

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

№ 1
2019
Том 20
Vol. 20

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», 2019
Фізико-хімічний інститут, 2019

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

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

E-mail: fcss@pu.if.ua

journal.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

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), **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), **Nykyruy L.** (Cand.Phys.Math.Sci., Ivano-Frankivsk), **Panchuk O.** (Dr.Chem.Sci., Chernivtsi), **Peresh E.** (Dr.Chem.Sci., Uzhgorod), **Protsenko I.** (Dr.Phys.Math.Sci., Sumy), **Romaka V.** (Dr.Techn.Sci., Cand.Phys.-Math.Sci., Lviv), **Saliy Ya.** (Dr.Phys.Math.Sci., Ivano-Frankivsk), **Shtemenko O.** (Dr.Chem.Sci., Dnipropetrovsk), **Shyichuk O.** (Dr.Chem.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

Спектр випромінювання послідовності електронів, що рухаються вздовж гвинтової лінії в середовищі	5
<i>І.А. Константинович, А.В. Константинович</i>	
Механохімічний синтез карбїду кобальту з використанням вуглецевих нанотрубок	13
<i>О.І. Наконечна, М.М. Дашевський, А.М. Курилюк, Н.М. Білявина</i>	
Провідні характеристики тонкоплівкових композиційних матеріалів з мінеральними наповнювачами	18
<i>Н.І. Доманцевич, Б.П. Яцишин</i>	
Геометричне та механо-сорбційне модифікування високодисперсного кремнезему в умовах газового дисперсійного середовища	22
<i>Є.П. Воронін, Л.В. Носач, В.М. Гунько, Б. Хармас</i>	
Структура залізо-нікелевих покриттів, отриманих імпульсним струмом	27
<i>Р.П. Ганич, В.О. Заблудовський, В.В. Артемчук</i>	
Дослідження структурних, кінетичних та енергетичних властивостей напівпровідникового твердого розчину $Zr_{1-x}V_xNiSn$	33
<i>В.А. Ромака, Л.П. Ромака, Ю.В. Стадник, А.М. Горинь, В.Я. Крайовський, І.М. Романів, П.І. Гаранюк</i>	
Термодинамічний аналіз дефектної підсистеми кристалів пліумбум телуриду з домішкою оксигену	40
<i>В.В. Прокопів, І.В. Горічок, Т.О. Семко, Р.О. Дзумедзей, Г.Д. Матейк, О.І. Хиановська</i>	
Застосування модуляційної спектроскопії для визначення ширини забороненої зони твердого розчину $Cd_{1-x}Mn_xTe$	46
<i>В.П. Махній, П.П. Горлей, М.М. Березовський</i>	
Особливості фотопровідність монокристалів $Tl_{1-x}In_xSn_xSe_2$ при низьких температурах	50
<i>О.В. Новосад, С.П. Данильчук, Г.Л. Мирончук, О.В. Замуруєва, Л.В. Піскач, І.В. Кітик, М.В. Пясецький, О.В. Цісар</i>	
Процеси старіння в плівках залізо-ітрієвого гранату, імплантованих іонами бору	56
<i>І.П. Яремій, М.М. Повх, В.О. Коцюбинський, В.Д. Федорів, С.І. Яремій, Р.І. Пашковська</i>	
Структура і морфологія нанокompозитного матеріалу MoS_2 / Карбон	63
<i>В.М. Бойчук, Л.О. Шийко, В.О. Коцюбинський</i>	

Хімічні науки

Потрійні системи Lu-V-{Ge, Sn}	69
<i>Л. Ромака, М. Коник, Ю. Стадник, В.В. Ромака, Р. Серкіз</i>	
Особливості структури та фізико-хімічних властивостей поліортотолуїдину легованого толуенсульфокислотою	77
<i>А.Л. Степура, О.І. Акіментьєва, П.Ю. Демченко</i>	

Технічна науки

Гальванічні комутації для термоелектричних модулів охолодження	83
<i>М.М. Кречун</i>	

Персоналії

Кланічці Володимиру Михайловичу 70	89
Інформація для авторів	91

І.А. Константинович^{1,2}, А.В. Константинович¹

Спектр випромінювання послідовності електронів, що рухаються вздовж гвинтової лінії в середовищі

¹Чернівецький національний університет, вул. Коцюбинського 2, Чернівці, 58012, Україна,
e-mail: dj_kneo@ukr.net; aconst@ukr.net

²Інститут термоелектрики Національної академії наук і Міністерства освіти і науки України,
вул. Науки 1, Чернівці, 58029, Україна

Удосконаленим методом сили самодії Лоренца досліджено інтегральні вирази спектрально-кутового й спектрального розподілів потужності випромінювання послідовності електронів, що рухаються в магнітному полі в прозорому ізотропному середовищі. Особливу увагу приділено дослідженню тонкої структури спектрального розподілу потужності синхротронно-черенковського випромінювання одного, двох, трьох та чотирьох точкових електронів, що рухаються вздовж гвинтової лінії в середовищі. Розробленим методом прямого числового розрахунку функції спектрального розподілу потужності випромінювання встановлено й досліджено ефекти когерентного випромінювання гармонік та осциляції в спектрах синхротронно-черенковського випромінювання послідовності двох, трьох та чотирьох точкових електронів.

Ключові слова: синхротронно-черенковське випромінювання, послідовність електронів, тонка структура спектра, когерентні ефекти, осциляції в спектрі випромінювання.

Стаття постуила до редакції 12.10.2018; прийнята до друку 15.03.2019.

Вступ

Лармор [1-4] уперше встановив, що окрема точкова заряджена частинка, що рухається з прискоренням у вакуумі, завжди випромінює електромагнітні хвилі. Формула Лармора для потужності випромінювання точкових заряджених частинок [3, 4], що отримана для нерелятивістського випадку, була узагальнена Лієнаром [5] та Хевісайдом [6] на релятивістський випадок.

Шотт [7-9] у 1907 році уперше строго в рамках класичної електродинаміки дослідив спектр випромінювання електронів, що рухаються вздовж кола у вакуумі. Шотт здійснив спробу побудувати теорію спектрів атомів, використовуючи отримані в рамках класичної електродинаміки співвідношення. Його спроби пояснити випромінювання атома на основі класичної фізики не мали успіху. Роботи Шотта внаслідок цих причин протягом 40 років залишалися лише в області академічного інтересу й практично були забуті. Через 40 років формула Шотта знайшла застосування при дослідженні спектра випромінювання заряджених частинок, що рухаються в макроскопічних масштабах (синхротронне випромінювання). Основні властивості синхротронного випромінювання заряджених частинок, що рухаються в магнітному

полі у вакуумі, проаналізовані в огляді [10] та монографіях [11-14].

Той факт, що такий тривалий час формула Шотта [10] мала лише академічний інтерес, зумовлений також тим, що Шотт уперше лише в 1933 році [15] встановив умови, за яких розподіли заряджених частинок, що рухаються з прискоренням та здійснюють періодичний рух, не випромінюють електромагнітні хвилі. Інтерес до такого класу розподілів заряджених частинок та їх полів зумовлений також можливістю їх застосування до класичних, стабільних моделей елементарних частинок, атомів, та в інших випадках [16-20].

Спектр випромінювання послідовності невзаємодіючих заряджених частинок, що рухаються вздовж гвинтової лінії у вакуумі, досліджено в працях [21, 22]. Надпотужне короткохвильове когерентне синхротронне випромінювання послідовністю згустків заряджених частинок досліджено в працях [23-25].

Класичну теорію випромінювання заряджених частинок, що рухаються з надсвітловими швидкостями, було накреслено Хевісайдом [26], Кондре [27] та Зоммерфельдом [28-31]. Класичну теорію явища черенковського випромінювання заряду в диспергуючому середовищі вперше сформульовано Франком і Таммом [32] у 1937 році.

Випромінювання зарядів і мультиполів, що рухаються прямолінійно у середовищі, проаналізовано в монографіях [33-36].

Черенковські ефекти, що ґрунтуються на чотирьох фундаментальних взаємодіях, були досліджені й класифіковані у праці [37].

Сучасні результати з черенковського випромінювання поблизу черенковського бар'єру [36, 38-40] та з аномальних черенковських кілець [41, 42] стимулювали нові теоретичні дослідження у цій області [43-44].

Цитович [45] уперше розглянув випадок осциляцій у спектрі випромінювання релятивістської зарядженої частинки, що рухається вздовж кола, в постійному магнітному полі у середовищі за наявності дисперсії. Вище черенковського бар'єру в прозорих середовищах для електронів, що рухаються вздовж гвинтової лінії, встановлено виникнення осциляцій [46-50] та стрибкоподібних змін [51-53] функції спектрального розподілу потужності випромінювання.

Метою даної роботи є отримання удосконаленим методом сили самодії Лоренца основних формул для спектрально-кутового й спектрального розподілів середньої за часом потужності випромінювання послідовності (системи) електронів, що рухаються вздовж довільної заданої траєкторії в прозорому ізотропному середовищі. Для часткового випадку послідовності електронів, що рухаються по гвинтовій лінії в магнітному полі в прозорому ізотропному середовищі, розробленим числовим методом прямого числового розрахунку функції спектрального розподілу потужності випромінювання електронів досліджено тонку структуру спектра випромінювання цієї послідовності. Значну увагу приділено дослідженню осциляцій та когерентному випромінюванню поблизу черенковського бар'єру.

І. Середня за часом потужність випромінювання заряджених частинок, що рухаються в прозорому середовищі

Середню за часом потужність випромінювання \bar{P}^{rad} заряджених частинок, що рухаються в прозорому ізотропному середовищі, можна визначити згідно [46, 47, 54, 55]:

$$\bar{P}^{rad} = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{2T} \int_{-T}^T P^{rad}(t) dt = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{2T} \int_{-T}^T dt \times \int_t \left\{ \left(\frac{\mathbf{r}(\mathbf{r}, t)}{j(\mathbf{r}, t)} \frac{1}{c} \frac{\mathbf{A}^{Dir}(\mathbf{r}, t)}{\mathcal{H}t} - \mathbf{r}(\mathbf{r}, t) \frac{\mathcal{H}\Phi^{Dir}(\mathbf{r}, t)}{\mathcal{H}t} \right) \frac{\mathbf{r}}{dr} \right\}, \quad (1)$$

Тут $\frac{\mathbf{r}}{j(\mathbf{r}, t)}$ – густина струму, $\mathbf{r}(\mathbf{r}, t)$ – густина заряду. Інтегрування ведеться за виділеним об'ємом t . Згідно Діраку [55, 56] потенціали Φ^{Dir} та \mathbf{A}^{Dir} визначаються через напіврізницю запізнюючих та випереджаючих потенціалів.

Запізнюючі та випереджаючі скалярний $\Phi^{ret, adv}(\mathbf{r}, t)$ та векторний $\mathbf{A}^{ret, adv}(\mathbf{r}, t)$ потенціали заряджених частинок, що рухаються в прозорому ізотропному середовищі, враховуючи частотну дисперсію діелектричної $\epsilon(\omega)$ та магнітної $\mu(\omega)$ проникностей, визначаються через [54, 55]

$$\Phi^{ret, adv}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{4p^3} \int_{-\infty}^{\infty} d\mathbf{r}' \int_{-\infty}^{\infty} dt' \int_{-\infty}^{\infty} dk \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \frac{\mathbf{r}(\mathbf{r}', t')}{\epsilon(\omega)} \times \frac{\exp\left\{i\mathbf{k}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') - i\omega(t - t')\right\}}{k^2 - \frac{n^2(\omega)}{c^2}(\omega \pm ia)^2}, \quad (2)$$

$$\mathbf{A}^{ret, adv}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{4p^3} \int_{-\infty}^{\infty} d\mathbf{r}' \int_{-\infty}^{\infty} dt' \int_{-\infty}^{\infty} dk \int_{-\infty}^{\infty} d\omega m(\omega) \frac{\mathbf{j}(\mathbf{r}', t')}{c} \times \frac{\exp\left\{i\mathbf{k}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') - i\omega(t - t')\right\}}{k^2 - \frac{n^2(\omega)}{c^2}(\omega \pm ia)^2}, \quad (3)$$

Тут a – нескінченно мала величина, яка перетворюється в нуль після розрахунку інтегралу, показник заломлення $n(\omega) = \sqrt{\epsilon(\omega)\mu(\omega)}$.

Миттєва потужність випромінювання $P^{rad}(t)$, яка виражена через спектрально-кутовий розподіл потужності випромінювання $W_1(t, \omega, \mathbf{q}, \mathbf{j})$ заряджених частинок, з урахуванням співвідношень (1), (2), (3) набуває вигляду:

$$P^{rad}(t) = \int_0^{\infty} d\omega \int_0^{2p} dj \int_0^p dq W_1(t, \omega, \mathbf{q}, \mathbf{j}), \quad (4)$$

$$W_1(t, \omega, \mathbf{q}, \mathbf{j}) = \frac{1}{4p^2 c^3} \int_{-\infty}^{\infty} d\mathbf{r}' \int_{-\infty}^{\infty} dt' \omega^2 m(\omega) n(\omega) \times \cos\left\{\frac{n(\omega)}{c} \omega \sin q [\cos j (x - x') + \sin j (y - y')]\right\} \times \cos\left[\frac{n(\omega)}{c} \omega \cos q (z - z')\right] \cos \omega(t - t') \times \left[\mathbf{j}(\mathbf{r}, t) \mathbf{j}(\mathbf{r}', t') - \frac{c^2}{n^2(\omega)} \mathbf{r}(\mathbf{r}, t) \mathbf{r}(\mathbf{r}', t') \right], \quad (5)$$

Миттєву потужність випромінювання $P^{rad}(t)$, яка виражена через спектрально-кутовий розподіл потужності випромінювання $W_2(t, \omega, \mathbf{q})$, можна отримати з (4), (5), використовуючи співвідношення для функції Бесселя цілочислового індексу (див. стор. 416 в [57]):

$$\int_0^{2p} dj \cos\left[\frac{n(\omega)}{c} \omega (\sin q \cos j (x - x') + \sin q \sin j (y - y'))\right] = 2p J_0\left(\frac{n(\omega)}{c} \omega \sin q \sqrt{(x - x')^2 + (y - y')^2}\right), \quad (6)$$

де $J_0(x)$ – функція Бесселя нульового індексу.

Тоді знаходимо:

$$P^{rad}(t) = \int_0^{\infty} d\omega \int_0^p \sin q d q W_2(t, \omega, q), \quad (7)$$

$$W_2(t, \omega, q) = \frac{1}{2pc^3} \int_{-\infty}^{\infty} d\mathbf{r} \int_{-\infty}^{\infty} d\mathbf{r}' \int_{-\infty}^{\infty} dt' \omega^2 m(\omega) n(\omega) \times \\ \times J_0\left(\frac{n(\omega)}{c} \omega \sin q \sqrt{(x-x')^2 + (y-y')^2}\right) \times \\ \times \cos\left[\frac{n(\omega)}{c} \omega \cos q (z-z')\right] \cos \omega(t-t') \times \\ \times \left[j(\mathbf{r}, t) j(\mathbf{r}', t') - \frac{c^2}{n^2(\omega)} r(\mathbf{r}, t) r(\mathbf{r}', t') \right], \quad (8)$$

Миттєву потужність випромінювання $P^{rad}(t)$, яка виражена через спектральний розподіл потужності випромінювання $W_3(t, \omega)$, можна отримати з (7), (8) за допомогою співвідношення для функцій Бесселя цілочислового індексу (див. стор. 757 в [57]):

$$\int_0^{\frac{p}{2}} \sin q d q J_0(a \sin q) \cos(b \cos q) = \frac{\sin \sqrt{a^2 + b^2}}{\sqrt{a^2 + b^2}}, \quad (9)$$

$$P^{rad}(t) = \int_0^{\infty} d\omega W_3(t, \omega), \quad (10)$$

$$W_3(t, \omega) = \frac{1}{pc^2} \int_{-\infty}^{\infty} d\mathbf{r} \int_{-\infty}^{\infty} d\mathbf{r}' \int_{-\infty}^{\infty} dt' \omega m(\omega) \frac{\sin\left[\frac{n(\omega)\omega}{c} |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|\right]}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \times \\ \times \cos \omega(t-t') \left\{ j(\mathbf{r}, t) j(\mathbf{r}', t') - \frac{c^2}{n^2(\omega)} r(\mathbf{r}, t) r(\mathbf{r}', t') \right\}. \quad (11)$$

Співвідношення (11) для спектрального розподілу потужності випромінювання $W_3(t, \omega)$, отримано й досліджено Швінгером та іншими [58] методом теорії джерел.

II. Спектральний та спектрально-кутовий розподіли середньої потужності випромінювання послідовності електронів, що рухаються вздовж гвинтової лінії у середовищі

Густина струму $\mathbf{j}(\mathbf{r}, t)$ та густина заряду $r(\mathbf{r}, t)$ N незалежних точкових електронів визначаються співвідношеннями:

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = \sum_{l=1}^N \mathbf{V}_l(t) r_l(\mathbf{r}, t), \quad r(\mathbf{r}, t) = \sum_{l=1}^N r_l(\mathbf{r}, t), \\ r_l(\mathbf{r}, t) = e d(\mathbf{r} - \mathbf{r}_l(t)), \quad (12)$$

де $\mathbf{r}_l(t)$, $\mathbf{V}_l(t)$ – закон руху та швидкість l -ї частинки.

Дослідимо випадок послідовності (системи) N електронів, що рухаються один за одним вздовж гвинтової лінії у прозорому середовищі. Закон руху та швидкість l -го електрона в цьому випадку визначаються співвідношеннями:

$$\mathbf{r}_l(t) = r_0 \cos[\omega_0(t + \Delta t_l)] \mathbf{i} + r_0 \sin[\omega_0(t + \Delta t_l)] \mathbf{j} + V_{\parallel}(t + \Delta t_l) \mathbf{k}, \\ \mathbf{V}_l(t) = \frac{d\mathbf{r}_l(t)}{dt}, \quad (13)$$

Тут $r_0 = V_{\perp} \omega_0^{-1}$, $\omega_0 = ceB^{ext} \tilde{E}^{-1}$, $\tilde{E} = c\sqrt{p^2 + m_0^2 c^2}$, вектор магнітної індукції $\mathbf{B}^{ext} \parallel OZ$, V_{\perp} , V_{\parallel} – компоненти швидкості, \mathbf{p} , \tilde{E} – імпульс та енергія електрона, e і m_0 – його заряд і маса спокою, c – швидкість світла у вакуумі.

Середню потужність випромінювання послідовності N електронів ми отримаємо, підставляючи (12), (13) в (10), (11). Тоді знайдемо [54, 55]:

$$\bar{P}^{rad} = \int_0^{\infty} W(\omega) d\omega, \quad (14)$$

$$W(\omega) = \frac{2e^2}{pc^2} \int_0^{\infty} dx \omega m(\omega) S_N(\omega) \frac{\sin\{n(\omega)\omega c^{-1}h(x)\}}{h(x)} \cos(\omega x) \times \\ \times \left[V_{\perp}^2 \cos(\omega_0 x) + V_{\parallel}^2 - \frac{c^2}{n^2|\omega|} \right], \quad (15)$$

де $h(x) = \sqrt{V_{\parallel}^2 x^2 + 4 \frac{V_{\perp}^2}{\omega_0^2} \sin^2\left(\frac{\omega_0}{2} x\right)}$, $W(\omega)$ – функція

спектрального розподілу середньої потужності випромінювання, $m(\omega)$ – магнітна проникність, $n(\omega)$ – показник заломлення, ω – циклічна частота, c – швидкість світла у вакуумі. Фактор когерентності $S_N(\omega)$ визначається співвідношенням

$$S_N(\omega) = \sum_{l, j=1}^N \cos\{\omega(\Delta t_l - \Delta t_j)\}, \quad (16)$$

де Δt_l – зсув у часі l -го електрона.

Для двох електронів фактор когерентності $S_2(\omega)$ набуває вигляду:

$$S_2(\omega) = 2 + 2 \cos(\omega \Delta t_{12}), \quad (17)$$

де Δt_{12} – зсув у часі між першим і другим електронами.

Для трьох електронів фактор когерентності $S_3(\omega)$ має вигляд

$$S_3(\omega) = 3 + 2 \cos(\omega \Delta t_{12}) + 2 \cos(\omega \Delta t_{23}) + \\ + 2 \cos\{\omega(\Delta t_{12} + \Delta t_{23})\}, \quad (18)$$

де Δt_{23} – зсув у часі між другим і третім електронами.

Для чотирьох електронів фактор когерентності $S_4(\omega)$ набуває вигляду:

$$S_4(\omega) = 4 + 2 \cos(\omega \Delta t_{12}) + 2 \cos(\omega \Delta t_{23}) +$$

$$+ 2 \cos(w\Delta t_{34}) + 2 \cos\{w(\Delta t_{12} + \Delta t_{23})\} + 2 \cos\{w(\Delta t_{23} + \Delta t_{34})\} + 2 \cos\{w(\Delta t_{12} + \Delta t_{23} + \Delta t_{34})\}, \quad (19)$$

Тут Δt_{34} – зсув у часі між третім і четвертим електронами.

Після деяких нескладних перетворень (14) та (15) внесок окремих гармонік у середню потужність випромінювання послідовності N електронів можна подати у вигляді:

$$\bar{P}^{rad} = \frac{e^2}{c^3} \sum_{m=-\infty}^{\infty} \int_0^{\infty} dw m(w) n(w) w^2 S_3(w) \int_0^p \sin q dq \times \\ \times d \left\{ w \left(1 - \frac{n(w)}{c} V_{\parallel} \cos q \right) - m w_0 \right\} \times \\ \times \left\{ V_{\perp}^2 \left[\frac{m^2}{q^2} J_m^2(q) + J_m'^2(q) \right] + \left(V_{\parallel}^2 - \frac{c^2}{n^2(w)} \right) J_m^2(q) \right\}, \quad (20)$$

де $q = \frac{n(w)}{c} w V_{\perp} \sin q$, $J_m(q)$, $J_m'(q)$ – функції Бесселя цілочислового індексу та їхні похідні, відповідно.

Кожна гармоніка являє собою набір частот, що є розв'язками рівняння

$$w \left(1 - \frac{n(w)}{c} V_{\parallel} \cos q \right) - m w_0 = 0, \quad (21)$$

У випадку системи, що складається з одного електрона, $S_1(w) = 1$.

III. Осциляції в спектрі синхротронно-черенковського випромінювання послідовності електронів, що рухаються вздовж гвинтової лінії в середовищі

Функції $W(\omega)$ спектрального розподілу потужності синхротронно-черенковського випромінювання послідовності електронів, що рухаються вздовж гвинтової лінії у прозорому середовищі, розраховані згідно (14)-(15) при $B^{ext} = 1 \text{ Гс}$, $m = 1$, $n = 1,3$, $V_{\perp med} > c/n$, $V_{\perp med} = 0,26 \times 10^{11} \text{ см/с}$, $V_{\parallel med} = 0,15 \times 10^{10} \text{ см/с}$, $r_{0j} = 2984 \text{ см}$, $w_{0j} = 0,8112 \times 10^8 \text{ рад/с}$ ($j=1, 2, \dots, 12$) (рис. 1-9).

