних напівпровідникових плівок.



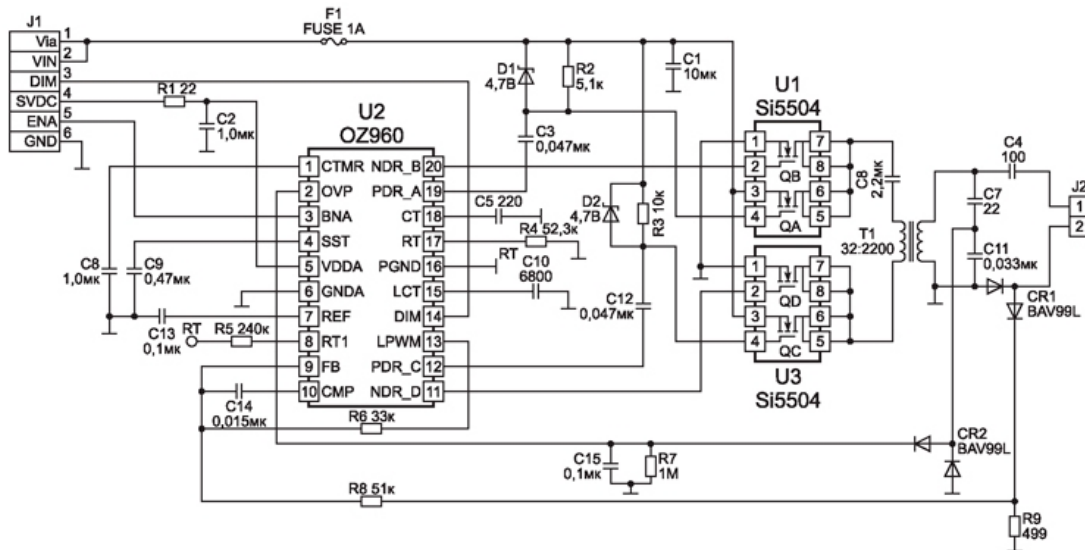


Рис. 3. Електрична принципова схема блоку генерації високої напруги.

Увімкнення світлодіода та установка заданої освітленості здійснюється ЦАП мікроконтролера через стабілізатор струму на операційному підсилювачі (рис. 4). Зворотній зв'язок здійснюється як по струму світлодіода отриманому з шунта так і по освітленості з змінного цифрового I2C давача освітленості, зокрема VEML7700CT, VEML6075. Зміна частоти світлового випромінювання здійснюється в ручну, заміною світлодіода.

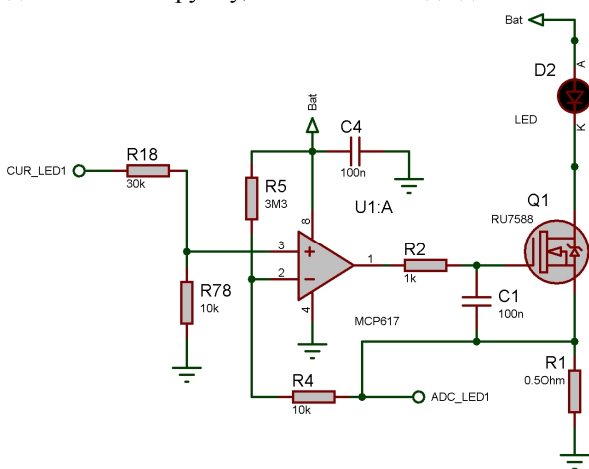


Рис. 4. Електрична схема стабілізатора струму світлодіода.

Температура вимірюється платиновим терморезистором RT100 ввімкненим в мостову схему (рис. 5), яка живиться від прецизійного джерела опорної напруги AD1583. В якості резисторів у плечах моста використано 0,1% SMD резистори з малим ТКО.

Управління нагрівачами забезпечується симісторним регулятором, з комутацією при переході напруги через нуль та опторозв'язкою на оптосимісторі МОС3031. Стабілізація температури зовнішньої пічки здійснюється за допомогою пропорційного (ПД) алгоритму.