Спектральний розподіл потужності електромагнітного (синхротронно-черенковського) випромінювання електрона на низьких гармоніках при $V_{\perp med} > c/n$, $n = 1,3$, $V_{\parallel med} = 0,15 \cdot 10^{10} \text{ см/с}$ (рис. 1-9) має характер дискретних смуг. При подальшому зростанні номера гармонік функція спектрального розподілу потужності синхротронно-черенковського випромінювання електрона набуває періодичного характеру, що зумовлене перекриванням смуг сусідніх гармонік та внеском інших гармонік (рис. 1-

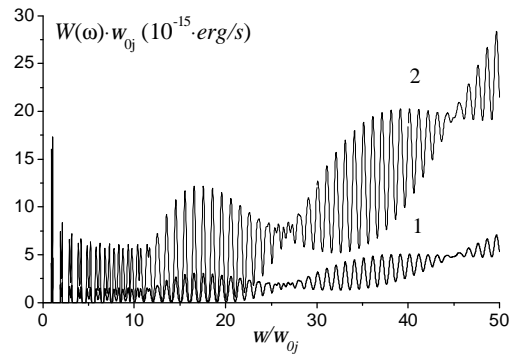


Рис. 1. Спектральний розподіл потужності синхротронно-черенковського випромінювання на низьких гармоніках при $B^{ext} = 1 \text{ Гс}$, $\mu = 1$, $n = 1,3$, $V_{\perp med} = 0,26 \times 10^{11} \text{ см/с}$, $V_{\parallel med} = 0,15 \times 10^{10} \text{ см/с}$. Крива 1 розрахована для випадку одного електрона з $P_{med1}^{int} = 0,11201 \times 10^{-12} \text{ ерг/с}$, а крива 2 – двох електронів при зсуві у часі $\Delta t_{12}^2 = 0,0001 \times p / w_{02}$ з потужністю $P_{med2}^{int} = 3,994 \times P_{med1}^{int} = 0,44738 \times 10^{-12} \text{ ерг/с}$.

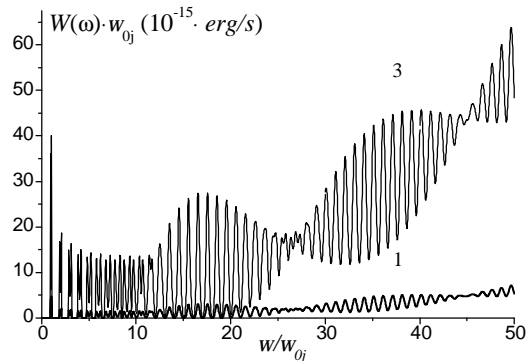


Рис. 2. Спектральний розподіл потужності синхротронно-черенковського випромінювання на низьких гармоніках при $B^{ext} = 1 \text{ Гс}$, $\mu = 1$, $n = 1,3$, $V_{\perp med} = 0,26 \times 10^{11} \text{ см/с}$, $V_{\parallel med} = 0,15 \times 10^{10} \text{ см/с}$. Крива 2 розрахована для випадку трьох електронів при зсувах у часі $\Delta t_{12}^3 = \Delta t_{23}^3 = 0,0001 \times p / w_{03}$ з потужністю $P_{med3}^{int} = 8,987 \times P_{med1}^{int} = 0,10066 \times 10^{-11} \text{ ерг/с}$.

9). Згідно співвідношення (21), розширення дискретних гармонік у смуги зумовлене ефектом Доплера.

Потужність випромінювання на частотах, кратних $w_0 = w_{0j}$ ($j = 1-4$), зменшується практично до нуля на частотах $13w_{06} - 18w_{06}$ (рис. 1-3).

Коли системи електронів рухаються по гвинтовій

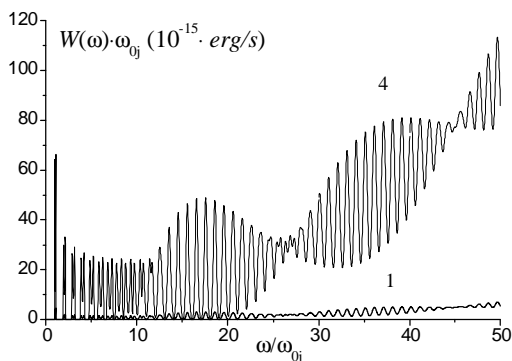


Рис. 3. Спектральний розподіл потужності синхротронно-черенковського випромінювання на низьких гармоніках при $B^{ext} = 1 \text{ Гс}$, $\mu = 1$, $n = 1,3$, $V_{\perp med} = 0,26 \times 10^{11} \text{ см/с}$, $V_{\parallel med} = 0,15 \times 10^{10} \text{ см/с}$. Крива 3 розрахована для випадку чотирьох електронів при зсувах у часі $\Delta t_{12}^4 = \Delta t_{23}^4 = \Delta t_{34}^4 = 0,0001 \times \pi / \omega_{04}$ з потужністю $P_{med4}^{int} = 15,97 \times P_{med1}^{int} = 0,17892 \times 10^{-11} \text{ ерг/с}$.

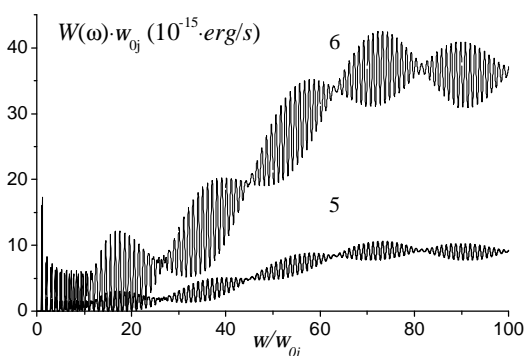


Рис. 4. Спектральний розподіл потужності синхротронно-черенковського випромінювання на низьких та середніх гармоніках при $B^{ext} = 1 \text{ Гс}$, $m = 1$, $n = 1,3$, $V_{\perp med} = 0,26 \times 10^{11} \text{ см/с}$, $V_{\parallel med} = 0,15 \times 10^{10} \text{ см/с}$. Крива 5 розрахована для випадку одного електрона з $P_{med5}^{int} = 0,54275 \times 10^{-12} \text{ ерг/с}$, а крива 6 – двох електронів при зсуві у часі $\Delta t_{12}^6 = 0,0001 \times p / w_{06}$ з потужністю $P_{med6}^{int} = 3,992 \times P_{med5}^{int} = 0,21668 \times 10^{-11} \text{ ерг/с}$.

лінії при $V_{\perp med} > c/n$, в спектрі його випромінювання спостерігаються осциляції функції спектрального розподілу потужності синхротронно-черенковського випромінювання (рис. 4-9). На високих гармоніках при $V_{\perp med} = 0,26 \cdot 10^{11} \text{ см/с}$ перекривання сусідніх гармонік практично не приводить до квазіперіодичних змін функції спектрального розподілу потужності синхротронно-черенковського випромінювання електрона, а спостерігаються тільки осциляції цієї функції (рис. 7-9). Отримані в роботі

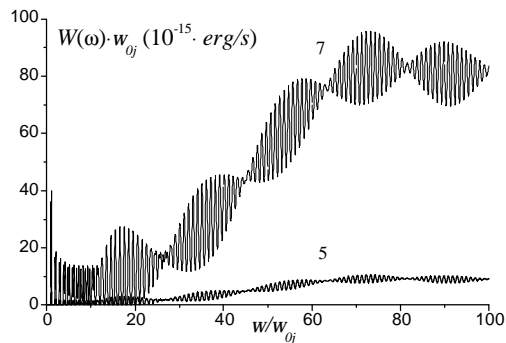


Рис. 5. Спектральний розподіл потужності синхротронно-черенковського випромінювання на низьких та середніх гармоніках при $B^{ext} = 1 \text{ Гс}$, $\mu = 1$, $n = 1,3$, $V_{\perp med} = 0,26 \times 10^{11} \text{ см/с}$, $V_{\parallel med} = 0,15 \times 10^{10} \text{ см/с}$. Крива 7 розрахована для випадку трьох електронів при зсувах у часі $\Delta t_{12}^7 = \Delta t_{23}^7 = 0,0001 \times \pi / \omega_{07}$ з потужністю $P_{med7}^{int} = 8,981 \times P_{med5}^{int} = 0,48744 \times 10^{-11} \text{ ерг/с}$.

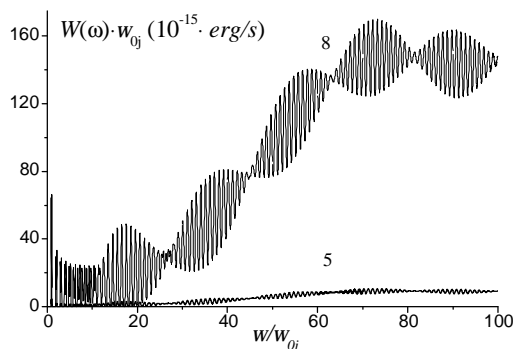


Рис. 6. Спектральний розподіл потужності синхротронно-черенковського випромінювання на низьких та середніх гармоніках при $B^{ext} = 1 \text{ Гс}$, $\mu = 1$, $n = 1,3$, $V_{\perp med} = 0,26 \times 10^{11} \text{ см/с}$, $V_{\parallel med} = 0,15 \times 10^{10} \text{ см/с}$. Крива 8 розрахована для випадку чотирьох електронів при зсувах у часі $\Delta t_{12}^8 = \Delta t_{23}^8 = \Delta t_{34}^8 = 0,0001 \times p / w_{08}$ з потужністю $P_{med8}^{int} = 15,961 \times P_{med5}^{int} = 0,86631 \times 10^{-11} \text{ ерг/с}$.

результати узгоджуються з результатами роботи [50].

Осцилюючий характер функції спектрального розподілу потужності синхротронно-черенковського випромінювання одного, двох, трьох та чотирьох електронів, що рухаються вздовж гвинтової лінії в середовищі при $V_{\perp med} > c/n$, визначається внеском функцій Бесселя [59] (рис. 7-9). Числовий метод прямого інтегрування функції спектрального розподілу потужності випромінювання одного, двох, трьох та чотирьох електронів, що рухаються вздовж гвинтової лінії у середовищі, дозволив визначити тонку структуру спектра випромінювання цих електронів.

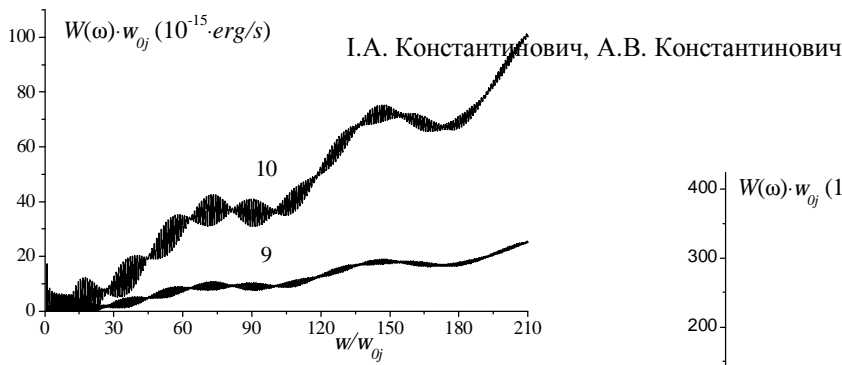


Рис. 7. Осциляції функції спектрального розподілу потужності синхротронно-черенковського випромінювання на низьких, середніх та високих гармоніках при $B^{ext} = 1 \text{ Гс}$, $\mu = 1$, $n = 1,3$, $V_{\perp med} = 0,26 \times 10^{11} \text{ см/с}$, $V_{\parallel med} = 0,15 \times 10^{10} \text{ см/с}$. Крива 9 розрахована для випадку одного електрона з $P_{med9}^{int} = 0,23923 \times 10^{-11} \text{ ерг/с}$, а крива 10 – двох електронів при зсуві у часі $\Delta t_{12}^{10} = 0,0001 \times p / w_{10}$ з потужністю $P_{med10}^{int} = 3,991 \times P_{med9}^{int} = 0,95484 \times 10^{-11} \text{ ерг/с}$.

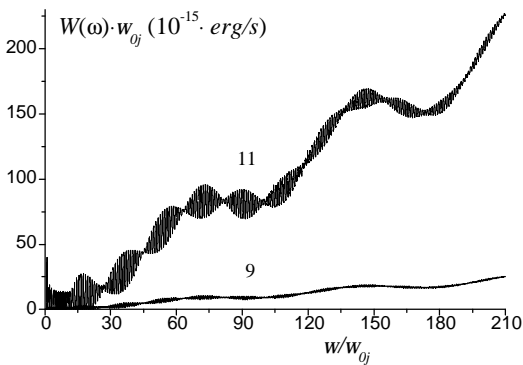


Рис. 8. Осциляції функції спектрального розподілу потужності синхротронно-черенковського випромінювання на низьких, середніх та високих гармоніках при $B^{ext} = 1 \text{ Гс}$, $m = 1$, $n = 1,3$, $V_{\perp med} = 0,26 \times 10^{11} \text{ см/с}$, $V_{\parallel med} = 0,15 \times 10^{10} \text{ см/с}$. Крива 11 розрахована для випадку трьох електронів при зсувах у часі $\Delta t_{12}^{11} = \Delta t_{23}^{11} = 0,0001 \times p / w_{011}$ з потужністю $P_{med11}^{int} = 8,974 \times P_{med9}^{int} = 0,21468 \times 10^{-10} \text{ ерг/с}$.

Синхротронно-черенковське випромінювання одного, двох, трьох і чотирьох електронів являє собою єдиний процес і набуває більш немонотонного характеру при збільшенні величини поперечної складової швидкості електрона.

Висновки

1. Для малої поздовжньої компоненти швидкості, на низьких гармоніках, смуги випромінювання електронів, що рухаються вздовж гвинтової лінії в середовищі, мають дискретний характер.

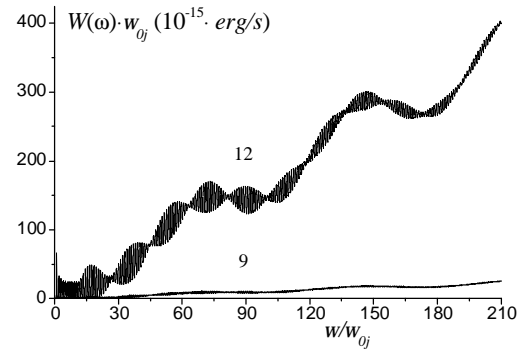


Рис. 9. Осциляції функції спектрального розподілу потужності синхротронно-черенковського випромінювання на низьких, середніх та високих гармоніках при $B^{ext} = 1 \text{ Гс}$, $\mu = 1$, $n = 1,3$, $V_{\perp med} = 0,26 \times 10^{11} \text{ см/с}$, $V_{\parallel med} = 0,15 \times 10^{10} \text{ см/с}$. Крива 12 розрахована для чотирьох електронів при зсувах у часі $\Delta t_{12}^{12} = \Delta t_{23}^{12} = \Delta t_{34}^{12} = 0,0001 \times p / w_{012}$ з потужністю $P_{med12}^{int} = 15,934 \times P_{med9}^{int} = 0,38119 \times 10^{-10} \text{ ерг/с}$.

2. Вплив ефекту Доплера визначає межі смуг окремих гармонік у спектрах синхротронно-черенковського випромінювання одного, двох, трьох і чотирьох електронів, що рухаються вздовж гвинтової лінії у середовищі.
3. При малому зсуві у часі, у випадку коли виконуються умови когерентного випромінювання, тобто коли довжина хвилі випромінювання більша за розміри послідовності N електронів, послідовність електронів, що рухаються вздовж гвинтової лінії, випромінює як заряджена частинка з зарядом Ne і масою спокою Nm_0 , тобто в N^2 разів більше, ніж один електрон.
4. Осцилюючий характер функції спектрального розподілу потужності синхротронно-черенковського випромінювання одного, двох, трьох та чотирьох електронів, що рухаються вздовж гвинтової лінії в середовищі при $V_{\perp med} > c/n$, визначається внеском функцій Бесселя.
5. Підтверджено, що синхротронно-черенковське випромінювання одного, двох, трьох і чотирьох електронів являє собою єдиний процес. Вплив ефекту Доплера на особливості спектрального розподілу потужності випромінювання електрона стає істотним поблизу черенковського бар'єру.

Константинович І.А. – кандидат фізико-математичних наук, доцент;
Константинович А.В. – доктор фізико-математичних наук, доцент.

- [1] J. Larmor, *Philosophical Transactions of the Royal Society* 190, 205 (1897).
- [2] J. Larmor, *Philos. Mag.* 44, 503 (1897).
- [3] J. Larmor, *Aether and Matter* (Cambridge, University Press, 1900),
- [4] Дж. Джексон, *Классическая электродинамика* (Мир, Москва, 1965).
- [5] A.M. Liénard, *L'Eclairage électrique* 16, 5 (1898).
- [6] O. Heaviside, *Nature* 67, 6 (1902).
- [7] G.A. Schott, *Annalen der Physik* 24(14), 635 (1907).
- [8] G.A. Schott, *Philos. Mag.* 13, 189 (1907).
- [9] G.A. Schott, *Electromagnetic Radiation and the Mechanical Reactions arising from It* (Cambridge: University Press, 1912),
- [10] И.М. Тернов, *УФН* 165(4), 429 (1995). (doi.org/10.3367/UFN.0165.199504c.0429).
- [11] А.А. Соколов, И.М. Тернов, *Релятивистский электрон* (Наука, Москва, 1974).
- [12] V.A. Bordovitsyn, I.M. Ternov, *Synchrotron Radiation Theory and Its Development in Memory of I.M. Ternov*, (Singapore: Word Scientific, 1999).
- [13] H. Wiedemann, *Synchrotron radiation* (Berlin and Heidelberg: Springer-Verlag, 2003).
- [14] A. Hofmann, *The Physics of Synchrotron Radiation* (Cambridge: University Press, 2007).
- [15] G.A. Schott, *Phil. Mag.* 15(7), 752 (1933).
- [16] D. Bohm, M. Weinstein, *Phys. Rev.*, 74, 1789 (1948).
- [17] G.H. Goedecke, *Phys. Rev. B*, 135 (1), 281 (1964).
- [18] P. Pearle, "Classical Electron Models", in *Electromagnetism: Paths to Research*, ed. D. Teplitz (Plenum Press, New York, 1982).
- [19] H.A. Haus, *American Journal of Physics* 54(12), 1126 (1986).
- [20] R.L. Mills, *The Grand Unified Theory of Classical Quantum Mechanics. V.1, V.2, V.3* (BlackLight Pover, 2010).
- [21] A.V. Konstantinovich, I.A. Konstantinovich, *Romanian Reports in Physics* 58(2), 101 (2006).
- [22] A.V. Konstantinovich, I.A. Konstantinovich, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials* 8 (6), 2143 (2006).
- [23] Y. Pinhasi, A. Gover, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A*. 358(1-3), 86 (1995). (doi.org/10.1016/0168-9002(94)01417-5).
- [24] J. Neumann, R. Fiorito, H. Freund et al, *Proceedings of the FEL Conference* (Trieste, Italy, 2004). P.86.
- [25] V.A. Bordovitsyn, V.G. Bulenok, T.O. Pozdeeva, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 227(1), 143 (2005). (doi.org/10.1016/j.nimb.2004.05.012).
- [26] O. Heaviside, *Phil. Mag.* 27(5-th series), 324 (1889).
- [27] Th. Des Condres, *Arch. Néer* 5, 652 (1900).
- [28] A. Sommerfeld, *Nachr. Königl. Ges. Wiss. Göttingen* 99 (1904).
- [29] A. Sommerfeld, *Nachr. Königl. Ges. Wiss. Göttingen*, 363 (1904).
- [30] A. Sommerfeld, *Nachr. Königl. Ges. Wiss. Göttingen*, 201 (1905)
- [31] A. Sommerfeld, *Kon. Ned. Akad. Wet. Amsterdam* 7, 346 (1905).
- [32] И.Е. Тамм, И.М. Франк, *Доклады АН СССР* 14(3), 107 (1937)
- [33] Дж. Джелли, *Черенковское излучение* (Москва: ИЛ, 1960).
- [34] В.П. Зрелов, *Излучение Вавилова-Черенкова* (Атомиздат, Москва, 1968).
- [35] И.М. Франк, *Излучение Вавилова-Черенкова. Вопросы теории* (Наука, Москва, 1988).
- [36] G.N. Afanasiev, *Vavilov-Cherenkov and Synchrotron Radiation: Foundations and Applications* (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht-Boston-London, 2004).
- [37] D.B. Ion, W. Stocker, *Phys. Rev. C*, 52(6), 3332 (1995). (doi.org/10.1103/PhysRevC.52.3332).
- [38] V.G. Kartavenko, G.N. Afanasiev, W. Greiner, *Physica B: Condensed Matter*. 271(1-4), 192 (1999).
- [39] T.E. Stevens, J.K. Wahlstrand, R. Kuhl, R. Cherenkov, *Science* 291(5504), 627 (2001).(DOI: 10.1126/science.291.5504.627).
- [40] M. Čiljak, J. Ruzicka, A.S. Vodopianov, et al., *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A*, 498(1-3), 126 (2003).(doi.org/10.1016/S0168-9002(02)01920-4).
- [41] A.S. Vodopianov, V.P. Zrelov, A.A. Tyapkin, *Particles and Nuclei, Letters* 2(99), 35 (2000).
- [42] A.S. Vodopianov, Y.I. Ivanshin, V.I. Lobanov et al., *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*, 20 (1), 266 (2003).
- [43] D.B. Ion, E.K. Sarkisyan, *Rom. J. Phys.*, 49 (1-2), 25 (2004).
- [44] D.B. Ion, E.K. Sarkisyan, *Rom. J. Phys.*, 49(7-8), 671 (2004).
- [45] В.Н. Цытович, *Вестник Московского ун-та. Физика* (11), 27 (1951).
- [46] A.V. Konstantinovich, I.A. Konstantinovich, *Astroparticles Physics* 30 (3), 142 (2008). (doi.org/10.1016/j.astropartphys.2008.07.006).
- [47] A.V. Konstantinovich, I.A. Konstantinovich, *Problems of Atomic Science and Technology. Series: Nuclear Physics Investigations*, (5), 67 (2011).
- [48] A.V. Konstantinovich, I.A. Konstantinovich, *Rom. J. Phys.* 56(1-2), 4552 (2011).

- [49] А.В. Константинович, Спектри випромінювання релятивістських та нерелятивістських електронів та їх послідовності у вакуумі й прозорому середовищі, Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук, Чернівецький національний університет, 330 с. (2012).
- [50] A.V. Konstantinovich, I.A. Konstantinovich, Rom. Rep. Phys. 66(2), 307 (2014).
- [51] A.V. Konstantinovich, S.V. Melnychuk, I.A. Konstantinovich, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials 5(5), 1423 (2003).
- [52] А.В. Константинович, И.А. Константинович, Вісник Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна. Серія «Радіофізика та електроніка», 983(19), 38 (2011).
- [53] A.V. Konstantinovich, I.A. Konstantinovich, Rom. J. Phys. 57(9-10), 1356 (2012).
- [54] А.В. Константинович, С.В. Мельничук, І.М. Раренко, І.А. Константинович, В.П. Жаркой, Журнал фізичних досліджень 4(1), 48 (2000).
- [55] А.В. Константинович, І.А. Константинович, Фізика і хімія твердого тіла 8(2), 240 (2007).
- [56] P.A.M. Dirac, Proc. Roy. Soc. A, 167(1), 148 (1938).
- [57] И.С. Градштейн, И.М. Рыжик, Таблицы интегралов, сумм, рядов и произведений (Наука, Москва, 1971).
- [58] J. Schwinger, Tsai Wu-yang, T. Erber, Ann. of Phys. 96(2), 303 (1976); 281(1-2), 1019 (2000).
- [59] Е. Янке, Ф. Эмде, Ф. Леш, Специальные функции (Наука, Москва, 1964).

I.A. Konstantinovich^{1,2}, A.V. Konstantinovich¹

Radiation Spectrum of Sequence of Electrons Moving in Spiral in Medium

¹*Chernivtsi National University, Kotsybynsky Str., 2, Chernivtsi, 58012, Ukraine,*

e-mail: dj_kneo@ukr.net; aconst@ukr.net

²*Institute of Thermoelectricity NAS and MES of Ukraine, Nauky Str., 1, Chernivtsi, 58029, Ukraine*

Integral expressions for spectral-angular and spectral distributions of the radiation power for the sequence of electrons moving in magnetic fields in isotropic transparent medium are investigated using the improved Lorentz's self-interaction method. Special attention is given to the research of the fine structure of the spectral distribution of the synchrotron-Cherenkov radiation of one, two, three and four point electrons moving along the spiral in medium. Using the direct numerical method for calculation the function of spectral distributions of the radiation power are established and investigated the effects of coherent radiation of harmonics and oscillations in spectrum of the synchrotron-Cherenkov radiation of two, three and four point electrons.

Key words: synchrotron-Cherenkov radiation, sequence of electrons, fine structure of spectrum, effects of coherence, oscillations in radiation spectrum.

О.І. Наконечна, М.М. Дашевський, А.М. Курилюк, Н.М. Білявіна

Механохімічний синтез карбіду кобальту з використанням вуглецевих нанотрубок

Науково-дослідна лабораторія «Фізика металів та кераміки» Київського національного університету імені Тараса Шевченка, вул. Володимирська, 64/13, м. Київ, Україна, 01601, lesnak4@gmail.com

Метастабільний нанорозмірний карбід Co_3C зі структурою типу Fe_3C вперше синтезовано механохімічним сплавленням в високоенергетичному планетарному млині шихти, що містить порошки кобальту та багат шарових вуглецевих нанотрубок. Докладно досліджено кристалічну структуру цього карбіду і показано, що механохімічна обробка веде до її суттєвої внутрішньої деформації, яка проявляється як в збільшенні ступеню деформації октаедру CoO_6 , так і в скороченні деяких Co-Co міжатомних відстаней. Показано ефективність застосування вуглецевих нанотрубок замість графіту при механохімічному синтезі карбіду Co_3C .

Ключові слова: багат шарова вуглецева нанотрубка, кобальт, рентгенівська дифракція, механохімічний синтез

Стаття постуила до редакції 11.02.2019; прийнята до друку 15.03.2019.

Вступ

В наш час наноматеріали знаходять все більше застосування для модифікації структури металів і сплавів з метою одержання їх більш високих фізико-механічних характеристик, що дозволить знизити вагу виробів з них при збереженні необхідного комплексу властивостей. Зокрема, значна увага приділяється застосуванню ультрадисперсних порошків хімічних сполук (карбіди, нітриди, карбонітриди тощо) при одержанні нових матеріалів та сплавів, а також вуглецевих нанотрубок. Особливе місце серед таких сполук належить карбіду кобальту, який широко використовується в різноманітних галузях промисловості, сільському господарстві та медицині. Карбід кобальту застосовують в якості легуючої добавки в тугоплавких жароміцних сплавах для авіаційної техніки, електротехнічної та атомної промисловості, в ракетобудуванні.

Метастабільні карбіди Co_3C (структура типу Fe_3C) та Co_2C (CaCl_2) вперше були синтезовані авторами роботи [1] в тонких плівках, які утворюються на нагрітій до 550°C підкладці при випаровуванні кобальту в атмосфері газової суміші $\text{CO} + \text{H}_2$. Надалі ці карбіди отримували в основному шляхом карбідизації кобальту, яка має місце або при осадженні тонких плівок, або при прямому синтезі Фішера-Тропша в $\text{CO} + \text{H}_2$ газовому середовищі

[2-6].

Авторам роботи [7] вдалося синтезувати сполуку Co_3C обробкою в планетарному кульовому млині шихти, що містить суміш порошків кобальту та графіту. Відомо, що метод механохімічного синтезу, який здійснюється при кімнатній температурі, є одним з ефективних способів отримання матеріалу в нанорозмірному стані.

Метою даної роботи є синтез карбіду Co_3C в високоенергетичному планетарному кульовому млині з шихти кобальту та багат шарових вуглецевих нанотрубок (ВНТ).

I. Методика експериментального дослідження

З порошків кобальту (99,8 ваг. %, розмір часток < 80 мкм) та багат шарових вуглецевих нанотрубок було підготовлено шихту складу 75 ат. % Co та 25 ат. % ВНТ. Використані вуглецеві нанотрубки синтезовані методом каталітичного хімічного осадження парів та мали такі параметри: середній діаметр (10 - 20) нм, площа питомої поверхні (200 - 400) $\text{m}^2/\text{г}$, а їх поруватість 20 - 40 $\text{г}/\text{дм}^3$ [8].

Підготовлену порошкову суміш поміщали в стакани зі сталі і при кімнатній температурі піддавали обробці в високоенергетичному кульовому

млині у атмосфері аргону [9]. В процесі розмелювання використовували масове відношення кульок до порошку 20:1. Процес механохімічної обробки був циклічним, на кожні 15 хв розмелювання припадало 30 хв охолодження. При цьому, швидкість обертання стаканів сягала 1480 об/хв, прискорення становило близько 50g, а тиск на частинку речовини досягав 5 ГПа.

Дослідження фазових перетворень, що відбуваються під час механохімічної обробки вихідної суміші у кульовому млині, було проведено методом рентгенівської дифракції на автоматичному дифрактометрі ДРОН-4 (випромінювання $\text{CoK}\alpha$) в дискретному режимі: інтервал зйомки $2\theta^\circ = (30 - 130)^\circ$, крок сканування $0,05^\circ$, експозиція в точці 3 с. Для аналізу та інтерпретації отриманих рентгенівських даних було застосовано оригінальний програмний комплекс (підробці на електронному ресурсі www.x-ray.univ.kiev.ua), який включає в себе повний набір стандартних процедур Рітвельда.

II. Результати експериментального дослідження

Згідно результатів рентгенівського фазового аналізу проба, яка була відібрана після 60 хв витримки вихідної шихти у кульовому млині, містить виключно відбиття гексагонального кобальту з періодами ґратки $a = 0,2508(5)$ нм та $c = 0,4076(4)$ нм, які є дещо більшими за ті, що притаманні періодам ґратки вихідного порошку кобальту: $a = 0,2507(2)$ нм та $c = 0,40694(4)$ нм. Дифрактограми тестових зразків, які були відібрані після 120 хв обробки

вихідної шихти, окрім відбиттів гексагонального кобальту вже містять відбиття, що притаманні фазі Co_3C . Вміст цього карбиду в зразках поступово збільшується, і вже після 180 хв витримки шихти в кульовому млині карбід Co_3C стає основною фазовою складовою тестових зразків. Так, на Рис. 1 зображено проіндексовану в ґратці Co_3C дифрактограму проби, відібраної після 220 хв обробки шихти, яка додатково містить лише невелику кількість сильно текстурованого в напрямку (002) гексагонального кобальту (на рис. 1 відбиття цієї додаткової фази помічені маркером "x").

Слід зазначити також, що всі відбиття, що присутні на отриманих дифрактограмах тестових зразків, сильно уширені (рис. 1). За величиною цього уширення з використанням графічного методу Вільямсона-Холла було оцінено середній розмір кристалітів. В результаті чого встановлено, що карбід Co_3C в кінцевих продуктах механохімічного синтезу шихти Со-ВНТ є нанорозмірною фазою, величина зерна якої складає біля 15 нм.

Уточнення кристалічної структури карбиду Co_3C , яке враховує уточнення координатних, теплових параметрів структури та коефіцієнтів заповнення атомами відповідних правильних систем точок, проведено в рамках структурного типу Fe_3C . За вихідні координатні параметри атомів при цьому брали значення, наведені для карбиду Co_3C в роботі [1]. При цьому, зважаючи на те, що уточнення кристалічної структури карбиду Co_3C проведено нами для зразка, що містить незначну кількість вихідного

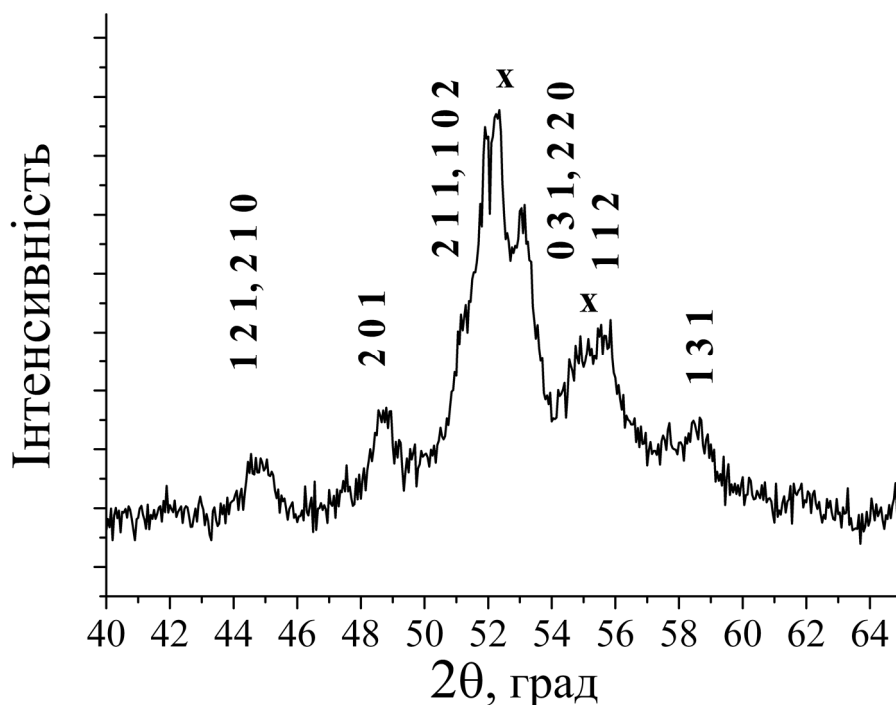


Рис. 1. Дифрактограма продукту синтезу шихти Со-ВНТ після 220 хв її обробки в кульовому млині (маркером "x" відмічено відбиття текстурованої фази hcp-Co).

Таблиця 1

Кристалографічні дані для карбіду Co_3C , синтезованого після 220 хв обробки шихти Co-BHT в планетарному кульовому млині (просторова група $Pnma$, No= 62)

Атом	Позиція	Суміш Co-BHT оброблена в млині 220 хв ¹⁾				Літературні дані [1]				
		Заповнення	x	y	z	Заповнення	x	y	z	
Co(1)	8d	1,00(1)	0,183(4)	0,097(2)	0,142(3)	1,00(1)	0,183	0,069	0,166	
Co(2)	4c	1,00(1)	0,005(4)	0,25	0,653(9)	1,00(1)	0,039	0,25	0,658	
C	4c	1,00(1)	0,376	0,25	0,443	1,00(1)	0,376	0,25	0,443	
Періоди ґратки, a, b, c, nm		0,4982(3), 0,6715(6), 0,4457(7)				0,5033, 0,6731, 0,4483				
Температурна поправка, nm ²		$B = 3,82(2) \cdot 10^{-2}$								
Фактор недостовірності		$R_I = 0,065$								
Міжатомні відстані і ступені деформації октаедра CCo_6										
	Атоми	Відстані (nm)	Деформація (%) CCo_6			Атоми	Відстані (nm)	Деформація (%) CCo_6		
	C -2 Co(1)	0,1881(8)	3,67			C -1 Co(2)	0,1952	1,55		
	-1 Co(2)	0,1916(9)				-1 Co(2)	0,1970			
	2 Co(1)	0,1946(8)				-2 Co(1)	0,1992			
	-1 Co(2)	0,2073				-2 Co(1)	0,2029			

¹⁾ Розрахунок зроблено для двофазної суміші, що містить Co_3C з добавкою hcp-Co (Рис. 1).

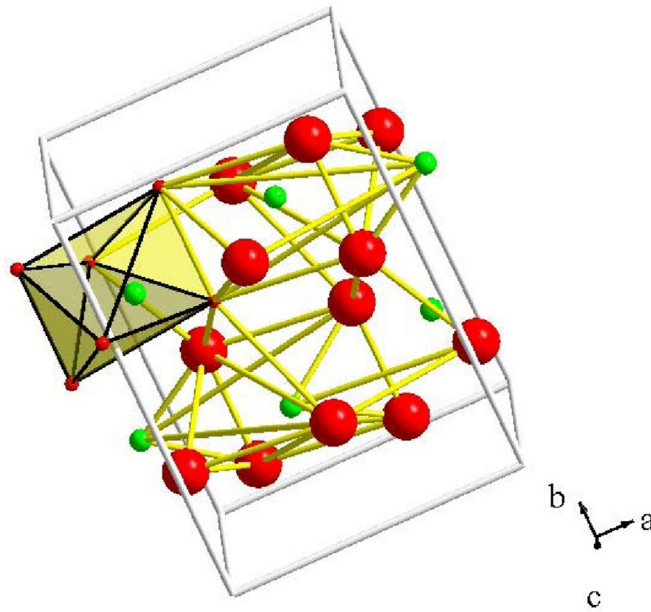


Рис. 2. Кристалічна структура синтезованого карбіду Co_3C та деформований октаедр SSo_6 (червоні кружки – атоми кобальту, зелені кружки – атоми вуглецю).

кобальту, а також те, що відбиття цієї фази значно уширені, координати атомів вуглецю приймали за даними роботи [1], а варіювали лише положення атомів металу.

В результаті проведених розрахунків отримано, що в карбіді Co_3C , синтезованому методом механохімічного сплавлення шихти Со-ВНТ, атоми кобальту суттєво зсунені з положень, притаманних карбіді Co_3C , отриманому іншим методом (таблиця 1). Звертає на себе увагу також і той факт, що його кристалічна ґратка майже на 2 % компактніша, а саме, $a = 0,4982(3)$ нм, $b = 0,6715(6)$ нм, $c = 0,4457(7)$ нм, $V = 0,1491(2)$ нм³ для карбіду Co_3C , синтезованому в даній роботі; $a = 0,5033$ нм, $b = 0,6731$ нм, $c = 0,4483$ нм, $V = 0,1519$ нм³ для карбіду Co_3C , синтезованому в роботі [1]. Слід зазначити, що автори роботи [7] не проводили уточнення періодів кристалічної ґратки карбіду Co_3C , синтезованого ними методом механохімічного синтезу шихти Со-графіт, а при ідентифікації цієї фази лише посилалися на PDF дані (картка PDF 26-0450, $a = 0,4993$ нм, $b = 0,6707$ нм, $c = 0,4444$ нм, $V = 0,1488$ нм³). Й саме ці періоди кристалічної ґратки близькі до тих, що отримані нами для фази Co_3C , синтезованої з шихти Со-ВНТ.

Відомо, що атоми вуглецю в сполуках типу Fe_3C мають октаедричне оточення з атомів металу (рис. 2). Наявність літературних [1] і отриманих нами даних щодо розташування атомів в кристалічних структурах карбіду Co_3C (Таблиця 1) дають змогу визначити ступінь деформації октаедрів SSo_6 в залежності від способу синтезу цього карбіду. Розрахунки ступеню деформації октаедру (в %) виконані за формулою:

$$S, \% = \frac{100}{a} \left[\frac{\sum (a_i - d)^2}{5} \right]^{\frac{1}{2}},$$

де d_i – довжини зв'язків атомів С-Со в октаедрі, d – їх середнє значення (ці дані наведені в Таблиці 1).

В результаті проведених розрахунків показано,

що кристалічній структурі карбіду Co_3C , синтезованого методом механохімічної обробки шихти Со-ВНТ, притаманна суттєва внутрішня деформація. Так, якщо ступінь деформації октаедру SSo_6 в карбіді Co_3C , який утворюється в осаджених тонких плівках [1], складає 1,55 %, то в цій сполуці, отриманій в даній роботі, ступінь деформації вдвічі більша (3,67 %). На жаль, відсутність в роботі [7] даних про розташування атомів в кристалічній структурі карбіду Co_3C , отриманого механохімічною обробкою шихти Со-графіт, не дають змогу зробити висновок щодо впливу способу синтезу цього карбіду на його структуру.

В цілому, співставлення умов механохімічного синтезу карбіду Co_3C показує, що використання в якості вихідної суміші Со-ВНТ є ефективнішим. Так, якщо при обробці шихти Со-графіт карбід Co_3C утворюється після 8 год (480 хв) обробки в кульовому млині [7], то використання вуглецевих нанотрубок в якості компоненти шихти зменшує цей час до 2 год (120 хв).

Виявлені особливості кристалічної структури нанорозмірного карбіду Co_3C , синтезованого в даній роботі з суміші Со-ВНТ, можуть вплинути на його магнітні властивості. Так, раніше [7, 10] дослідженням порошкових сумішей фаз $\text{Co}_3\text{C} + \text{Co}_2\text{C}$ було показано, що значення коерцитивної сили при кімнатній температурі для них складає 100–270 кА/м і залежить як від фазового складу, так і від дисперсності матеріалу. Якщо б варіюванням умов синтезу вдалось в консолідованому матеріалі досягнути стабільне значення коерцитивної сили на рівні 240 кА/м та вище, то отриманий механохімічним способом карбід Co_3C міг би бути потенційним кандидатом в якості матеріалу для постійного магніту із характеристиками, які співвідносяться із характеристиками алніко та твердих феритів. Тому подальшу роботу планується проводити в напрямку дослідження магнітних

властивостей цього матеріалу.

Висновки

Методом механохімічної обробки в високоенергетичному планетарному кульовому млині суміші, що містить порошки кобальту та багат шарових вуглецевих нанотрубок (75 ат. % Co та 25 ат. % ВНТ), синтезовано нанорозмірний метастабільний карбід Co_3C . Перетворення компонентів шихти здійснювалося за реакцією $\text{hcp-Co} + \text{C} \rightarrow \text{Co}_3\text{C}$ (час протікання реакції 120 – 220 хв). Методом рентгенівської дифракції досліджено кристалічну структуру карбіду Co_3C : структура типу Fe_3C , $a = 0,4982(3)$ нм, $b = 0,6715(6)$ нм, $c = 0,4457(7)$ нм, просторова група $Pnma$, 8 Co(1) в 8(d) 0,183(4), 0,097(2), 0,142(3); 4 Co(2) в 4(c) 0,005(4), 0,25, 0,653(9); 4 C в 4(c) 0,376, 0,25, 0,443. Фактор розбіжності $R_B = 0,065$ для 48 присутніх на

дифрактограмі відбиттів. Показано, що кристалічна структура карбіду кобальту Co_3C , синтезованого механохімічною обробкою шихти Co-ВНТ, значно внутрішньо деформована (ступінь деформації октаедру CCo_6 складає 3,67 %) та містить скорочені міжатомні відстані Co-C (до 0,188 нм). Показано також, що використання при механохімічному синтезі вуглецевих нанотрубок в якості компоненту шихти замість графіту суттєво скорочує час отримання карбіду Co_3C .

Наконежна О.І. - кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник, докторант фізичного факультету;

Дашевський М.М. – провідний інженер;

Курілюк А.М. - кандидат фізико-математичних наук, провідний інженер, науковий співробітник

Білявіна Н.М. - кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник.

- [1] S. Nagakura, Journal of the Physical Society of Japan 16 (6), 1213 (1961). (doi: 10.1143/JPSJ.16.1213).
- [2] B.X. Liu, J. Wang, Z.Z. Fang, Journal of Applied Physics 69 (10), 7342 (1991). (doi: 10.1063/1.347590).
- [3] M. Zamanpour, S.P. Bennett, L. Majidi, Y. Chen, V.G. Harris, Journal of Alloys and Compounds 625, 138 (2015) (doi: 10.1016/j.jallcom.2014.11.083).
- [4] Z. Chen, L. Liu, Q. Chen, Materials Letters 164, 554 (2016). (doi: 10.1016/j.matlet.2015.11.063).
- [5] L. Zhong, F. Yu, Y. An, et al. Nature 538 (84-87), 7623 (2016). (doi: 10.1038/nature19786).
- [6] J.C. Mohandas, M.K. Gnanamani, G. Jacobs, et. al., ACS Catalysis, 1 (11), 1581 (2011). (doi: 10.1021/cs200236q).
- [7] Yu.I. Sementsov, N.A. Gavrilyuk, G.P. Prikhod'ko, et.al., NATO Security through Science Series A: Chemistry and Biology, 757 (2007).
- [8] O. Boshko, O. Nakonechna, N. Belyavina, M. Dashevskiy, S. Revo, Adv. Powder Technol., 28(3), 964 (2017). (doi: 10.1016/j.apt.2016.12.026).
- [9] Z. Turgut, M.S. Lucas, S. Leontsev, S.L. Semiatin, J. Horwath, Journal of Alloys and Compounds 676, 187 (2016). (doi: 10.1016/j.jallcom.2016.03.095).
- [10] V.G. Harris, Y. Chen, A. Yang, et.al., Journal of Physics D: Applied Physics, 43(16), 165003 (2010). (doi: 10.1088/0022-3727/43/16/165003).

O.I. Nakonechna, M.M. Dashevskiy, A.M. Kurylyuk, N.N. Belyavina

Mechanochemical synthesis of Co_3C carbide with carbon nanotubes

Department of Physics, Taras Shevchenko National university of Kyiv, 64/13 Volodymyrska Str., 01601, Kyiv, Ukraine, e-mail: les@univ.kiev.ua

Nanoscaled (about 15 nm of size) metastable carbide Co_3C was synthesized in a high-energy planetary ball mill by mechanical alloying of a mixture of powder cobalt (75 at. %) and multiwalled carbon nanotubes (CNT, 25 at. %). Phase transformation takes place at reaction milling according to the reaction $\text{hcp-Co} + \text{CNT} \rightarrow \text{Co}_3\text{C}$ (reaction time is 120 - 220 min). The crystal structure of the Co_3C carbide formed in the milling products was studied by X-ray diffraction method. It has revealed that the Co_3C phase crystallizes in a Fe_3C -type structure with $a = 0.4982(3)$ nm, $b = 0.6715(6)$ nm, $c = 0.4457(7)$ nm, $Pnma$ space group. The reliability factor R_B is equal to 0.065 for 48 reflections presented at diffraction pattern. It is found that the crystal structure of the Co_3C carbide obtained by reaction milling of the Co-CNT charge is significantly internally deformed (distortion degree of the CCo_6 octahedron is 3.67 %) and contains the reduced interatomic Co-C distances (up to 0.188 nm). It was shown that the use of carbon nanotubes instead of graphite substantially reduces the duration of the Co_3C carbide synthesis.