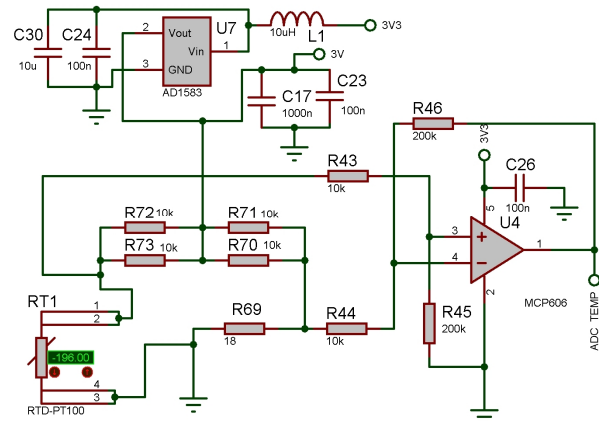


Рис. 5. Електрична мостова схема вимірювання температури.

Функціональні блоки зібрані на окремих друкованих платах які розміщуються в закритих алюмінієвих комірках заземленого корпусу і з'єднуються між собою екранованим проводом з метою мінімізації електромагнітних перешкод. З тією ж метою мережеві трансформатори закриті металевою кришкою, а високовольтну частину винесено в окремий корпус і живлено від акумуляторної батареї напругою в 6 В.

### III. Програмна реалізація процесу вимірювання

Програма написана в середовищі Delphi і забезпечує реєстрацію даних з цифрового вольтметра, ручне та автоматизоване керування процесом вимірювань, попередню обробку та візуалізацію даних.

Цифровий вольтметр передає результати вимірів в реальному часі, по протоколу RS232 (швидкість 2400 біт/с, 7 біт). Дані приймаються і декодуються програмою та відображаються на екрані, а також розраховується і відображається середнє значення по

десяти останніх отриманих вимірах.

Між контролером і комп'ютером реалізовано двосторонній обмін інформацією через USB інтерфейс, керування установкою та запит даних здійснюється шляхом відправлення команд та отримання відповіді після їх виконання.

Крім того, у ручному режимі програма дозволяє управляти окремими функціональними блоками незалежно, що дає можливість проводити налагодження та виконувати нестандартний експеримент з автоматичним чи ручним записом результатів.

В автоматизованому режимі програма дозволяє проводити як одиничні вимірювання електричних параметрів (а після внесення даних про геометричні розміри зразка з автоматичним розрахунком питомої провідності), так і серії вимірювань від часу чи температури з побудовою температурно-часової діаграми запланованих вимірювань (рис. 6). У процесі вимірювань можлива візуалізація на графіках часових або температурних залежностей вибраних параметрів.

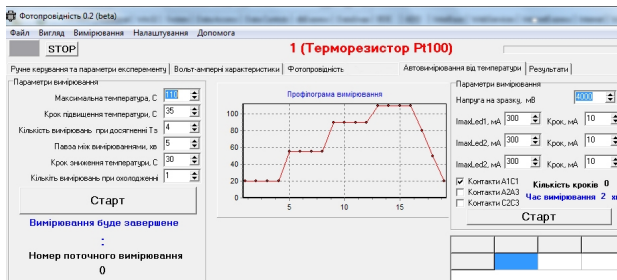


Рис. 6. Загальний вигляд вікна установки автоматизованих вимірювань керуючої програми для фотоелектричних параметрів напівпровідникових плівок.

Результати вимірювання кожного зразка зберігаються в окремому файлі з можливістю подальшого продовження експерименту. Реалізована можливість вибору конкретних даних для експорту в MS Excel з метою їх подальшої обробки. В подальшому планується інтеграція з іншими установками для дослідження параметрів напівпровідників в єдину базу даних.

Для серії зразків різних товщин реалізується можливість автоматичного фільтрування даних та побудови профілів електричних параметрів.

#### IV. Результати тестових вимірювань високоімпедансних зразків

Проведено серію вимірювань тестових резисторів з відомим опором і точністю, результати всіх вимірювань аж до 10 Гом вписалися в паспортну точність для вимірювальних елементів. Для резисторів до 100 кОм похибка складала 1 %, для резисторів 1-100 МОм – 3 %, а номінали 1-10 ГОм – 5 %.