Key words: multiwalled carbon nanotube; cobalt; X-ray diffraction; mechanochemical synthesis.

Н.І. Доманцевич¹, Б.П. Яцишин²

Електропровідні характеристики тонкоплівкових композитних матеріалів із мінеральними наповнювачами

¹Львівський торговельно-економічний університет, 79008, Україна, Львів, вул. Туган-Барановського, 10,
e-mail: nina.domantzevich@gmail.com

²Національний університет "Львівська політехніка", 79013, Україна, Львів, вул. С. Бандери, 12,
e-mail: bogdan.yatsyshyn7@gmail.com

Проведено дослідження електропровідних характеристик та структури поверхні поліетиленових плівок, модифікованих наповнювачами. Встановлено залежності змін поверхневого та об'ємного електроопору від кількості неметалевого наповнювача та часові зміни структури та електрофізичних характеристик протягом трьох років.

Ключові слова: полімери, поліетиленові плівки, електроопір, структура.

Стаття постуила до редакції 25.02.2019; прийнята до друку 15.03.2019.

Вступ

Використання полімерних плівкових матеріалів для потреб електронної техніки пов'язане, в основному, із її мінітюаризацією (створенням транзисторів, випромінюючих пристроїв тощо) та використанням в якості допоміжного матеріалу (ізоляційних прокладок, гнучких підкладок та екранів). Характеристики та властивості таких комплектуючих повинні відповідати певним

параметрам електронної продукції та забезпечувати сумарний час експлуатації пристроїв. Основним із полімерних матеріалів, що використовуються при створенні різних видів бар'єрних матеріалів є поліетилен, склад якого модифікують залежно від потреб та термінів експлуатації.

Метою проведення досліджень було вивчення змін електропровідності поліетиленових плівок при їх наповненні неорганічними непровідними додатками.

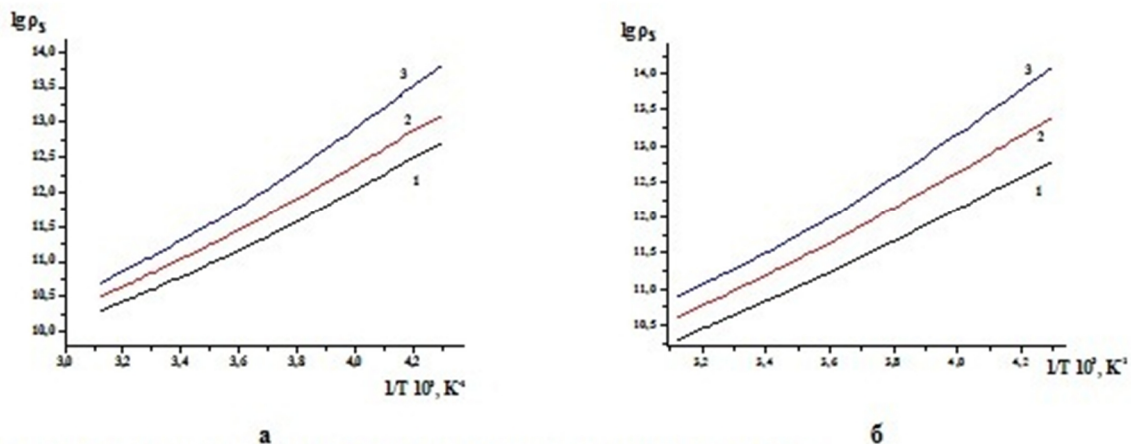


Рис. 1. Зміна поверхневого питомого електроопору поліетиленових плівок:
а – вихідні зразки; б – старіння протягом 3 років; 1 – ПЕНГ; 2 – ПЕНГ+16,6ваг.% мінерального наповнювача; 3 – ПЕНГ+28ваг.% мінерального наповнювача.

I. Експериментальна частина

Об'єктом досліджень обрано поліетилен низької густини (70- 80 ваг.%), для виготовлення якого використовували гранулят LDPE 15803-020 для виготовлення плівкових виробів. Як добавки використовували мінеральний наповнювач "Кредолен" із вмістом до 28 ваг. %. Для забезпечення технічних параметрів виробництва у склад шихти вводили до 4 ваг. % різних технологічних добавок ("сліп" на основі олеаміду, антиоксиданти, світлові стабілізатори тощо).

Зразки плівок виготовляли на промисловому рукавно-плівковому агрегаті типу ЛРП. Товщина полімерних плівок вимірювалась за допомогою приладу МИР-12.

Вимірювання поверхневої та об'ємної електропровідності полімерних і композитних плівок проводили з використанням тераметра Е6-13А. Поверхневу електропровідність визначали на зразках, проводячи вимірювання в двох напрямках. Вимірювання проводилось за чотирьохконтактною схемою для уникнення впливу контактного опору на результати [1, 2]. Зразки для вимірювань електропровідності отримували екструзією полімерної маси з добавками та наступним виготовленням зразку для механічного закріплення на вимірній комірці.

Об'ємну електропровідність визначали згідно рекомендацій стандартів ГОСТ6433.2 та ASTM D 257 шляхом затискування зразків між двома мідними електродами діаметром 25 та 40 мм, які були встановлені співосно.

Електронномікроскопічні дослідження проводились на скануючому електронному мікроскопі EVO 40XVP. Для забезпечення контрастності зразки підлягали попередньому іонному травленню на приладі ВУП-4 та проводилося підпилювання алюмінієм для забезпечення стоку зарядів.

II. Результати експерименту та їх обговорення

Встановлено, що питомий поверхневий електроопір поліетиленових плівок без наповнювача складає $\rho_s \approx 2 \cdot 10^{10}$ Ом·м. Добавки мінерального наповнювача (до 17 ваг. %) незначно підвищують поверхневий електроопір до $\rho_s \approx 2,5 \cdot 10^{10}$ Ом·м. Проте, наступне збагачення матриці полімерної плівки наповнювачем приводить до більш значного зростання величини поверхневого електроопору (рис. 1, а). Термоциклювання зразків до низьких температур показало досить значний ріст величини поверхневого електроопору.

При старінні протягом 3 років у складських умовах величина поверхневого питомого електроопору поліетиленових плівок без наповнювача практично не змінювався, проте добавки мінерального наповнювача значно підвищують ρ_s зразків.

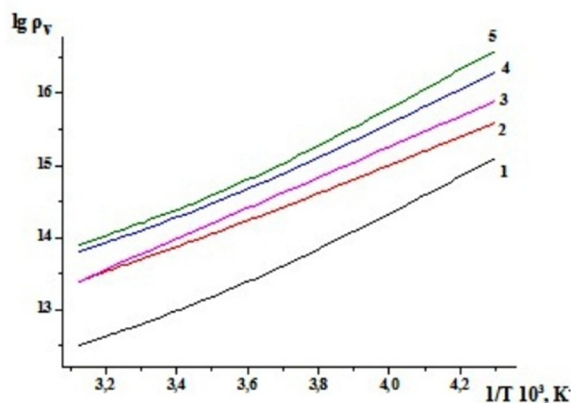


Рис. 2. Температурна залежність об'ємного питомого електроопору поліетиленових плівок: 1 – ПЕНГ; 2 – ПЕНГ+16,6ваг.% мінерального наповнювача; 3 – ПЕНГ+16,6ваг.% мінерального наповнювача (старіння 3 роки); 4 - ПЕНГ+28 ваг.% мінерального наповнювача; 5 - ПЕНГ+28 ваг.% мінерального наповнювача (старіння 3 роки).

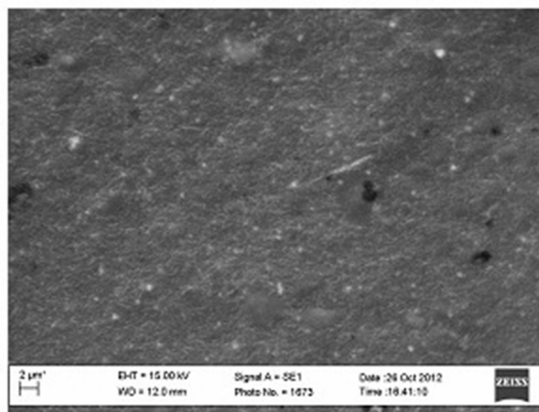


Рис. 3. Структура поверхні вихідного поліетиленового зразка. X 2000.

Питомий об'ємний електроопір поліетиленових плівок, що не містять наповнювача має величину на два порядки більшу, порівняно з поверхневим опором – $\rho_v = 4 \cdot 10^{13}$ Ом·м. Проте, в загальному, характер залежності питомого об'ємного електроопору від кількості наповнювача є аналогічним, що і при вимірюваннях поверхневого електроопору (рис. 2).

Збільшення вмісту мінерального наповнювача у складі поліетиленової плівки приводить до однозначного зростання величин як поверхневого так і об'ємного питомих електроопорів. Втім зміни величини питомого об'ємного електроопору більш помітні. Збільшення кількості мінерального наповнювача обов'язково приводить до відповідного росту питомого електроопору, на відміну від аналогічних залежностей при введенні у склад плівки інгібіторів та пластифікаторів, де такої однозначності не спостерігається [3]. Такі перемини можуть бути пов'язані із змінами рухливості носіїв, що, в даному

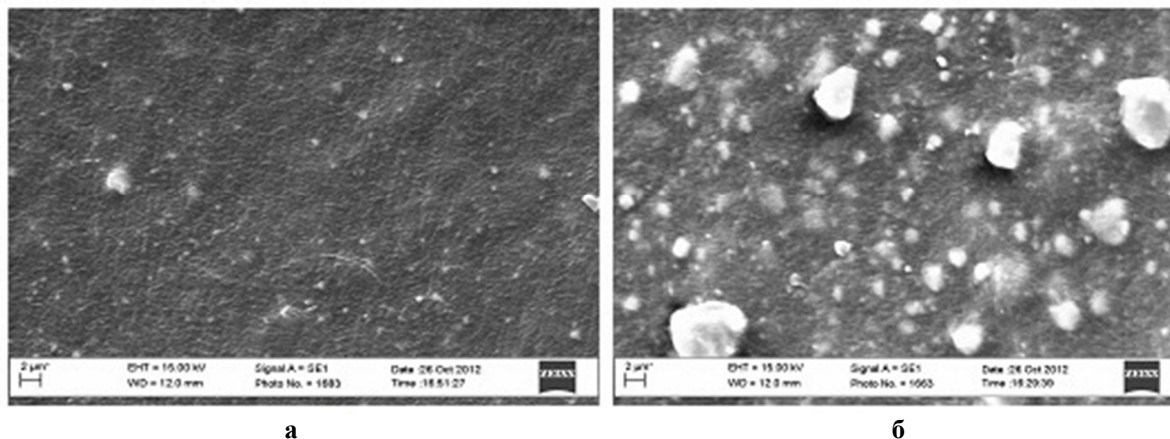


Рис. 4. Морфологія поверхні поліетиленових плівок з додатками мінерального наповнювача: а – 16,6 ваг.%; б – 28 ваг.%. X 2000.

випадку, є наслідком виявлення двох різних дій модифікаторів [4, 5].

Додатки мінерального наповнювача приводять до змін у структурі полімерної матриці, викликаючи збільшення кристалічності. Кристалізація полімеру призводить до зменшення рухливості сегментів макромолекул та коефіцієнта дифузії. Тому для іонної провідності характерно зменшення електропровідності при кристалізації. Відомо, що підвищення ступеня кристалічності поліетилентерефталату на 20 - 40 % призводить до росту питомого електроопору на 2 - 4 порядки.

На проходженні процесів перенесення носіїв у плівках з додатками інгібіторів та пластифікаторів позначаються два різнонапрямлені процеси. З однієї сторони певна кількість модифікаторів приводить до збільшення каналів перенесення носіїв (з точки зору теорії перколяції), зростання густини кластерів, зниження величин порогів перколяції та змін індексів перенесення [6]. З іншої сторони слід враховувати зміни характеристик самої полімерної матриці при її модифікації. З-за цього першопочатковий електроопір інгібованої плівки значно менший неомодифікованої [3].

Низькомолекулярні речовини введені в полімер зменшують внутрішню молекулярну взаємодію, що призводить до збільшення рухливості макромолекул та низькомолекулярних іонів. Тому при пластифікації полімерів різко зростає їх електропровідність.

Електропровідність при старінні поліетиленових плівок з мінеральним наповнювачем визначається особливостями зміни їх фізико-хімічних властивостей, що викликані відповідними структурними перетвореннями, які пов'язані із введенням модифікатора. В основному, зміни у перенесенні носіїв відбуваються з-за збільшення кристалічності матриці (як за рахунок збільшення кількості кристалічного наповнювача, так і за рахунок зростання кристалічності самої матриці, і, відповідно, зменшення каналів проходження заряду), так і за рахунок збільшення дефектності матриці, що відповідає зміні густини кластерів та зниженню ефективності проходження носіїв.

Цікаво зазначити, що у плівок з незначними додатками інгібітора причини збільшення електроопору при старінні пов'язується з деструкційними процесами, які виникають у матриці під впливом модифікатора. На перших етапах це визначається процесами, що відбуваються в матриці поліетилену – зшивкою ланцюгів, утворенням жорсткої просторової сітки, і лише пізніше – кристалізаційними процесами та руйнуванням у матриці [7]. Натомість, у пластифікованих зразках внаслідок незначних структурних змін у полімері електричні характеристики стабілізуються.

Електронно-мікроскопічними дослідженнями поверхні зразків встановлено незначну дефектність поверхні вихідних зразків, що пов'язується з технологією їх виготовлення (рис. 3). На поверхні формуються початкові центри кристалізації. Загальна кристалічність вихідного зразку незначна.

Додавання неорганічного наповнювача підвищує загальну кристалічність матеріалу (рис. 4). Структура поверхні плівкового полімерного модифікованого матеріалу бездефектна, з рівномірним розміщенням мінерального наповнювача по об'єму матриці, однак кристалічність такого матеріалу зростає. Звичайно, великої різниці величин електропровідності плівкових матеріалів з наповнювачами та без них не повинно бути. Однак недовготривале, протягом 3 років, дослідження виявило значне підвищення величин ρ_s та ρ_v , що може свідчити про початкові етапи змін у структурі, викликані несумісністю компонент. При цьому слід враховувати постійну різницю у величинах ρ_s та ρ_v , яка пов'язана із суттєвою різницею фізико-хімічних властивостей поверхневого шару від матричного матеріалу полімеру [8]. Наявність більшої кількості низькомолекулярних груп, незначної кількості адсорбовано вологи та забруднень сприяє пониженню поверхневого електроопору.

Слід зауважити, що використані у дослідженнях матеріали не були абсолютно чистими, оскільки при їх виготовленні додавались технологічні добавки на основі низькомолекулярних речовин (сліпи, антиоксиданти, пластифікатори тощо). Звичайно, що

введення у полімерну матрицю таких речовин зменшує внутрішню молекулярну взаємодію і призводить до збільшення рухливості макромолекул та низькомолекулярних іонів. Відповідно електроопір таких зразків значно понижується. Для прикладу, питомий об'ємний електроопір очищеного поліетилену повинно бути в межах $\rho_v = 10^{16} - 10^{20}$ Ом м [9-10].

Висновок

Введення мінерального наповнювача у склад поліетиленової плівки не приводить до особливо

відчутних змін показників поверхневого та об'ємного питомого електроопору. Більш відчутні зміни цих величин мають місце при старінні плівок, коли наповнювач ініціює збільшення кристалічності полімерної матриці, понижуючи загальну електропровідність зразку.

Доманцевич Н.І. - професор, доктор технічних наук, професор кафедри товарознавства та технологій непродовольчих товарів;
Яцишин Б.П. - професор, доктор технічних наук, професор кафедри електронних приладів.

- [1] В.С. Каверинский, Ф.М. Смехов, А.Г. Ярославцева, Лакокрасочные материалы и их применение, 1 (1980).
- [2] Электрические свойства полимеров / под. ред. Б.И. Сажина (Химия, Л., 1986).
- [3] Н.І. Доманцевич, О.І. Аксіментьєва, Б.П. Яцишин, Вимірювальна та обчислювальна техніка в технологічних процесах 1, (2006).
- [4] Б.И. Сажин, Электропроводность полимеров (Химия, М.-Л., 1965).
- [5] Ф. Гутман, Л. Лайонс, Органические полупроводники (Мир, М., 1970).
- [6] О.І. Aksimentyeva, N.І. Domantsevych, В.Р. Yatsyshyn, Molecular Crystals and Liquid Crystals 496 (2008).
- [7] N. Domantsevych, O. Aksimentyeva, B. Yatsyshyn, Current trends in commodity science. Packaging : Zeszyty naukowe (Wydawnictwo Uniwersytetu Ekonomicznego, Poznan, 186, 2012).
- [8] А.В. Поляков, Ф.И. Дунтов, А.Э. Софиев и др., Полиэтилен высокого давления: научно-технические основы промышленного синтеза (Химия, Л., 1988).
- [9] D.W. van Krevelen, Properties of polymers: their correlation with chemical structure: their numerical estimation and prediction from additive group contributions (Elsevier, Amsterdam, 2009).
- [10] J.A. Brydson, Plastics materials (Butterworth-Heinemann, Oxford, 1999).

N.I. Domantsevich¹, B.P. Yatsyshyn²

Conductive Characteristics of Thin-Film Composite Materials with Mineral Fillers

¹Lviv Trade and Economic University, 79008, Ukraine, Lviv, str. Tugan-Baranovsky, 10,
e-mail: nina.domantsevich@gmail.com

²National University "Lviv Polytechnic", 79013, Ukraine, Lviv, str. S. Bandera, 12, e-mail: bogdan.yatsyshyn7@gmail.com

The investigation of conductive characteristics and surface structure of polyethylene films modified by fillers was carried out. The dependence of changes in surface and volume resistivity on the quantity of non-metallic filler and time-based changes in structure and electrophysical characteristics for three years has been established.

Key words: polymers, polyethylene films, resistivity, structure.

Є.П. Воронін¹, Л.В. Носач¹, В.М. Гунько¹, Б. Хармас²

Геометричне та механо-сорбційне модифікування високодисперсного кремнезему в умовах газового дисперсійного середовища

¹Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національна академія наук України,
вул. Генерала Наумова 17, м. Київ, 03164, Україна, posachlv@ukr.net

²Університет Марії Кюрі-Склодовської, пл. Марії Кюрі-Склодовської 3, 20-031, м. Люблін, Польща.
barbara.charmas@poczta.umcs.lublin.pl

Були описані геометричне та сольвато-стимульоване механосорбційне модифікування високодисперсного кремнезему в умовах газового дисперсійного середовища. Такі способи модифікування дозволяють одержувати функціоналізовані наповнювачі полімерних систем на основі нанорозмірного кремнезему. Для модифікування можна використовувати нелеткі високо- та низькомолекулярні органічні сполуки – полімери, біологічно активні сполуки, органічні солі, а також неорганічні солі.

Ключові слова: геометричне модифікування, механосорбційне модифікування, газове дисперсійне середовище, високодисперсний кремнезем, Денсил, Сол-Денсил, нанонаповнювач.

Стаття постуила до редакції 30.01.2019; прийнята до друку 15.03.2019.

Вступ

Різні види аморфного високодисперсного кремнезему, синтезовані шляхом високотемпературного гідролізу тетраклориду кремнію (SiCl_4), можуть мати питому поверхню в діапазоні 50 – 500 m^2/g і середній діаметр непористих первинних наночастинок від 50 до 5 нм відповідно. Основними адсорбційними центрами поверхні кремнезему є вільні силанольні групи, які можуть зв'язувати певну кількість води. Первинні наночастинки нанокремнезему формують агрегати (< 1 мкм) і агломерати агрегатів (> 1 мкм) (рис. 1), утворюючи видимі пухкі структури з насипною густиною 0,04 - 0,06 g/cm^3 [1].

Нанокремнеземи широко використовуються в промисловості, сільському господарстві та медицині [1-3]. Нанокремнеземи, особливо функціоналізовані, є найкращими наповнювачами полімерів, хорошими добавками до фарб, ефективними загусниками різних дисперсійних середовищ тощо [3]. Для надання нанокремнезему нових властивостей використовують методи хімічного, адсорбційного та геометричного модифікування.

Хімічні методи модифікування нанокремнезему, такі як гідрофобізація або заміна функціональних

груп поверхні на інші активні групи ($\text{C}=\text{C}$, NH , COOR тощо), часто використовуються в промисловості для одержання ефективних наповнювачів для різних систем [4]. Однак у певних випадках кращим є нехімічне модифікування нанокремнезему [5].

В Інституті хімії поверхні ім. Чуйка розроблено лабораторну й пілотну технології геометричного та адсорбційного модифікування нанокремнезему в умовах газового дисперсійного середовища [6]. Метою даного дослідження було проаналізувати структурні особливості модифікованого нанокремнезему, який може бути використаний як наповнювач полімерів.

I. Матеріали та обладнання

Високдисперсний кремнезем А-300 з питомою поверхнею 300 m^2/g і насипною густиною 0,05 g/cm^3 (Калуш, Україна) було використано як вихідний матеріал.

Як просте технологічне обладнання для модифікування нанокремнезему використовували два типи кульових млинів, таких як лабораторний млин з керамічним барабаном об'ємом (V) ~ 1 л, та пілотний

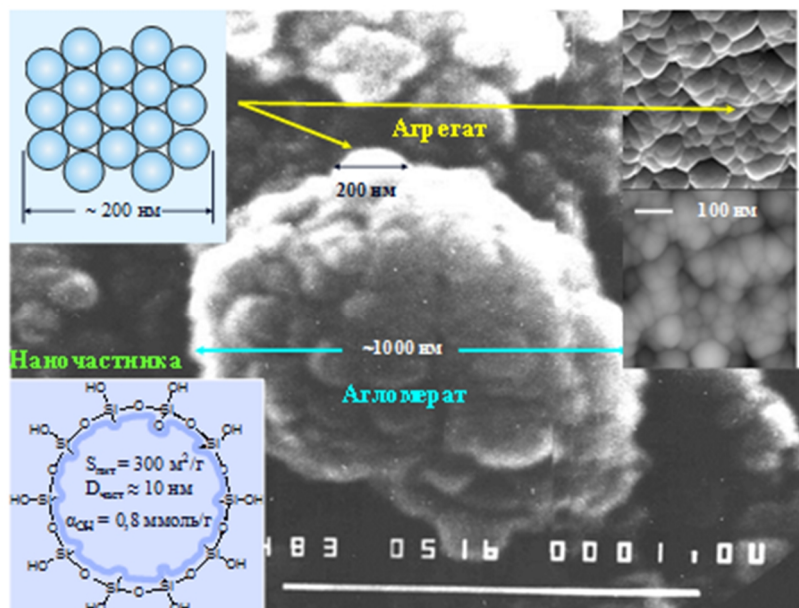


Рис. 1. Схематичне, АСМ- та АФМ-зображення первинних частинок нанокремнезему, які формують агрегати і агломерати.

млин з $V = 200$ л (Україна). Швидкість обертання млинів була однаковою – 60 об/хв.

II. Результати

Газофазне геометричне модифікування з застосуванням механічної активації.

Перспективний наповнювач «Денсил» (рис. 2) був одержаний шляхом механічної активації нанокремнезему в кульовому млині. «Денсил» характеризується більшою насипною густиною ($300 - 400$ г/дм³), нижчою здатністю до гелеутворення, нижчою осмотичною активністю та меншим пилоутворенням, у порівнянні з вихідним нанокремнеземом [7].

Важливою властивістю «Денсилу» є його відносно низька загушувальна здатність. В експрес-методиці для оцінки загушувальної здатності



Рис. 2. Порівняння об'ємів вихідного нанокремнезему (1) і «Денсилу» (2) при однаковій вазі зразків 5 г.

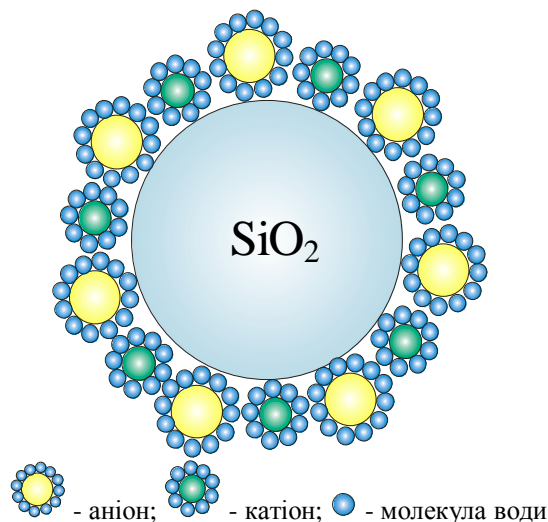


Рис. 3. Схематичне зображення наночастинок кремнезему з моношаром неорганічної солі.

кремнеземів використовували значення концентрації кремнезему (% мас.), при якій утворювався гель (точка гелеутворення).

Результати дослідження показали, що точка гелеутворення вихідного нанокремнезему А-300 становила 10 % мас. у воді та 5 % мас. у вазеліні. Для «Денсилу» ці параметри мали значення 50 і 26 % мас., відповідно. Це означає, що загушувальна здатність наповнювача «Денсил» як в полярному (водному), так і в неполярному (олійному) середовищах приблизно в 5 разів нижче, ніж у вихідного нанокремнезему.

Характеристики «Денсилу» дозволяють використовувати його як ефективний наповнювач для одержання високонаповнених полімерних систем. На основі методу геометричного модифікування було розроблено пілотну методику

Таблиця 1

Модифікатори нанокремнезему	
Клас сполук	Модифікатор
Полімери	Полівінілпірролідон, полістирол, вазелін, хітозан
Карбонові кислоти та неорганічні солі	2-(4-ізобутилфеніл) пропіонова кислота (ібупрофен), стеаринова кислота, стеарат натрію
Біс-четвертинні сполуки амонію	Етилен-1,2-біс (N-диметилкарбодецилоксиметил)-дихлорид амонію (етоній), 1,10-декаметилен-біс [N-диметил- (карбометоксиметил) - амонію] дихлорид (декаметоксин)
Поліфеноли	4-диметиламіно-1,4,4а, 5,5а, 6,11,12а-октагідро-3,6,10,12,12а-пентагідрокси-6-метил-1,11-діоксо-2-нафтаценкарбоксіамід (тетрациклін)
Сахариди та поліолі	Глюкоза, маніт, сорбіт, галактоза, лактоза, крохмаль, гліцерин

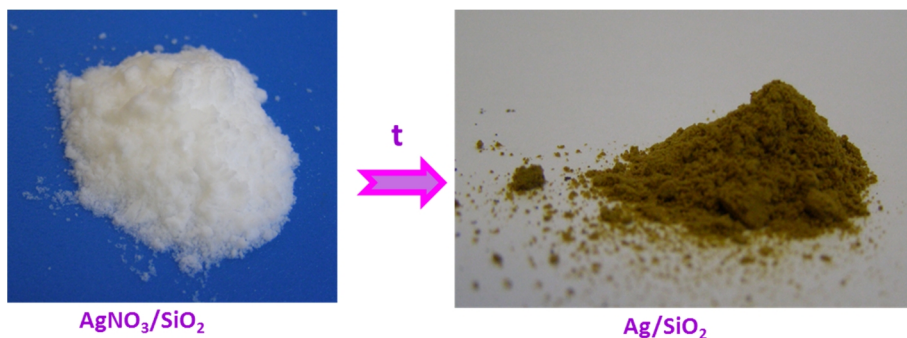


Рис. 4. Термічні перетворення нанонаповнювача "Сол-Денсил".

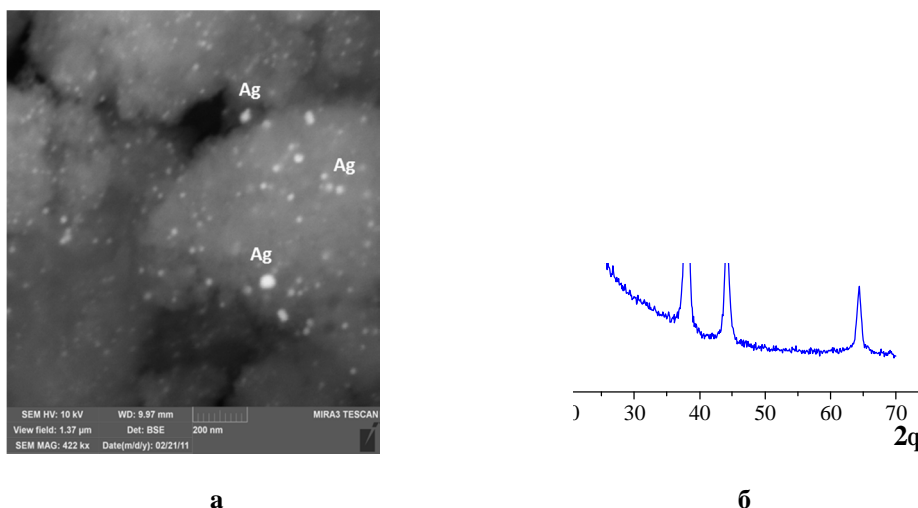


Рис. 5. АСМ-зображення (а) та РФА-спектри (б) високодисперсного кремнезему з наносріблом.

виробництва "Денсилу", а також оформлено нормативні документи: Технічні умови [8], Тимчасовий технологічний регламент [9] та висновок Державної санітарно-епідеміологічної експертизи [10].

Газофазне сольовато-стимульоване механосорбційне модифікування нанокремнезему нелеткими органічними сполуками.

При механічній обробці суміші вихідного

нанокремнезему з нелеткими органічними сполуками (полімерами або низькомолекулярними сполуками, наприклад біологічно активними) в регульованій атмосфері, молекули органічної сполуки переходять з конденсованого стану (наприклад, полімерні частинки) на поверхню наночастинок кремнезему. Це призводить до адсорбційного модифікування нанокремнезему нелеткими сполуками. Оскільки сольватація молекул-модифікаторів і механічна дія є

головними чинниками, цей метод був названий як газофазне сольовато-стимульоване механосорбційне модифікування (ГССМСМ) [11]. Зауважимо, що при використанні ГССМСМ відбувається як сорбція, так і геометричне модифікування нанокремнезему. Як модифікатори було використано різні класи органічних сполук (табл. 1).

Серед сполук (табл. 1) є такі, що мають одну або декілька функціональних можливостей, які можуть бути використані для різних цілей при наповненні полімерів для утворення хімічних або фізичних зв'язків між компонентами.

Газофазне сольовато-стимульоване механосорбційне модифікування нанокремнезему неорганічними солями.

Після осадження неорганічних солей на тверду поверхню методом сублимації у вакуумі утворюються кластери або частинки солей, а не окремі іони. Іноді це може бути недоліком.

Було показано, що метод ГССМСМ може бути використаним для формування субмоношарового або моношарового покриття поверхні наночастинок кремнезему, яке складається з високогідратованих іонів. Схематично таке модифікування можна представити наступним чином (рис. 3).

Нанокремнеземи, модифіковані різними неорганічними солями з використанням методу ГССМСМ, були названі "Сол-Денсил". При нагріванні таких зразків, що містять різні солі при атмосферному тиску, можна здійснювати термічні перетворення на поверхні нанокремнезему (рис. 4).

Результати досліджень зразків методами атомної силової мікроскопії (АСМ) та рентгенофазового аналізу (РФА) свідчать про перетворення солі AgNO_3 на наночастинки срібла (рис. 5).

Було показано, що якщо на поверхню нанокремнезему нанести різні солі (наприклад, AgNO_3 і NaCl), то при щільних контактах між ними вони можуть реагувати *in situ* з утворенням нових сполук (наприклад, AgCl і NaNO_3).

Розроблено пілотну технологію виробництва "Сол-Денсил" та отримано нормативні документи: Технічні умови [12], Тимчасовий технологічний регламент [13], а також висновок Державної санітарно-епідеміологічної експертизи [14].

Таким чином, метод ГССМСМ дозволяє перевести неорганічні солі в нанорозмірний стан, який є більш активним, ніж монолітний, і ці нанонаповнювачі можуть бути використані для різних полімерних систем.

Висновки

Було розроблено методи газофазного геометричного та сольватостимульованого механосорбційного модифікування нанокремнезему для одержання ефективних функціоналізованих нанонаповнювачів для різних полімерних систем. Для модифікування нанокремнезему, як найбільш ефективного нанонаповнювача різних полімерів, можна використовувати не тільки високо- і низькомолекулярні органічні (полімери, біоактивні сполуки, органічні солі) сполуки та неорганічні солі.

Робота виконана за підтримки Міжнародного Вишеградського фонду (контракт № 51810072).

Воронін Є.П. – доктор хімічних наук, завідувач лабораторії модифікування поверхні оксидів;

Носач Л.В. – кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник лабораторії модифікування поверхні оксидів;

Гулько В.М. – доктор хімічних наук, доктор габілітований, професор, завідувач відділу аморфних і структурно впорядкованих оксидів;

Хармас Б. – доктор габілітований відділу хроматографічних методів.

- [1] The Surface Properties of Silicas. Ed. A.P. Legrand (New York: Wiley, 1998).
- [2] H. Barthel, L. Rösch, J. Weis, Organosilicon Chemistry (From Molecules to Materials vol. 2). (Weinheim: VCH, 1995).
- [3] Colloidal silica: fundamentals and applications. Ed H.E. Bergna, W.O. Roberts (Boca Raton London New York: Taylor & Francis Group, 2006).
- [4] M.L. Perrine, P.J.R. Kamarchik, V.V. Brei, O.O. Chuiko, E.P. Voronin, US Patent 20030194549 A1.
- [5] A.A. Zaman. Colloid Polym Sci 278, 1187 (2000).
- [6] E.F. Voronin, L.V. Nosach, N.V. Guzenko, E.M. Pakhlov, O.L. Gabchak, Nanomaterials and Supramolecular Structures: Physics, Chemistry, and Applications (London: Springer, 2009).
- [7] V.M. Gun'ko, E.F. Voronin, L.V. Nosach, V.V. Turov, Z. Wang, A.P. Vasilenko, R. Lebeda, J. Skubiszewska-Zięba, W. Janusz, S.V. Mikhalovsky, J. Colloid Interface. Sci., 355, 300 (2011).
- [8] Кремнезем високодисперсний геометрично модифікований "Денсил". Технічні умови. ТУ У 24.1-03291669-015:2011. 24.1-03291669-015: 2011.
- [9] Тимчасовий технологічний регламент на виробництво кремнезему високодисперсного геометрично модифікованого "Денсил". ТТР 03291669.007-2011.
- [10] Висновок державної санітарно-епідеміологічної експертизи від 28.06.2011 р. на відповідність вимогам продукту "Кремнезем високодисперсний геометрично модифікований "Денсил". ТУ У 24.1-03291669-015:2011.
- [11] V.M. Gun'ko, E.F. Voronin, L.V. Nosach, E.M. Pakhlov, N.V. Guzenko, R. Lebeda, J. Skubiszewska-Zięba, Ads. Sci. Technol. 24, 143 (2006).

- [12] Комплексний реагент "Сол-Денсил". Технічні умови. ТУ У 20.1-03291669-019:2013.
[13] Тимчасовий технологічний регламент на виробництво комплексного реагенту "Сол-Денсил". ТТР 03291669-2012.
[14] Висновок державної санітарно-епідеміологічної експертизи від 28.05.2013 р. на відповідність вимогам продукту "Комплексний реагент "Сол-Денсил" ТУ У 20.1-03291669-019:2012.

Е.Ф. Voronin¹, Л.В. Nosach¹, В.М. Gun'ko¹, В. Charmas²

Geometric and mechano-sorption modification of fumed nanosilica in the gaseous dispersion media

¹*Chuiiko Institute of Surface Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine, General Naumov Street 17, 03164, Kyiv, Ukraine, nosachly@ukr.net*

²*Maria Curie-Skłodowska University, Maria Curie-Skłodowska Sq. 3, 20-031, Lublin, Poland, barbara.charmas@poczta.umcs.lublin.pl*

Methods of geometric and solvate-stymulated mechano-sorption-activated modification of fumed nanosilica in the gaseous dispersion media were developed and used to prepare functionalized nanofillers for polymeric systems. Non-volatile high- and low-molecular weight compounds (such as polymers, organic bioactive compounds, organic and inorganic salts) can be used as modifiers of nanofillers.

Key words: geometric modification, mechano-sorption modification, gaseous dispersion media, fumed nanosilica, Densil, Sol-Densil, nanofillers.

R.P. Ganich, V.O. Zabudovsky, V.V. Artemchuk

Structure of Iron-Nickel Coatings Obtained by Using Pulse Current

*Dnipro National University of Railway Transport named after Academician V. Lazaryan, Acad. V. Lazaryan st., 2
49010 Dnipro, Ukraine, art_vv@ukr.net*

The paper presents the research results concerning the structure of iron-nickel alloy films obtained with pulse unipolar current from an electrolyte solution. It is shown that under the conditions of unsteady electrocrystallization there are processes on the cathode that lead to the formation of highly nonequilibrium structures and the change in the growth nature of the coating from columnar to layer-by-layer one.

Keywords: non-stationary electrolysis, cathode overvoltage, layer growth, density of dislocations, blocks of mosaic.

Article acted received 23.02.2019; accepted for publication 15.03.2019.

Introduction

The development of modern technology, especially high technology, creates the need for elaboration of materials and coatings with improved physico-chemical properties. The solution to this problem has led to the creation of various methods for the production and application of metal coatings, such as: vacuum sputtering, cathode sputtering, ion-plasma sputtering, chemical deposition, etc. One of the most technologically simple and cost-effective methods is electrodeposition. Practice has shown that the most effective method for obtaining electrolytic coatings in comparison with direct current sputtering is the use of pulse current [1], which is characterized by such parameters as frequency, duty rate and shape of impulses.

The control of these parameters in the process of electrocrystallization can influence the structure of the coatings formed, which makes it possible to significantly expand the spectrum of properties of alloys compared to the alloys obtained using direct current, or significantly improve the existing ones.

In the process of unsteady electrocrystallization, the formation of non-equilibrium and metastable structures is possible; they are similar to those that arise as a result of quenching of alloys from a liquid state [2, 3]. These metastable structures include the amorphous structure. Alloys with such a structure represent a new class of industrial materials intended for use in modern technology devices.

I. Experimental technique

For the production of iron-nickel films, we used a sulfate electrolyte that had the following composition (g/l): $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ - 180, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ - 60, H_3BO_3 - 8, NaCl - 8, $\text{pH} = 3 - 3.5$. The correction of acidity was carried out by adding 5 % solution of sulfuric acid. The deposition was carried out at a temperature of 293 - 298 K by rectangular current pulses with a frequency of 30 - 1000 Hz and a duty rate from 2 to 32 with a constant average current density $j_{\text{av}} = 1.5 \text{ A/md}^2$. The registration of the time dependences of the pulse current and the electrode potential was carried out using a two-beam oscilloscope C1-68 in the electrochemical cell YCE-2. The thin structure of the films was determined on an X-ray diffractometer DRON-3 in monochromatic $\text{Co } K_\alpha$ radiation.

The alloy microstructure was investigated with the metallographic method using optical microscopes "MIM-8" and electron microscopy using scanning-electron microscopes "REMMA 102-2", "JSM-35" and transmission electron microscope "EMV-100L".

II. Results and discussion

One of the conditions for the emergence and growth of film coatings from a liquid or gaseous phase is the creation of non-equilibrium conditions at the crystalline phase - liquid (gas) interface. A measure of nonequilibrium for such conditions can be

supersaturation. The magnitude and time variation rate of which will affect the size and speed of the emergence of new phase nuclei, and accordingly the structure and morphology of the surface in the resulting films.

In the case of electrochemical separation of metals and alloys from electrolyte solutions, cathode overvoltage can act as supersaturation η (V), which can be numerically defined as the difference between the values of the current (E) and equilibrium (E_0) cathode potentials (

The connection between supersaturation and overvoltage on the cathode [4] has the following form:

$$S = \frac{zF}{RT} \eta \quad (1)$$

where z – valency of deposited metal; F – Faraday constant.

From this relationship, it can be seen that with the growth of overvoltage, and, consequently, supersaturation, the non-equilibrium of the crystallization process increases; it will rise proportionally to the shortening of time for the cathode potential maximum deviation from its equilibrium value.

The use of pulse unipolar current in the crystallization process at a fixed average density j_{av} allows to obtain high amplitude (instantaneous) current

densities at the impulse moment, by reducing the pulse duration and increasing the pause time. Due to the very little time for the charge to flow through the electrolyte, this leads to the fact that the discharge of metal ions proceeds at more negative values of the cathode potential, in comparison with the conditions of stationary electrolysis. During the current pause, depending on its duration, there is a complete or partial alignment of the ion concentrations in the cathodic region due to their movement from the electrolyte volume. The shorter the impulse, the closer the diffusion front to the surface of the cathode, and the faster the alignment of the concentration of discharging ions.

From the time-overvoltage dependencies on the cathode (Fig. 1-3), it can be seen that with increasing frequency and decreasing pulse current duty rate, overvoltage ripple dies out and the electrocrystallization process becomes similar to stationary.

The higher the supersaturation, the smaller the nucleating centers at a faster rate arise on the cathode at the impulse moment. The relationship between the magnitude of the overvoltage and the size of the crystal nucleus arising [5] is as follows:

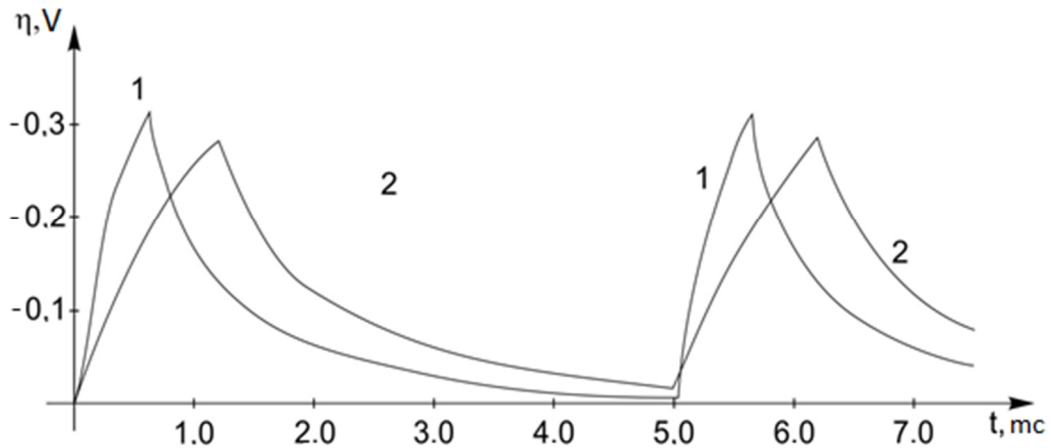


Fig. 1. Overvoltage change on the cathode during the pulse current period:
1- $f = 200$ Hz, $Q = 8$; 2- $f = 200$ Hz, $Q = 4$.

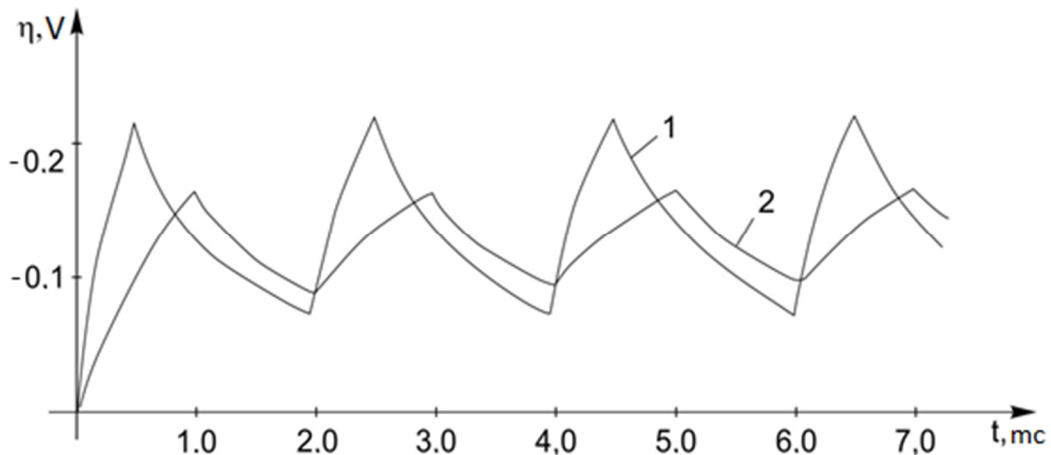


Fig. 2. Overvoltage change on the cathode during the pulse current period:
1- $f = 500$ Hz, $Q = 4$; 2- $f = 500$ Hz, $Q = 2$.