Конфігурація вимірюваних зразків показана на рис. 1, заштрихованими прямокутниками нарисовані срібні контактні площадки, сірим прямокутником

напівпровідникова високоомна плівка отримана термічним випаровуванням у вакуумі. Результати вимірювання вольт-амперної характеристики реальних зразків CdTe приведено на рис. 7. Бачимо, що до напруги 600 В вольт амперна характеристика лінійна і проходить через початок координат, даючи стабільно опір в 300 ГОм, при подальшому збільшенні напругими опір зразка різко зменшується до 150 –120 ГОм, що може бути пов'язано з мікропробоєм в полікристалічному зразку.

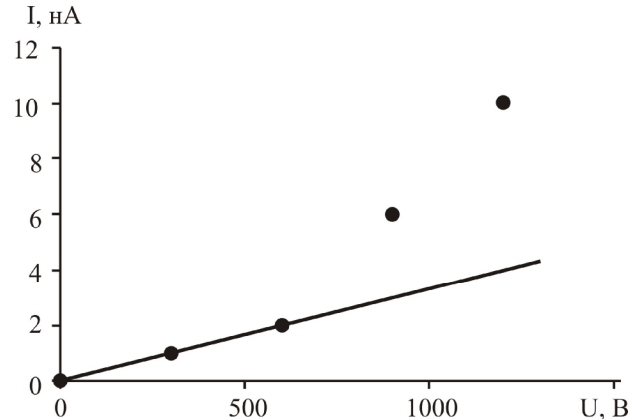


Рис. 7. Вольт амперна характеристика плавки CdTe товщиною 540 нм.

Дослідження фотопровідності проводили при напрузі 600 В, освітлення здійснювали інфрачервоним триватним світлодіодом з довжиною хвилі 940 нм. Залежність питомого опору від приведеної освітленості наведено на рис. 8.

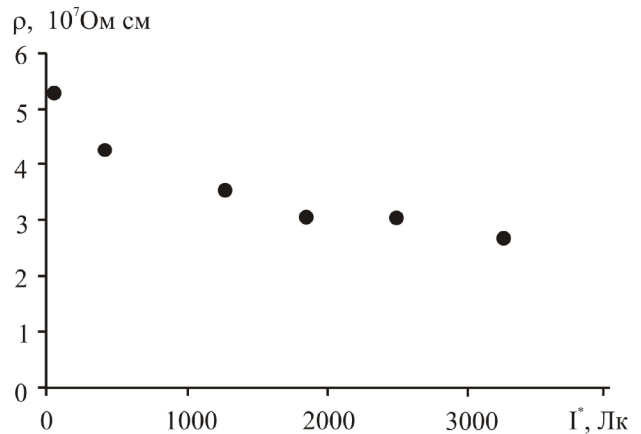


Рис. 8. Залежність питомого опору повіки CdTe товщиною 540 нм від освітленості.

Результати вимірювань питомого опору добре узгоджуються з даними наведеними в літературі для плівок такого ж хімічного складу отриманих аналогічними методами.

Завдяки використанню сучасної елементної бази і мікросхем високого ступеня інтеграції, вдалося реалізувати відносно просту і недорогу схемотехніку і конструкцію установки яка дозволяє використовувати її не тільки для наукових досліджень, а і в навчальному процесі для виконання лабораторних робіт з напівпровідникового

матеріалознавства.

*Робота частково виконана у рамках наукового проекту МОН України (державний реєстраційний номер 0117U002407).*

## Висновки

1. Розроблена електрична схема, та сконструйована діюча установка вимірювання електричних та фотоелектричних параметрів високоімпедансних напівпровідникових плівок.

2. Створена комп'ютерна програма що забезпечує автоматизацію вимірювань, реєстрацією і первинною обробку даних, з можливість побудови графіків часових та температурних залежностей.