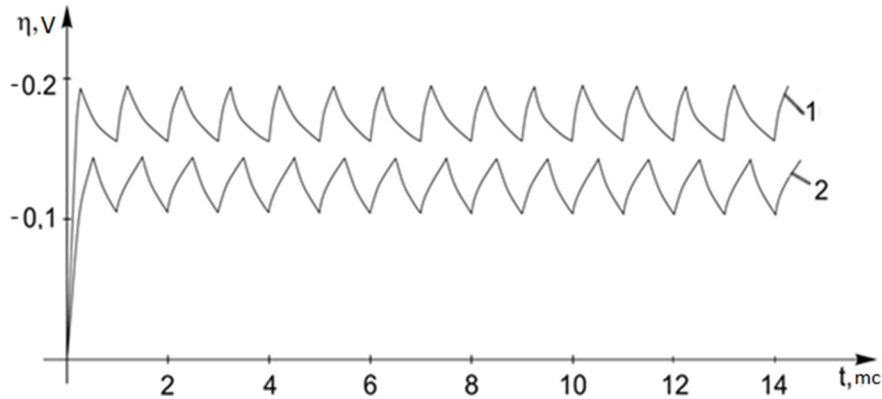


Fig. 3. Overvoltage change on the cathode during the pulse current period:
 1- $f = 1000$ Hz, $Q = 4$; 2- $f = 1000$ Hz, $Q = 2$.

$$r_{cr} = \frac{2\sigma V}{zF\eta_{cr}} \quad (2)$$

where σ – surface tension coefficient; V – metal mole volume emitted on the cathode.

The formula does not include the complete overvoltage, but only part of it, connected with the crystallization process, which, according to the authors [6], is the following of the total value:

$$\eta_{cr} \approx 0,1\eta_{tot} \quad (3)$$

Strongly non-equilibrium crystallization processes leading to the formation of a fine-crystalline structure can also be observed in metallurgy in the quenching process or at ultrafast cooling rates of metals and alloys in a liquid state, with the possibility of formation of metastable states in them. In this case, the size of the critical nucleus formed in the liquid phase depends on the degree of its supercooling [7] as follows:

$$r_{cr} = \frac{2\gamma T_{cr}}{L\Delta T} \quad (4)$$

where γ – specific free surface energy; T_{cr} – equilibrium crystallization temperature; L – latent heat of crystallization per unit volume; ΔT – melt supercooling degree.

By equating the formulas (2) and (4) and taking into account that σ and γ are numerically equal to each other, a relationship can be obtained between the crystallization overvoltage on the cathode responsible for the size of critical nuclei, the solid phase being formed, and the melt supercooling degree, at which crystalline nuclei of the same size are formed (5).

$$\Delta T = \frac{T_{cr} z F}{L V} \eta_{cr} \quad (5)$$

Having determined the time interval of the overvoltage rise from the oscillographic curves at the impulse action moment for different deposition conditions, we calculated the melt supercooling rate equivalent to them. The calculations showed that the critical nuclei formed (9 - 14 nm) at large cathode overvoltages (0.4 - 0.5 V) correspond to the cooling rates $1 \cdot 10^5 - 3 \cdot 10^5$ K/s. At such cooling rates, in the case of quenching from a liquid or gaseous state, metals and alloys are characterized by a fine-crystalline structure or its complete absence (amorphous state).

According to X-ray diffraction analysis, on a direct current, iron-nickel electrolytes on the cathode form films with an equilibrium, low-defect structure, whose mosaic block sizes are about 250 - 280 nm [8]. The

transition to pulsed current deposition, due to unsteadiness of the processes of nucleation and growth of crystals, led to decreased sizes of the coherent scattering regions (CSR) (Fig. 4).

At frequencies of 1000 Hz for a duty rate of 2-4, the block sizes were 180 - 200 nm, which is comparable to the CSR size at a constant current. The increase in supersaturation on the cathode as a result of a decrease in the pulse repetition frequency of unipolar current to 30 - 100 Hz and an increase in the pause between them ($Q = 16 - 32$) leads to the increased number of crystallization centers on the cathode surface. The linear growth of the formed nuclei due to the concentration limitations of the ions of the discharging metals and the solution ion depletion in the surrounding crystal zone decreases. This, in turn, leads to the formation of a fine-crystalline structure, with decrease in block sizes to 40 - 60 nm.

In the framework of the classical theory of nucleation, V.M. Kozlov [9] calculated the work of the formation of two-dimensional nuclei in a normal and incoherent position relative to its own substrate, depending on overvoltage value. According to calculations, it was found that, starting from some overvoltage, exceeding a certain critical one, incoherent nucleation becomes possible. The established relationship between crystallization overvoltage and the subgrain-boundary angle showed that an increase in the

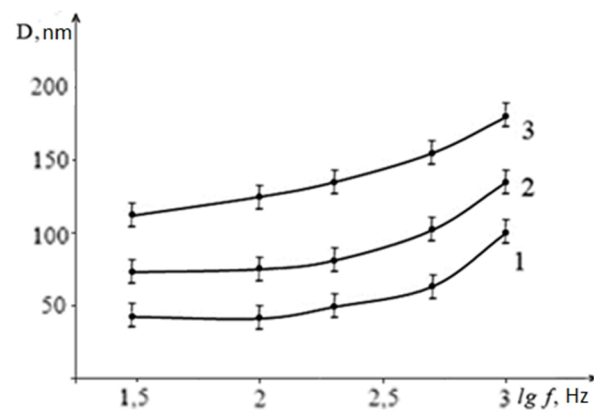


Fig. 4. Dependence of iron-nickel alloy mosaic block size on frequency: 1- $Q = 32$; 2- $Q = 16$; 3- $Q = 4$.

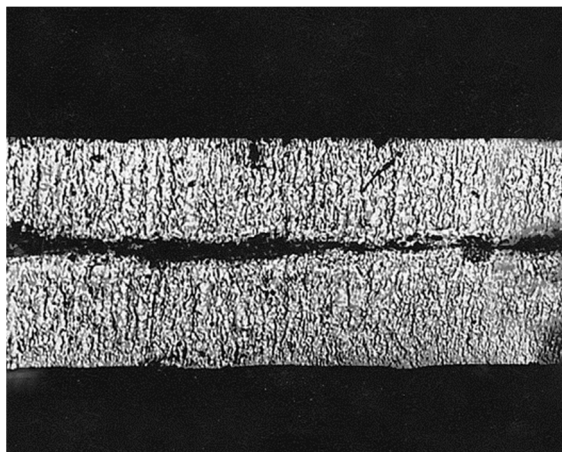


Fig. 5. Structure of iron-nickel alloy in cross section deposited with unipolar current at 1000 Hz frequency.

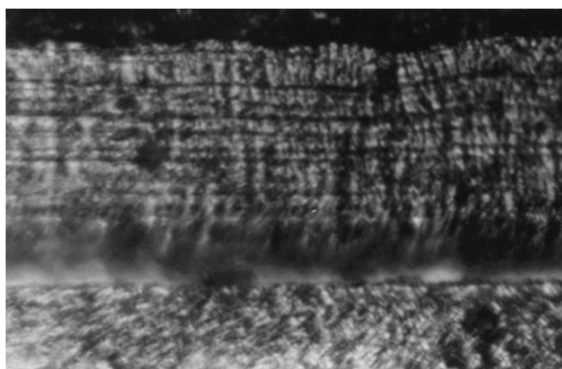


Fig. 6. Structure of iron-nickel alloy in cross section deposited with unipolar current ($f = 100$ Hz, $Q = 32$).

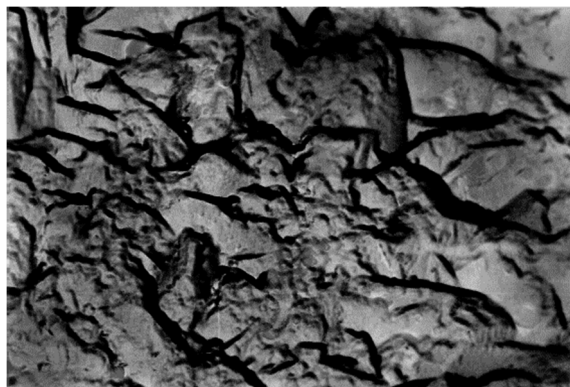


Fig.7. Surface of $Fe_{42,3}Ni_{57,7}$ alloy obtained with direct current.

metal deposition overvoltage on the cathode leads to an increase in the boundary angle. In this case, the distance between the dislocations forming the subgrain boundary decreases, which should lead to increase in their density in the crystal. The reason for the appearance of dislocations in some cases is also the difference in the lattice parameters of growing nuclei. In the places where these nuclei grow together, the appearance of defects, in particular, dislocations, plays the role of a compensator for such discrepancies.

To establish the patterns and characteristics of the internal structure of the formed metal films under unsteady nucleation, they were studied using the methods of metallography and electron microscopy. Metallographic studies of the end sections of electrolytic alloys showed that with an increase in supersaturation (cathode polarization) at which the formation of metal films occurs, the nature of their growth changes.

Normal growth (a close-packed face was located normal to the substrate surface) of the nuclei was observed in the coatings obtained at a constant current and at frequencies of 1000 Hz and more (Fig. 5).

During the transition to the pulsed current deposition, a change in the nature of crystal growth was observed in the film structure. Due to the decrease in the concentration of ions in the cathode region, as well as the occurrence of periodic processes associated with hydrogen evolution and electrolyte alkalization in the cathode region, followed by the formation of hydroxides and their adsorption on the faces of growing crystals, the columnar growth was suppressed and layer-by-layer growth of coatings became dominant (Fig. 6).

The layering of two-dimensional nuclei formed under these conditions produced a multilayer or “package” of growth, the thickness of which depended on the degree of supersaturation. As the development of this multilayer proceeded along the normal, its tangential growth occurred along the cathode surface. As the “package” reached the cathode edge, the formation and growth process was repeated. The thickness of the layers in the coating, with increasing supersaturation, varied

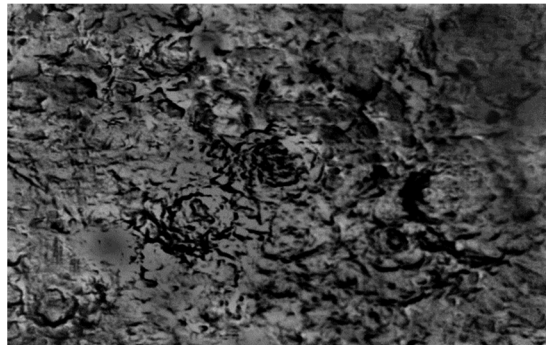


Fig. 8. Surface of $Fe_{55,9}Ni_{44,1}$ alloy obtained with pulse current ($f = 200$ Hz, $Q = 8$).



Fig. 9. Surface of $Fe_{70,3}Ni_{29,7}$ alloy obtained with the pulsed current ($f = 30$ Hz, $Q = 32$).

from 0.3-0.6 μm to 0.05 - 0.1 μm .

The periodicity of growth processes resulted in the formation of crystals consisting of many layered-type sub-grains on the cathode [10]. Electron-microscopic studies of the surface morphology with the help of coal replicas indicate that small polarizations form alloys with a clearly pronounced grain structure (Fig. 7), in which crystallites of relatively regular form are found.

An increase in overvoltage leads to the fact that the size of crystals decreases, their shape changes, and they are fragments of irregular shape with stepwise faces, which indicates their layer-by-layer growth (Fig. 8).

The subsequent increase in overvoltage leads to the fact that the grain fragments are crushed to such an extent that their sizes become commensurate with the size of the mosaic blocks (Fig. 9), the structure is characterized by high dispersion with an implicitly crystalline structure [11].

The study of the substructure of metal films showed that with increasing supersaturation, the dislocation density increases from 10^8 cm^{-2} with small overvoltages (0.05 - 1 V) to 10^{11} cm^{-2} in "hard" deposition conditions (0.45 - 0.55). In coatings obtained on constant and unipolar currents with a frequency of 1000 Hz, we observed the formation of subgranular polygonal-type boundaries, which consisted of edge-dislocation and screw-dislocation network forming torsion boundaries, the fragment-boundary inside the grain did not exceed 1° -

2° . Within the fragments, microtwins and packaging defects were relatively rare. The bulk of structural imperfections was concentrated in interblock and intergranular regions.

Conclusions

1 The non-equilibrium crystallization processes occurring during non-stationary electrolysis, and the magnitudes and rates of change of supersaturation on the cathode created by them at the time of the current impulse, in their effect on the alloy structure are equivalent to the supercooling rates that occur during metal quenching.

2. While increasing the supersaturation degree at the crystallization front, the cathode coating growth mechanism changes from normal to tangential one.

Ganich R.P. - Senior Lecturer of the Department of Physics;

Zabludovsky V.O. - Professor, Doctor of Technical Sciences, Professor of the Department of Physics;

Artemchuk V.V. - Doctor of technical sciences, associate professor, professor of chair of electromotive warehouse.

- [1] V.A. Zabludovsky, E.F. Shtapenko, V.S. Gribok, R.F.Ganich, A.N. Gulivets, M.V. Gadzhilov, Vliyaniye skorosti peresyshcheniya na formirovaniye struktury elektroosazhdennykh plonok [Effect of supersaturation rate on the formation of the structure of electrodeposited films]. Proceedings of the IX National Conference on Crystal Growth NKRR - 2000, December 16-20, 2000 (Moscow, IC RAS). P. 505.
- [2] I.V. Sally, Kristallizatsiya pri sverkhbol'shikh skorostyakh okhlazhdeniya [Crystallization at very high cooling rates] (Naukova Dumka, Kiev, 1970).
- [3] A.V. Osipov, Physics and Chemistry of Materials Processing 5, 71 (1991).
- [4] K. Vetter, Electrochemical kinetics; trans. from German by Y.M. Kolotyркиn (Chemistry, Moscow, 1967).
- [5] N.A. Kostin, V.S. Kublanovskiy, V.A. Zabludovsky, Impul'snyy elektroliz [Pulse electrolysis] (Naukova Dumka, Kyiv, 1989).
- [6] V.V. Trofimenko, Yu.M. Loshkaryov, V.S. Kovalenko, Proceedings of the Academy of Sciences of the USSR 277(5), 1181 (1976).
- [7] U. Weinhardt; trans. from English by O.V. Abramova, Introduction to the physics of metal crystallization (Mir, Moscow, 1967).
- [8] V.A. Zabludovsky, R.F.Ganich, A.D. Zabludovskaya, Visnik Dnipropetrovs'kogo universitetu. Seriâ Fizika, radioelektronika 6, 22 (2000).
- [9] V.M. Kozlov, Electrochemistry 17(9), 1319 (1981).
- [10] V.V. Povetkin, I.M. Kovenskiy, Metals 2, 108 (1982).
- [11] R.P.Ganich, V.O. Zabludovsky, V.V. Artemchuk, Struktura yeletrolítichnikh splavív Fe-Ni otrimanikh ímpul'snim strumom [Structure of electrolytic Fe-Ni alloys obtained by using pulse current]. Abstracts of the 76th International Practical Scientific Conference "Problems and Prospects of Railway Transport Development" 19-20 May 2016 (Dnipropetrovsk, 2016). P.75.

Структура залізо-нікелевих покриттів, отриманих імпульсним струмом

*Дніпровський національний університет залізничного транспорту, ім. акад. В. Лазаряна,
вул. Акад. В. Лазаряна, 2 49010 Дніпро, Україна, art_vv@ukr.net*

Представлені результати дослідження структури плівок залізо-нікелевого сплаву, отримані на імпульсному уніполярному струмі з розчину електроліту. Показано, що в умовах нестационарної електрокристалізації на катоді протікають процеси, які призводять до формування сильно нерівноважних структур і зміни характеру росту покриття зі стовбчастого на пошарове.

Ключові слова: нестационарний електроліз, катодне перенапруження, пошарове зростання, щільність дислокацій, блоки мозаїки.

В.А. Ромака^{1,2}, Л.П. Ромака³, Ю.В. Стадник³, А.М. Горинь³,
В.Я. Крайовський¹, І.М. Романів³, П.І. Гаранюк¹

Дослідження структурних, кінетичних та енергетичних властивостей напівпровідникового твердого розчину $Zr_{1-x}V_xNiSn$

¹Національний університет “Львівська політехніка”, вул. С. Бандери, 12, Львів, 79013, Україна,
e-mail: yromaka@lp.edu.ua;

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

³Львівський національний університет ім. І.Франка, вул. Кирила і Мефодія, 6, Львів, 79005, Україна,
e-mail: lyubov.romaka@gmail.com

Досліджено особливості структурних, кінетичних та енергетичних характеристик напівпровідникового твердого розчину $Zr_{1-x}V_xNiSn$ ($x = 0 - 0,10$) в інтервалі температур 80 - 400 К. Показано, що уведення атомів V ($r_V = 0,134$ нм) у структуру сполуки $ZrNiSn$ шляхом заміщення Zr ($r_Zr = 0,160$ нм) супроводжується неочікуваним збільшенням значень періоду елементарної комірки $a(x)$ $Zr_{1-x}V_xNiSn$, вказуючи на непрогнозовані структурні зміни. На основі аналізу швидкості руху рівня Фермі $\Delta\epsilon_F/\Delta x$ $Zr_{1-x}V_xNiSn$ у напрямі зони провідності зроблено висновок про одночасне генерування у кристали структурних дефектів донорної та акцепторної природи (донорно-акцепторні пари) за невідомим механізмом, які породжують відповідні енергетичні рівні у забороненій зоні напівпровідника.

Ключові слова: твердий розчин, електропровідність, коефіцієнт термо-ерс, рівень Фермі.

Стаття постуила до редакції 24.01.2019; прийнята до друку 15.03.2019.

Вступ

Важливість дослідження механізмів електропровідності термоелектричних матеріалів на основі інтерметалічних напівпровідників n - $ZrNiSn$, n - $HfNiSn$ та n - $TiNiSn$ пов'язана з тим, що термоелектричні матеріали на основі згаданих напівпровідників володіють високою ефективністю перетворення теплової енергії в електричну, а оптимізація їхніх характеристик здійснюється відповідним легуванням [1, 2].

Кристалічна структура інтерметалічних напівпровідників досліджена давно. Проте, аналізуючи результати досліджень напівпровідникових твердих розчинів на основі напів-Гейслерових фаз ми виявили різницю (на порядки) між результатами експериментальних вимірювань, наприклад, значень електроопору і коефіцієнта термо-ерс та значеннями моделювання цих характеристик з розрахованої електронної структури. Зазначимо, що в основі розрахунку електронної структури будь-яким методом є коректна

побудова комірки Вігнера-Зейтца в оберненому просторі, яка є першою зоною Бріллюена [1]. Іншими словами, ступінь відповідності моделі кристалічної структури реальному стану просторового розташування атомів у вузлах решітки (або їхньої відсутності – вакансії) визначатиме ступінь відповідності характеристик напівпровідника, отриманих шляхом моделювання, результатам експериментальних вимірювань.

Що є причиною такої не прогнозованості та невідповідності?

Аналізуючи діаграму фазових рівноваг системи $Zr-Ni-Sn$ автори [3] звернули увагу на те, що поряд зі сполукою $ZrNiSn$ (фаза напів-Гейслера, пр. група $F\bar{4}3m$) існує споріднена їй сполука $ZrNi_2Sn$ (фаза Гейслера, пр. група $Fm\bar{3}m$) [4]. Відсутність центра симетрії у $ZrNiSn$ спричинена ковалентними зв'язками між атомами, що породжує напівпровідникові властивості, а також формує в елементарній комірці об'єм, що складає ~24 % від загального, незайнятий атомами (тетраедрична пустота) (рис. 1, а). Під терміном «спорідненість»

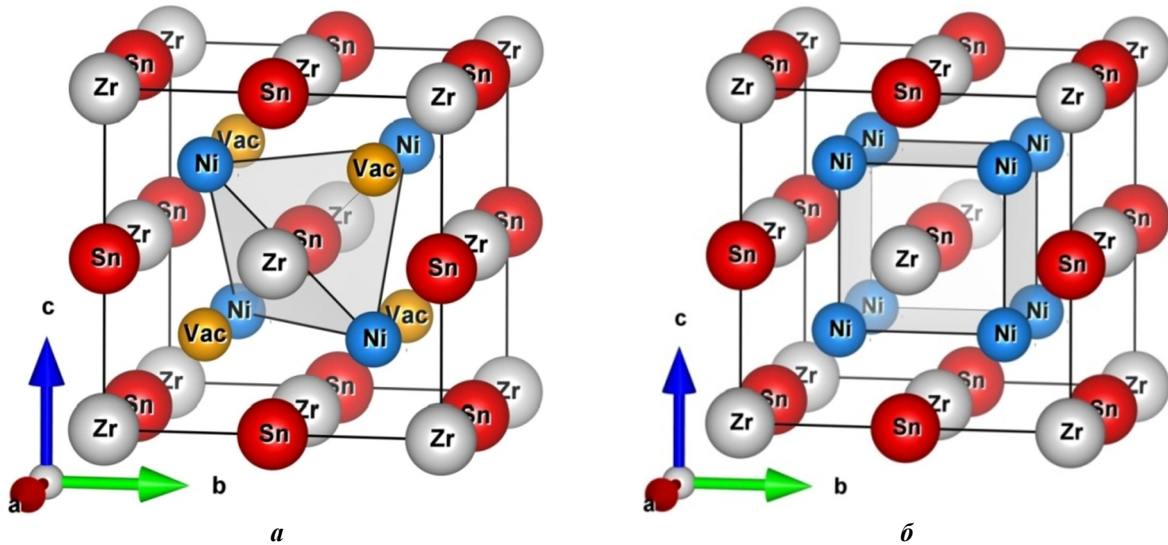


Рис. 1. Трансформація кристалічної структури сполуки $ZrNiSn$ (*a*) в $ZrNi_2Sn$ (*б*) при акумулюванні надлишкових атомів Ni у тетраедричних пустотах структури (зайняття Vac атомами Ni).

розуміють наступне. Якщо припустити, що ці пустоти зайняті атоми найменшого розміру Ni і розглядати пустоту як вакансію (Vac) у позиції $4d$ фази Гейслера, то заповнення атомами Ni позиції $4d$ приведе до зміни симетрії і реалізації за певних концентрацій Ni сполуки $ZrNi_2Sn$ (рис. 1, б).

У результаті комплексного дослідження кристалічної та електронної структур, термодинамічних, кінетичних та енергетичних характеристик напівпровідникового твердого розчину $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ виявлено складні зміни у кристалічній та електронній структурах [5, 6], основу яких складає одночасне генерування структурних дефектів акцепторної та донорної природи. Показано, що в $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ енергетично доцільним є зайняття атомами Rh ($4d^85s^1$) кристалографічної позиції $4c$ атомів Ni ($3d^84s^2$), що генерує структурні дефекти акцепторної природи (у Ni більше s -електронів) та породжує у забороненій зоні домішкову акцепторну зону ε_A^1 . Одночасно частина витіснених атомів Ni акумулюється у тетраедричних пустотах (вакансіях), генеруючи структурні дефекти донорної природи, а в забороненій зоні з'являється глибока донорна зона ε_D^2 .

Згідно попередніх досліджень встановлено, що структура базової сполуки $ZrNiSn$ є неупорядкованою у результаті часткового, до $\sim 1\%$ ($z = 0,01$), зайняття атомами Ni ($3d^84s^2$) позиції $4a$ атомів Zr ($4d^25s^2$), що генерує структурні дефекти донорної природи і відповідну донорну зону ε_D^1 (у Ni більше d -електронів), а формула сполуки набере виду $(Zr_{1-z}Ni_z)NiSn$ [3].

Останні дослідження напівпровідникових твердих розчинів $TiNiSn_{1-x}Ga_x$ [7] та $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$ [8] виявили невідомий раніше механізм генерування структурних дефектів донорної природи, який передбачає появу вакансій у позиції атомів Sn ($4b$). Встановлено, що у випадку легування n - $TiNiSn$ та n - $ZrNiSn$ атомами Ga ($4s^24p^1$) шляхом заміщення Sn ($5s^25p^2$) в одній і тій же кристалографічній позиції $4b$ одночасно генеруються як дефекти акцепторної природи (Ga володіє меншим числом p -електронів, ніж

Sn), так і донорної у вигляді вакансії у позиції атомів Sn, концентрація яких росте при збільшенні вмісту Ga, а напівпровідники стають сильно легованими та сильно компенсованими (СЛСКН) [9]. Такий, на перший погляд, неочікуваний результат є логічним, адже стійкість структури та принцип електронейтральності кристалів $TiNiSn_{1-x}Ga_x$ та $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$ за умови появи значного числа акцепторів ($N_A^{Ga} \approx 3 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$) забезпечується генеруванням структурних дефектів донорної природи, ефективний заряд яких є протилежним. У такому випадку, формули твердих розчинів набувають виду $TiNiSn_{1-x-y}Ga_x$ та $ZrNiSn_{1-x-y}Ga_x$ де y – концентрація вакансій у позиції $4b$ атомів Sn.

У даному контексті виникає запитання, чому у випадку введення у сполуку $ZrNiSn$ атомів Rh ($r_{Rh} = 0,134 \text{ нм}$) частина атомів найменшого розміру Ni ($r_{Ni} = 0,124 \text{ нм}$) займає тетраедричні пустоти, генеруючи донори, а у випадку введення атомів Ga ($r_{Ga} = 0,141 \text{ нм}$) цей механізм не ідентифіковано? Розмірний, зарядовий чи інші фактори визначають спосіб генерування структурних дефектів у напівпровідникових твердих розчинах на основі напів-Гейслерових фаз, формуючи електронну структуру та механізми електропровідності?

Пошуку відповідей на поставлені питання присвячено перший експериментальний етап дослідження механізмів генерування структурних дефектів у n - $ZrNiSn$ при легуванні атомами V ($r_V = 0,134 \text{ нм}$) шляхом заміщення Zr. Оскільки атом V ($3d^24s^2$) містить на один d -електрон більше, ніж Zr, то у $Zr_{1-x}V_xNiSn$ повинні генеруватися структурні дефекти донорної природи, а в забороненій зоні мав би з'явитися відповідний домішковий донорний рівень. Зауважимо, що атомні радіуси Rh та V є однаковими, однак різним є спосіб їхнього введення у матрицю сполуки.

I. Методики дослідження

Зразки твердого розчину $Zr_{1-x}V_xNiSn$ синтезовано

шляхом сплавлення шихти вихідних компонентів (вміст основного компонента не менше 99,9 мас. %) в електродуговій печі в інертній атмосфері з наступним гомогенізуючим відпалюванням впродовж 720 год за температури 1073 К. Рентгенофазовий аналіз зразків проводили з використанням дифрактометра DRON-4.0 (FeK α -випромінювання). Для розрахунку кристалографічних параметрів використовували комплекс програм Fullprof [10]. Хімічний та фазовий склад зразків контролювали за допомогою металографічного аналізу (скануючий електронний мікроскоп РЕММА-102-02). Для зразків твердого розчину Zr_{1-x}V_xNiSn вимірювали температурні і концентраційні залежності питомого електроопору (ρ), коефіцієнта термо-ерс (α) відносно міді в інтервалі температур $T = 80 - 400$ К та концентрацій $N_D^V \approx 3,8 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ($x = 0,005$) $\div 1,9 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ ($x = 0,10$).

II. Дослідження кристалографічних характеристик Zr_{1-x}V_xNiSn

Рентгенівські фазовий та структурний аналізи показали, що дифрактограми зразків Zr_{1-x}V_xNiSn індексуються у структурному типі MgAgAs (просторова група $F-43m$) [4] і не містять слідів домішкових фаз. Мікросондовий аналіз концентрації атомів на поверхні зразків показав їхню відповідність складу шихти. Оскільки атомний радіус V ($r_V = 0,134$ нм) є меншим за такий у Zr ($r_Zr = 0,160$ нм), очікувалося зменшення значень періоду елементарної комірки $a(x)$ Zr_{1-x}V_xNiSn. Однак, результати структурних досліджень Zr_{1-x}V_xNiSn виявили чітку тенденцію до росту $a(x)$ (рис. 2) щонайменше до значень $x = 0,07$.

Така поведінка періоду елементарної комірки $a(x)$ Zr_{1-x}V_xNiSn виявилася неочікуваною, а уточнення кристалічної структури внаслідок незначного вмісту домішки, концентрація якої є далеко за межами точності приладу, не дало однозначної відповіді на спосіб входження атомів V у матрицю сполуки ZrNiSn. Цей експериментальний результат є першою важливою ознакою того, що у

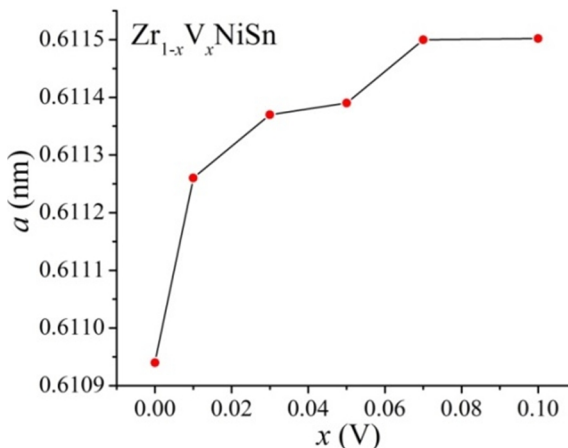


Рис. 2. Зміна значень періоду елементарної комірки $a(x)$ Zr_{1-x}V_xNiSn.

структурі напівпровідника Zr_{1-x}V_xNiSn відбуваються зміни, які нами не передбачалися і які будуть джерелом структурних дефектів, що визначатимуть його властивості. Той факт, що у концентраційному діапазоні $x = 0,07 - 0,10$ значення періоду не змінювалося, може свідчити про обмежену розчинність V у матриці напівпровідника, що може спричинити появу незначної кількості металічної фази, яку ми не ідентифікували.

Ріст залежності $a(x)$ Zr_{1-x}V_xNiSn можливий, наприклад, за умови неочікуваного зайняття атомами V кристалографічної позиції 4c менших за розміром атомів Ni ($r_{Ni} = 0,124$ нм). У такому разі у кристалографічній позиції 4c будуть генеруватися структурні дефекти акцепторної природи, оскільки у Ni ($3d^84s^2$) більше 3d-електронів, ніж у V ($3d^34s^2$). З іншого боку, у разі зайняття витісненими атомами Ni тетраедричних пустот структури, як це було у випадку ZrNi_{1-x}Rh_xSn [5, 6], у кристалі генеруватимуться також структурні дефекти донорної природи. Як результат, отримані зразки Zr_{1-x}V_xNiSn будуть СЛСКН [9].

III. Дослідження кінетичних та енергетичних характеристик Zr_{1-x}V_xNiSn

Температурні та концентраційні залежності питомого електроопору ρ та коефіцієнта термо-ерс α Zr_{1-x}V_xNiSn наведені на рис. 3 та 4.

Залежності $\ln\rho(1/T)$ та $\alpha(1/T)$ Zr_{1-x}V_xNiSn (рис. 3) є типовими для сильно легованих та сильно компенсованих напівпровідників [9], а наявні активаційні ділянки вказують на кілька механізмів переносу заряду. Такими механізмами є активація носіїв струму з рівня Фермі ϵ_F у зони неперервних енергій (високі температури) та стрибова провідність по енергетичних станах, близьких до рівня Фермі ϵ_F (низькі температури). Залежності $\ln\rho(1/T)$ Zr_{1-x}V_xNiSn описує відоме співвідношення [9]:

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

де перший член за високих температур описує активацію носіїв струму ϵ_1^p з рівня Фермі ϵ_F на рівні протікання зон неперервних енергій, а другий, низькотемпературний, – стрибоку провідність ϵ_3^p .

Температурні залежності коефіцієнта термо-ерс $\alpha(1/T)$ Zr_{1-x}V_xNiSn описуються залежністю [11]:

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

де γ – параметр, що залежить від механізмів розсіювання. З високотемпературних ділянок залежностей $\alpha(1/T)$ обчислено значення енергії активації ϵ_1^a , які пропорційні амплітуді великомасштабної флуктуації зон неперервних енергій, а з низькотемпературних – значення енергій активації ϵ_3^a , які пропорційні амплітуді модуляції

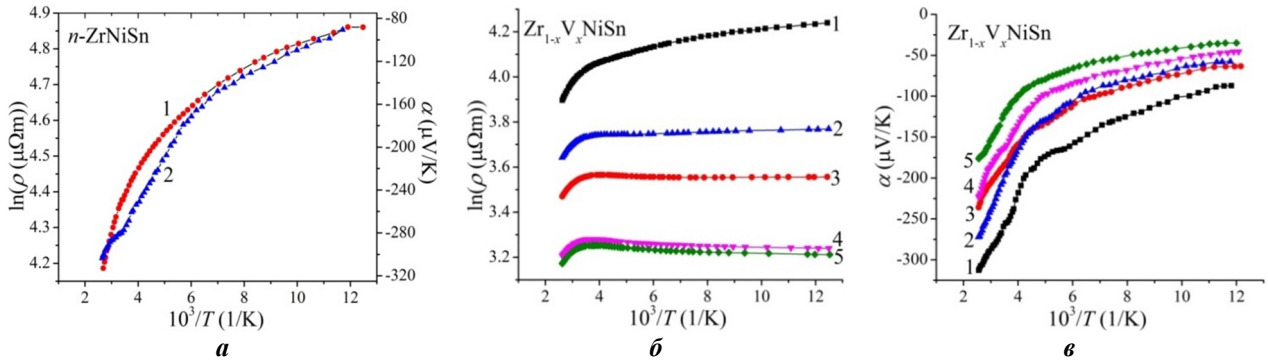


Рис. 3. Температурні залежності питомого електроопору $\ln\rho(1/T)$ (1) та коефіцієнта термо-ерс $\alpha(1/T)$ (2) n -ZrNiSn (а) та $\ln\rho(1/T)$ (б) і $\alpha(1/T)$ (в) $Zr_{1-x}V_xNiSn$: 1 – $x = 0,01$; 2 – $x = 0,03$; 3 – $x = 0,05$; 4 – $x = 0,07$; 5 – $x = 0,10$.

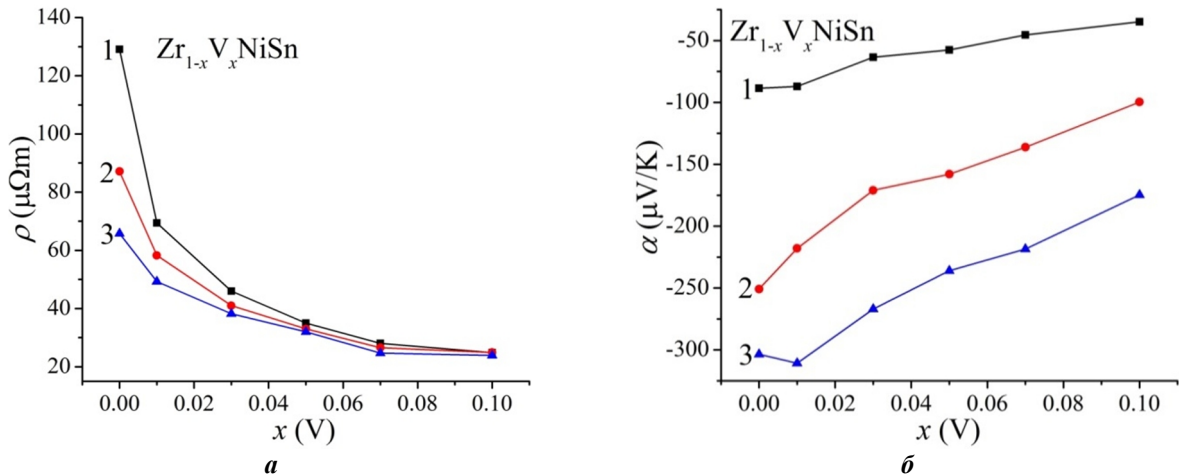


Рис. 4. Зміна значень питомого електроопору $\rho(x)$ (а) та коефіцієнта термо-ерс $\alpha(x)$ (б) $Zr_{1-x}V_xNiSn$ за різних температур: 1 – $T = 80$ К; 2 – $T = 250$ К; 3 – $T = 380$ К.

дрібномасштабної флуктуації СЛКН [1, 9].

З високотемпературної ділянки залежності $\ln\rho(1/T)$ нелегованого напівпровідника n -ZrNiSn (рис. 3, а) обчислено значення енергії активації електронів з донорної зони ε_D^1 на рівень протікання зони провідності $\varepsilon_1^p = 97,6$ меВ. Про те, що має місце саме активація електронів у зону провідності свідчать від'ємні значення коефіцієнта термо-ерс n -ZrNiSn за усіх температур. Оскільки рівень Фермі ε_F фіксований на донорній зоні ε_D^1 , то обчислене значення енергії активації електронів ε_1^p відображає глибину залягання рівня Фермі ε_F відносно краю зони провідності. Отриманий результат співпадає з раніше отриманим [1]. Наявність низькотемпературної активації на залежності $\ln\rho(1/T)$ вказує на існування стрибкової провідності по енергетичних станах донорної зони ε_D^1 з енергією активації $\varepsilon_3^p = 11,9$ меВ. У свою чергу, з високо- та низькотемпературних ділянок залежності $\alpha(1/T)$ обчислені значення енергій активації $\varepsilon_1^a = 83,8$ меВ та $\varepsilon_3^a = 11,5$ меВ, відповідно. Оскільки значення енергії активації ε_1^a відображає амплітуду модуляції зон неперервних енергій n -ZrNiSn [1,9], то близькі значення ε_1^a та ε_1^p є ознакою сильної компенсації напівпровідника.

Уведення домішкових атомів V у структуру сполуки ZrNiSn супроводжується зміною як характеру поведінки залежностей $\ln\rho(1/T)$ та $\alpha(1/T)$, так і значень питомого електроопору та коефіцієнта термо-ерс (рис. 3, 4). Оскільки заміщення атомів Zr

на V повинно генерувати у кристалі $Zr_{1-x}V_xNiSn$ структурні дефекти донорної природи, то збільшення концентрації вільних електронів має привести до зменшення значень питомого електроопору $\rho(x, T)$, що і слідує з рис. 4а. При цьому знак коефіцієнта термо-ерс $\alpha(x, T)$ $Zr_{1-x}V_xNiSn$ залишається від'ємним за усіх концентрацій та температур (рис. 4, б).

Як зазначено вище, структура ZrNiSn є неупорядкованою через часткове зайняття атомами Ni позиції Zr (4а), що генерує структурні дефекти донорної природи. Дослідження структури напівпровідникових твердих розчинів, зокрема, $Zr_{1-x}R_xNiSn$ (R – атоми рідкісноземельних металів), $ZrNi_{1-x}M_xSn$, де M = Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Rh, Ru тощо, показали [1], що за концентрації $x \approx 0,01$ всі атоми Ni покидають позицію 4а: структура упорядковується, а дефекти донорної природи «заліковуються». Таким чином, у випадку $Zr_{1-x}V_xNiSn$ на ділянці концентрацій $x = 0 - 0,01$ відбувається динамічна зміна співвідношення донорів та акцепторів (ступінь компенсації) через:

- ріст концентрації електронів через появу домішкової донорної зони ε_D^2 та збільшення числа донорів при заміщенні атомів Zr на V;

- зменшення концентрації електронів через зникнення домішкової донорної зони ε_D^1 при упорядкуванні структури $Zr_{1-x}V_xNiSn$ у результаті витіснення атомів Ni з позиції 4а атомів Zr («заліковування» дефектів донорної природи).

За більших концентрацій V ($x > 0,01$) у напівпровіднику повинні генеруватися лише структурні дефекти донорної природи, що приведе до росту концентрації електронів та зменшення значень питомого електроопору $\rho(x, T)$, що ми і спостерігаємо на рис. 3, а та 4, а.

Наявність високотемпературних активаційних ділянок на залежностях $\ln\rho(1/T)$ $Zr_{1-x}V_xNiSn$ навіть за «гігантських» концентрацій донорної домішки ($N_D^V \approx 1,9 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ для $x = 0,10$) (рис. 3, б) та від'ємні значення коефіцієнта термо-ерс $\alpha(x, T)$ засвідчують, що рівень Фермі ε_F знаходиться у забороненій зоні біля дна зони провідності. Цей експериментальний факт є другою важливою ознакою того, що у напівпровіднику $Zr_{1-x}V_xNiSn$, окрім донорів, з'являються структурні дефекти акцепторної природи за невідомим механізмом, які компенсують донори (захоплюють вільні електрони, зменшуючи їхню концентрацію), що сповільнює рух рівня Фермі ε_F до зони провідності.

Нагадаємо, що легування n - $ZrNiSn$, наприклад, донорною домішкою Sb ($4d^{10}5s^25p^3$) шляхом заміщення Sn ($4d^{10}5s^25p^2$) приводило до швидкого дрейфу рівня Фермі ε_F до зони провідності та її перетину за концентрації Sb $x \approx 0,02$, що супроводжувалося металізацією провідності $ZrNiSn_{1-x}Sb_x$ [1]. У нашому випадку $Zr_{1-x}V_xNiSn$ металізації провідності (зникнення активаційних ділянок на залежностях $\ln\rho(1/T)$) не спостерігається за усіх температур та концентрацій.

З іншого боку, наявність високотемпературних активаційних ділянок на залежностях $\ln\rho(1/T)$ $Zr_{1-x}V_xNiSn$ (рис. 3, б) дозволяє обчислити значення енергії активації електронів $\varepsilon_1^p(x)$ з рівня Фермі ε_F на край рухливості зони провідності і прослідкувати динаміку положення рівня Фермі ε_F у забороненій зоні напівпровідника. З активаційних ділянок $\alpha(1/T)$ можемо отримати інформацію щодо зміни ступеню компенсації $Zr_{1-x}V_xNiSn$ шляхом обчислення значень енергії активації ε_1^a , які пропорційні амплітуді великомасштабної флуктуації зон неперервних енергій СЛКН.

На рис. 5 наведено зміну значень енергій активації $\varepsilon_1^p(x)$ та $\varepsilon_1^a(x)$ $Zr_{1-x}V_xNiSn$. За найменшої

концентрації домішки $Zr_{1-x}V_xNiSn$, $x = 0,01$, рівень Фермі ε_F зі швидкістю $\Delta\varepsilon_F/\Delta x \approx 77,8 \text{ меВ}/\%V$ стрімко наблизився до рівня протікання зони провідності на відстань 19,8 меВ, тоді як у n - $ZrNiSn$ він знаходився на відстані 97,6 меВ. І це при тому, що на цій концентраційній ділянці відбувалося зменшення концентрації електронів через зникнення домішкової донорної зони ε_D^1 при упорядкуванні структури $Zr_{1-x}V_xNiSn$, що мало би гальмувати рух рівня Фермі ε_F у напрямі зони провідності. З такою ж швидкістю рухався рівень Фермі ε_F до рівня протікання зони провідності у випадку легування n - $ZrNiSn$ донорною домішкою Sb [1].

Однак, за більших концентрацій V відбувається стрімке зменшення швидкості руху рівня Фермі ε_F у напрямі зони провідності. Так, на ділянці концентрацій $x = 0,01 - 0,03$ швидкість руху рівня Фермі ε_F становить $\Delta\varepsilon_F/\Delta x \approx 2,2 \text{ меВ}/\%V$, а на ділянці $x = 0,03 - 0,10$ стає ще меншою і становить $\Delta\varepsilon_F/\Delta x \approx 0,7 \text{ меВ}/\%V$. Оскільки концентрація домішкових атомів V, які повинні генерувати донори, вводиться у матрицю напівпровідника n - $ZrNiS$ за лінійним законом, то за таким же законом мав би рухатися рівень Фермі ε_F до рівня протікання зони провідності $Zr_{1-x}V_xNiSn$. Що є причиною «гальмування» цього руху?

З точки зору фізики напівпровідників це можливо лише за умови одночасного з донорами генерування акцепторів за поки невідомим механізмом. Таким чином, експериментально отриманий результат є третім незаперечним фактором, який засвідчує появу у $Zr_{1-x}V_xNiSn$, окрім донорів, певного числа акцепторів, швидкість генерування яких поступається швидкості генерування донорів, оскільки рівень Фермі ε_F все ж наближається до рівня протікання зони провідності, на що вказують від'ємні значення коефіцієнта термо-ерс.

Даний висновок узгоджується з результатами зміни значень енергії активації $\varepsilon_1^a(x)$ $Zr_{1-x}V_xNiSn$, $x \geq 0,01$ (рис. 5, б), яка відображає ступінь компенсації напівпровідника. Оскільки залежність $\varepsilon_1^a(x)$ відображає співвідношення іонізованих акцепторів та донорів, то за умови від'ємного знаку

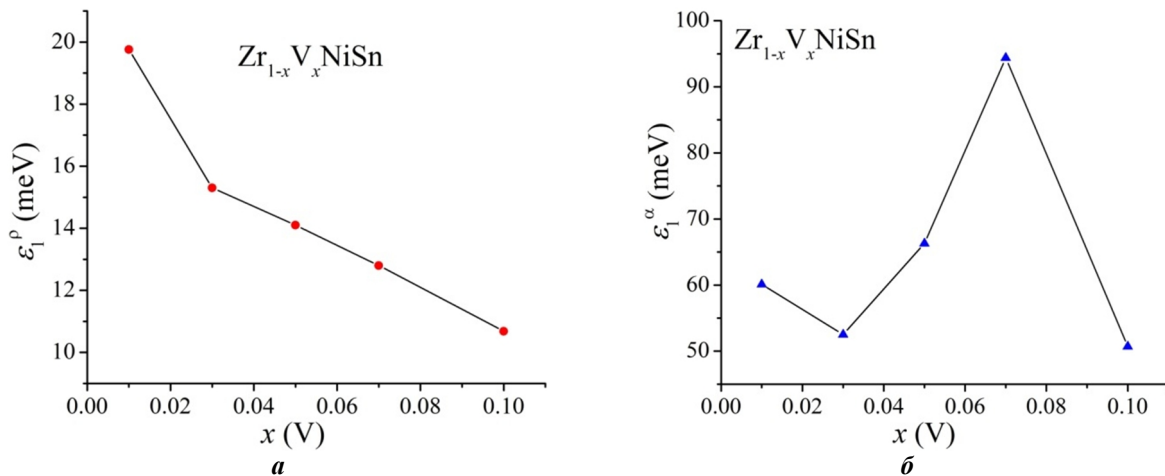


Рис. 5. Зміна значень енергій активації $\varepsilon_1^p(x)$ (а) та $\varepsilon_1^a(x)$ (б) $Zr_{1-x}V_xNiSn$.