**Прокопів В.В.** – професор, кандидат фізико-математичних наук, завідувач кафедри фізики і хімії твердого тіла;

**Дзундза Б.С.** – кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник;

**Мазур Т.М.** – аспірант;

**Юрчишин Л.Д.** – кандидат хімічних наук, редактор журналу.

- [1] Д.М. Фреїк, В.М. Чобанюк, Л.І. Никируй, Фізика і хімія твердого тіла 7(3), 405 (2006).
- [2] Д.М. Фреїк, В.М. Чобанюк, О.С. Криницький, І.В. Горічок, Фізика і хімія твердого тіла 13(3), 744 (2012).
- [3] Т.М. Разыков, К.М. Кучкаров, Б.А. Эргашев, А.Н. Хуббимов, М.К. Хаккулов, Влияние хлоридной обработки на электрофизические свойства пленок CdTe полученных методом ХМПО. Конференция посвященная 80-летию академика М.С.Саидова (Ташкент, 2010). С. 265.
- [4] Е.В. Кучис, Методы исследования эффекта Холла (Советское радио, Москва, 1974).
- [5] Н.Ф. Ковтонюк, Измерение параметров полупроводниковых материалов (Металлургия, Москва, 1970).
- [6] Ю.В. Клевков, С.А. Колосов, А.Ф. Плотников, Физика и техника полупроводников 41(6) 323 (2007).

B.S. Dzundza, V.V. Prokopiv, T.M. Mazur, L.D. Yurchyshyn

## Automatization of Measurements of Photoelectric Parameters of High Impedance Semiconductor Films

*Vasyl Stefanyk Precarpathian National University  
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine, E-mail: [prkvv@i.ua](mailto:prkvv@i.ua)*

A method for measuring the electrical conductivity and photoconductivity of semiconductor films with high electrical resistance is described. An electric circuit is presented and a computer program is developed. That provides automation of measurements, registration and initial processing of data, the possibility of constructing timelines graphs for preliminary analysis of experimental data already in the process of measurement.

**Key words:** electrical parameters, photoconductivity, automation, microcontroller.

## 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](mailto:journal.pcss@gmail.com); [fcss@pu.if.ua](mailto:fcss@pu.if.ua)

Всеукраїнський науковий журнал  
**ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА**

Ukrainian Scientific Journal  
**PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE**

**Том 19, № 4**  
**Volume 19, № 4**

**Відповідальні за випуск:**

фізико-математичні науки:  
доктор фізико-математичних наук, професор **Салій Я.П.**  
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 15.12.2018 р. Формат 60x84/8.  
Гарн. Times New Roman. Умовн. друк. аркушів 8,2  
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 2019 рік!

бланк ф. П-1

**АБОНЕМЕНТ** На газету \_\_\_\_\_  
журнал \_\_\_\_\_

**22938**

(індекс видання)

Фізика і хімія твердого тіла (найменування видання)	Кількість комплектів	<b>1</b>
--	----------------------	----------

**на 2019\_ рік по місяцях**

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
x											

Куди

(поштовий індекс) (адреса)

Кому \_\_\_\_\_

(прізвище, ініціали)

E-mail: \_\_\_\_\_ Конт.тел. \_\_\_\_\_

### ДОСТАВНА КАРТКА -ДОРУЧЕННЯ

ПВ	місце	літер	На газету _____ журнал _____								
(індекс видання)											
(найменування видання)											
Вартість	передплати	грн.	коп	Кількість комплектів	<b>1</b>						
	перееадресування	грн.	коп								
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
x											
поштовий індекс		місто _____									
код вулиці		село _____									
		область _____									
		район _____									
		вулиця _____									
буд.	корп.	кв.									
Прізвище, ініціали _____											
E-mail: _____ Конт.тел. _____											

### **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. В цьому випадку передплатнику видається абонемент з квитанцією про оплату вартості передплати (переадресування).

Передплатник із сплачених ним коштів за передплату доручає розповсюдженню сплатити Видавцю суму в розмірі видавничої вартості передплаченого видання на умовах і в строки, визначені Розповсюдженцем.

---

Підпис передплатника (фізичної особи або керівника юридичної установи, завірений печаткою)