коефіцієнта термо-ерс загальне число донорів у $Zr_{1-x}V_xNiSn$ переважає число акцепторів. І чим більшим є це переважання, тим меншими є ступінь компенсації і значення $\varepsilon_1^a(x)$.

Так, у $Zr_{1-x}V_xNiSn$ спочатку має місце зменшення ступеню компенсації, на що вказує зменшення значень енергії активації від $\varepsilon_1^a(x=0) = 83,8$ меВ до $\varepsilon_1^a(x=0,01) = 60,1$ меВ та $\varepsilon_1^a(x=0,03) = 52,5$ меВ. Таке зменшення значень $\varepsilon_1^a(x)$, як і швидкість руху рівня Фермі ε_F до зони провідності, також є нелінійним. Однак, вже за концентрації $x > 0,03$ залежність $\varepsilon_1^a(x)$ стрімко зростає, досягає максимуму за $x = 0,07$, показуючи, що у кристалі генеруються акцептори з більшою швидкістю, ніж донори (однак загальне число іонізованих донорів все ж переважає кількість іонізованих акцепторів). Отриманий результат є додатковим фактором, який вказує на одночасне генерування у $Zr_{1-x}V_xNiSn$ акцепторів та донорів. Ми вважаємо, що в силу структурних досліджень значення енергії активації $\varepsilon_1^a(x=0,10) = 50,7$ меВ не може вважатися таким, що відповідає реальному стану у напівпровіднику через можливе шунтування струму каналами другої фази.

Таким чином, наведені експериментальні результати кінетичних та енергетичних досліджень підтвердили прогнозований складний характер входження атомів V у матрицю напівпровідника $Zr_{1-x}V_xNiSn$, на що вказувало неочікуване збільшення значень періоду елементарної комірки $a(x)$ (рис. 2). Елементарний аналіз показує, що досягти, з одного боку, збільшення значень періоду елементарної комірки $a(x)$, а з іншого, появи акцепторів у $Zr_{1-x}V_xNiSn$, можна лише за умови часткового зайняття атомами V кристалографічної позиції 4c менших за розміром атомів Ni ($r_{Ni} = 0,124$ нм). Якщо ж витіснені атоми Ni займатимуть тетраедричні пустоти структури, як це було у випадку $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ [5, 6], то в $Zr_{1-x}V_xNiSn$ генеруватимуться також

структурні дефекти донорної природи.

Наведені міркування вимагають підтвердження розрахунками електронної структури для різних варіантів просторового розташування атомів у матриці напівпровідника, які покажуть рух рівня Фермі ε_F . Співставлення результатів розрахунків з описаними вище експериментально отриманими і дасть остаточну відповідь про механізм входження атомів V у структуру n - $ZrNiSn$. Саме це буде предметом наших наступних досліджень.

Висновки

Таким чином, на основі наведених результатів можемо припустити, що в $Zr_{1-x}V_xNiSn$ для забезпечення стійкості структури та принципу електронейтральності одночасно генеруються як структурні дефекти акцепторної природи, так і донорної (ефективний заряд яких є протилежним), концентрація яких росте при збільшенні вмісту V. Встановлення механізмів генерування акцепторів та донорів вимагає додаткових досліджень напівпровідникового твердого розчину $Zr_{1-x}V_xNiSn$, чому буде присвячена наша наступна робота.

Ромака В.А. – професор, д.т.н., к.ф.-м.н.
Ромака Л.П. - к.х.н., провідний науковий співробітник;
Стадник Ю.В. - к.х.н., провідний науковий співробітник;
Горинь А.М. - к.х.н., старший науковий співробітник;
Крайовський В.Я. - к.т.н., доцент, проректор;
Романів І.М. – аспірант;
Гаранюк П.І. - к.т.н., доцент.

- [1] В.А. Ромака, В.В. Ромака, Ю.В. Стадник, Інтерметалічні напівпровідники: властивості та застосування (видавництво Львівської політехніки, Львів, 2011).
- [2] Л.И. Анатычук, Термоэлементы и термоэлектрические устройства (Наукова думка, Київ, 1979).
- [3] V.V. Romaka, P. Rogl, L. Romaka, Yu. Stadnyk, A. Grytsiv, O. Lakh, V. Krayovsky, Intermetallics 35, 45 (2013). (DOI:doi.org/10.1016/j.intermet.2012.11.022).
- [4] В.В. Ромака, Л.П. Ромака, В.Я. Крайовський, Ю.В. Стадник, Станіди рідкісноземельних та перехідних металів (видавництво Львівської політехніки, Львів, 2015).
- [5] Л.П. Ромака, Ю.В. Стадник, В.А.Ромака, А.М. Горинь, В.Я. Крайовський, ФХТТ, 19 (№1), 21 (2018). (DOI:doi: 10.15330/pcss.19.1.21-28).
- [6] Л.П. Ромака, Ю.В. Стадник, В.В. Ромака, П.-Ф. Рогль, В.А. Ромака, А.М. Горинь, ФХТТ 19(2), 151 (2018). (DOI:doi: 10.15330/pcss.19.2.151-158).
- [7] В.А. Ромака, P. Rogl, Л.П. Ромака, Ю.В Стадник, В.Я. Крайовський, Д. Качаровський, А.М. Горинь, Термоелектрика 3, 24 (2016).
- [8] Л.П. Ромака, Ю.В. Стадник, В.А.Ромака, А.М. Горинь, П.-Ф. Рогль, В.Я. Крайовський, З.М. Рикавець, ФХТТ 18 (1), 41 (2017). (DOI:doi: 10.15330/pcss.18.1.41-48).
- [9] В. I. Shklovskii and A. L. Efros, Electronic Properties of Doped Semiconductors (Springer, NY, 1984).
- [10] T. Roisnel, J. Rodriguez-Carvajal, Mater. Sci. Forum, Proc. EPDIC7, 378-381, 118 (2001).
- [11] Н. Мотт, Э. Дэвис, Электронные процессы в некристаллических веществах (Мир, Москва, 1982).

V.A. Romaka^{1,2}, L.P. Romaka³, Yu.V. Stadnyk³, A.M. Horyn³,
V.Ya. Krayovsky¹, I.M. Romaniv³, P.I. Garanuyk¹

Investigation of structural, electrokinetic and energy state properties of the semiconductive $Zr_{1-x}V_xNiSn$ solid solution

¹Ya. Pidstryhach Institute for Applied Problems of Mechanics and Mathematics National Academy of Sciences of Ukraine, 3-b, Naukova Str., Lviv, 79060, Ukraine, e-mail: vromaka@polynet.lviv.ua;

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

³Ivan Franko National University of Lviv, 6, Kyryla and Mefodiya Str., Lviv, 79005, Ukraine, e-mail: lyubov.romaka@gmail.com

Structural, electrokinetic and energy state characteristics of the $Zr_{1-x}V_xNiSn$ semiconductive solid solution ($x = 0 - 0.10$) were investigated in the temperature interval 80 – 400 K. It was shown that doping of the $ZrNiSn$ compound by V atoms ($r_V = 0.134$ nm) due to substitution of Zr ($r_{Zr} = 0.160$ nm) results in increase of lattice parameter $a(x)$ of $Zr_{1-x}V_xNiSn$ indicating unforecast structural change. Based on analysis of the motion rate of the Fermi level $\Delta\varepsilon_F/\Delta x$ for $Zr_{1-x}V_xNiSn$ in direction of the conduction band it was concluded about simultaneous generation of the structural defects of the donor and acceptor nature (donor-acceptor pairs) by unknown mechanism and creation of the corresponding energy levels in the band gap of the semiconductor.

Keywords: solid solution, electrical conductivity, thermopower coefficient, Fermi level.

В.В. Прокопів¹, І.В. Горічок¹, Т.О. Семко¹, Р.О. Дзумедзей¹,
Г.Д. Матеїк², О.І. Хшановська¹

Термодинамічний аналіз дефектної підсистеми кристалів плюмбум телуриду з домішкою оксигену

¹Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, ул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ,
76018, Україна, E-mail: fcss@pu.if.ua

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

Досліджено електрофізичні властивості (питома електропровідність, коефіцієнт термо-ЕРС, ефект Холла) плюмбум телуриду отриманого пресуванням порошку. При цьому порошок попередньо проходить термічну обробку при 300 оС на повітрі для насичення його оксигеном. Для інтерпретації отриманих експериментальних даних запропоновано модель дефектної підсистеми легованих оксигеном кристалів плюмбум телуриду.

Ключові слова: плюмбум телурид, легування, пресування, термо-ЕРС.

Стаття постуила до редакції 11.02.2019; прийнята до друку 15.03.2019.

Вступ

Плюмбум телурид – напівпровідниковий матеріал групи А4В6, який використовується для створення термоелектричних перетворювачів енергії [1-3]. Особливо ефективними є матеріали отримані методом пресування порошку, що з одного боку дозволяє відносно незалежно керувати електронною та фононною підсистемою, а з іншого – створювати зразки потрібного розміру і форми. Крім того, пресовані матеріали на основі РbТе характеризуються кращими механічними властивостями у порівнянні з монокристалічними [4-6].

При використанні методу пресування порошку для отримання термоелектричних матеріалів значно зростає кількість технологічних операцій необхідних для отримання термоелемента готового для дослідження чи практичного використання. Незважаючи на те, що переважно всі ці процедури проводяться у захисній атмосфері інертного газу, повністю уникнути взаємодії матеріалу з атмосферним киснем складно. Тому дослідження впливу оксигену на властивості РbТе є актуальною задачею.

У роботах [7-8] показано, що дифузія оксигену у РbТе може призводити до виникнення приповерхневих областей р-типу провідності з концентрацією носіїв $\approx 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Товщина цього шару залежатиме від часу експозиції, температури і

може становити десятки мікрометрів, що є величиною співмірною з розміром зерен РbТе, що використовуються для пресування термоелементів. Завданням даної роботи було отримати зразки методом пресування з порошку відпаленого на повітрі, провести вимірювання концентрації носіїв у них та запропонувати модель дефектної підсистеми для інтерпретації отриманих даних.

I. Методика експерименту

Синтез досліджуваних напівпровідникових матеріалів проводили методом сплавлення компонентів у вакуумованих ампулах з кварцового скла марки Рігех. Ампули виготовляли з трубок зовнішнім діаметром 20 мм та товщиною стінки 2 мм. Перед завантаженням шихти ампули піддавали травленню сумішшю азотної та соляної кислот. Для синтезу використовували речовини виробництва AlfaAesar чистотою 99,999 %. Відкачування здійснювали до тиску 10^{-4} Па з використанням вакуумного поста HiCubeEco.

Вакуумовану ампулу з шихтою поміщали горизонтально у муфельну піч Naberzerm, що дозволяла проводити всі процедури нагріву-охолодження автоматично. Синтез проводили у кілька етапів: нагрів до 500 °С і витримка 1 год, нагрів до 700 °С і витримка 3 год, нагрів до 1020 °С і витримка 1 год, охолодження до 900 °С і витягування

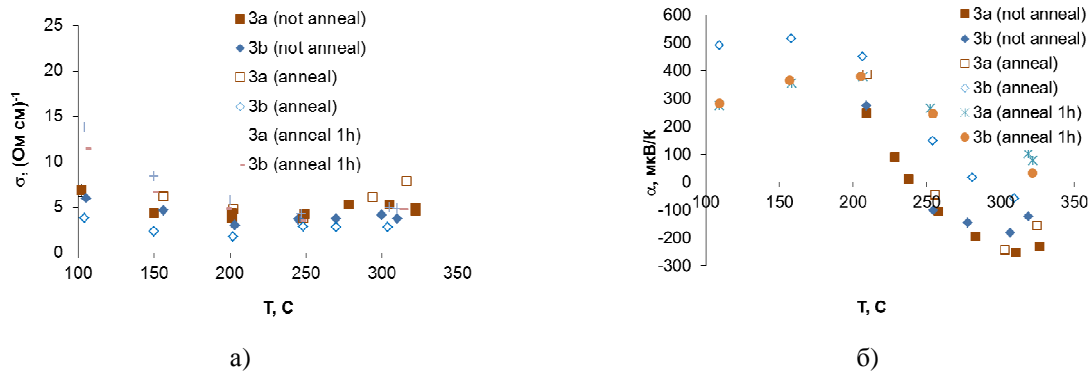


Рис. 1. Температурні залежності питомої електропровідності σ (а) та коефіцієнта термо-ЕРС α (б) зразків пресованих з порошку відпаленого на повітрі при 350 °С 2 год. Тиск пресування 1.5 ГПа (notanneal – невідпалені зразки, anneal – зразки відпалені при 500 °С 15 хв, anneal 1h – зразки відпалені при 500 °С 1 год).

з печі.

Зразки для вимірювання електрофізичних параметрів отримували методом пресування порошку, який отримували розмелюванням синтезованих злитків у агатовій ступці. Відпал порошоків на повітрі проводили у посудині з кварцового скла. Для пресування зразків відбирались фракції розміром (50 - 500) мкм.

Тиск пресування зразків становив 1,5 ГПа. Діаметр пресованих зразків становив 5 або 8 мм (в залежності від необхідних вимірювань), а співвідношення висоти до діаметру – $\approx 1:1$. Отримані зразки відпалювались в аргоні при температурі 500 °С.

Методика вимірювання електрофізичних параметрів та ефекту Холла детально описана в [9].

II. Результати експерименту та їх аналіз

Зразки пресовані з порошку, що відпалювався на повітрі при температурі 200 °С впродовж 5 год демонстрували відмінні властивості, що може бути свідченням незавершеності дифузійних процесів за такої температури та часу відпалу. Підвищення температури відпалу порошку до 350 °С (час – 2 год, також в процесі нагріву і охолодження порошок знаходився у печі) значно зменшує його питому електропровідність, без зміни якісної залежності $\sigma(T)$ у порівнянні з пресованими зразками PbTe отриманого з не відпаленого порошку [7]. Коефіцієнт термо-ЕРС, при цьому, майже не змінився (у порівнянні з зразком із не відпаленого порошку) (рис. 1).

Після відпалу двох однаково приготовлених зразків 15 хв при температурі 500 °С їх провідність та коефіцієнт термо-ЕРС дещо відрізнялися між собою. Після подовження часу відпалу до 1 год відмінності були відсутні. Важливо, що концентрація носіїв у зразках була однакова вже після відпалу 15 хв.

З рис. 2. видно, що відпал порошку не змінює концентрації носіїв у зразку, якщо сам зразок не

відпалювати. Її температурна залежність і кількісно і якісно є аналогічною до зразків отриманих з не відпаленого порошку [7]. Проте, після відпалу самого зразка температурна залежність концентрації носіїв є подібною до відпалених зразків з не відпаленого порошку, але числові значення n_H – вищі. Такий приріст холлівської концентрації, причому практично однаковий для двох температур відпалу порошку, може свідчити про підвищення дефектності за рахунок взаємодії з оксигеном.

Рентгенографічно оксидних фаз на відпалених порошках не виявлено, а параметр елементарної комірки після відпалу дещо зменшився: для не відпаленого порошку PbTe – 6,45866(14) Å, а відпаленого на повітрі при 350 °С (3год) – 6,45815(15) Å. Отже, відпал порошоків для пресування на повітрі, з одного боку, призводить до зменшення їх питомої електропровідності, а з іншого, до збільшення концентрації носіїв у них. Зменшення провідності зразків виглядає закономірним і

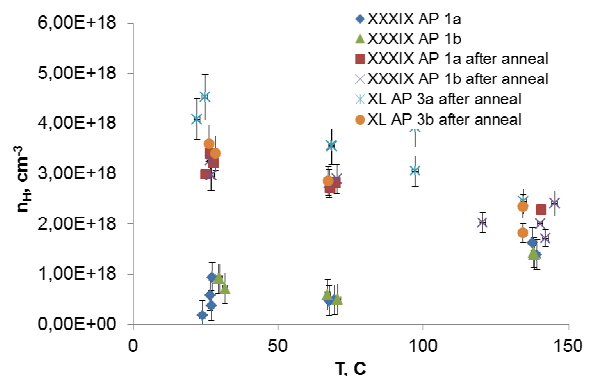


Рис. 2. Залежність холлівської концентрації носіїв від температури для зразків пресованих з порошку відпаленого на повітрі при 200 °С 5 год (зразки XXXIX AP: 1a,1b – зразки не відпалені, 1a afteranneal, 1b afteranneal – зразки відпалені при 500 °С 15 хв) та 350 °С 3 год (зразки XL AP: 3a afteranneal, 3b afteranneal – зразки відпалені при 500 °С 15 хв). Тиск пресування 1,5 ГПа.

зумовлено, найвірогідніше, зменшенням рухливості, через потенціальні бар'єри на границях кристалітів. Ріст концентрації носіїв може бути інтерпретовано в рамках моделі дефектної підсистеми кристалів РbТе:О.

III. Термодинаміка точкових дефектів плюмбум телуриду з домішкою кисню

Концентрації точкових дефектів у кристалі р-типу провідності при заданій температурі Т можуть бути визначені з умови мінімуму вільної енергії кристала [10]:

$$F = F_0 + (E_{O_{Te}^0} + F_{vib, O_{Te}^0})[O_{Te}^0] + (E_{O_i^-} + F_{vib, O_i^-})[O_i^-] + (E_{V_{Pb}^{2-}} + F_{vib, V_{Pb}^{2-}})[V_{Pb}^{2-}] - TS_k - \mu p \quad (1)$$

де F_0 – вільна енергія, що не залежить від наявності дефектів, E – енергія утворення дефекту, F_{vib} – вільна коливна енергія дефекту, $[D]$ – концентрації дефекту D , p – концентрації дірок, S_k – конфігураційна ентропія, μ – хімічний потенціал.

Літературні дані про енергії утворення дефектів заміщення O_{Te} , відсутні. Для їх оцінки було використано формулу:

$$E(O_{Te}) = 6(E_Z^{PbTe} - E_Z^{PbO}), \quad (2)$$

де E_Z^{PbTe} та E_Z^{PbO} – енергії одного зв'язку у плюмбум телуриді та плюмбум оксиді. Множник перед дужками – кількість зв'язків, які утворює атом у структурі NaCl з найближчими сусідами. Використовуючи дані [11], енергія утворення дефектів заміщення O_{Te} $E(O_{Te}) = 4,84 - 5,02 = -0,18$ (eВ)

Вільна коливна енергія дефекту заміщення [10]

$$F_{vib} = x \cdot 3kT \ln \left(\frac{\omega}{\omega_0} \right), \quad (3)$$

де x – кількість атомів, що змінили частоту своїх коливань з ω_0 на ω . Зміна частот коливань атомів в околі дефекту заміщення O_{Te} визначалась за формулою [12]:

$$\frac{\omega}{\omega_0} = \frac{T_0 \theta_{PbTe}}{T_{PbTe} \theta_O} = \frac{54,5 \cdot 125}{1190 \cdot 155} \approx 0,04 \quad (4)$$

тут T_0 , T_{PbTe} – температури плавлення, θ_O , θ_{PbTe} – температури Дебая для кристалів кисню та плюмбум телуриду. Зважаючи на те, що $\omega_0 / \omega \ll 1$, то F_{vib} є від'ємною величиною, а отже, утворення таких дефектів є енергетично вигідним кристалу (при $T = 1000$ К, $F_{vib} \approx -5$ eВ).

Для міжвузлового атома кисню провести аналогічну оцінку енергії утворення дефекту складно, тому дана величина, а також ω/ω_0 вважалась варіаційними параметрами. Слід зазначити, що для визначення вільної коливної енергії міжвузлового атома у формулі (3) справа від знаку рівності повинен бути врахований доданок $3kT \ln \left(\frac{T_0}{T} \right) - kT$

[10], де T_0 – температура Дебая РbТе.

Мінімізацію функції (1) необхідно проводити з урахуванням умови

$$[O_{Te}^0] + [O_i^-] = O_{tot} \quad (5)$$

Конфігураційна ентропія кристалу, при наявності дефектів у катіонній та аніонній підгратках, а також у міжвузлових порожнинах, визначатиметься як:

$$S_k = S_{k,c} + S_{k,a} + S_{k,i} \quad (6)$$

де:

$$S_{k,c} = k \ln(N_c \ln N_c - [V_{Pb}^{2-}] \ln[V_{Pb}^{2-}] - (N_c - [V_{Pb}^{2-}]) \ln(N_c - [V_{Pb}^{2-}]))$$

$$S_{k,a} = k \ln(N_a \ln N_a - [O_{Te}^0] \ln[O_{Te}^0] - (N_a - [O_{Te}^0]) \ln(N_a - [O_{Te}^0]))$$

$$S_{k,i} = k \ln(N_i \ln N_i - [O_i^-] \ln[O_i^-] - (N_i - [O_i^-]) \ln(N_i - [O_i^-]))$$

Хімічний потенціал вільних носіїв заряду можна визначити з рівняння електронейтральності, представленою у вигляді:

$$-2[V_{Pb}^{2-}] - 2[O_i^-] = -N_h a e^{-\frac{E_g + \mu}{kT}}$$

Звідки:

$$\mu = -E_g - kT \ln \frac{2[V_{Pb}^{2-}] + 2[O_i^-]}{N_h}$$

Тоді:

$$\mu p = \left(-E_g - kT \ln \frac{2[V_{Pb}^{2-}] + 2[O_i^-]}{N_h} \right) (2[V_{Pb}^{2-}] + 2[O_i^-])$$

Для проведення процедури мінімізації вільної енергії необхідно знайти похідні від (1) по кожному з дефектів, прирівняти їх до нуля та розв'язати отриману систему рівнянь. Остаточні вирази для розрахунку концентрацій точкових дефектів мають вигляд:

$$[O_{Te}^0] = N_a \exp \left(-\frac{E_{O_{Te}^0} + F_{vib, O_{Te}^0}}{kT} \right). \quad (7)$$

$$\begin{aligned} & ([V_{Pb}^{2-}]) (2[V_{Pb}^{2-}] + 2[O_i^-])^2 = \\ & = N_c N_h^2 \exp \left(-\frac{E_{V_{Pb}^{2-}} + F_{vib, V_{Pb}^{2-}} - 2kT - 2E_g}{kT} \right). \end{aligned} \quad (8)$$

$$[O_i^-] = O_{tot} - [O_{Te}^0] \quad (9)$$

Таким чином, з рівняння (7) отримуємо концентрацію атомів кисню у вузлах телуру; знаючи її, а також O_{tot} , з рівняння (8) визначаємо концентрацію міжвузлових атомів кисню; при відомому $[O_i^-]$ з (8) визначаємо концентрацію вакансій плюмбуму. Рівняння (8), розв'язували чисельно, у середовищі MAPLE 14. З трьох можливих коренів – один дійсний (фізичний) і два комплексно спряжені. Термодинамічні параметри вакансії плюмбуму визначено у роботі [13].

На рисунку 3 представлено результати розрахунку залежності концентрацій точкових дефектів та дірок від температури для РbТе:О. Експериментальні точки – дані вимірювання для зразка XXXIX 1b отриманого пресуванням порошку, який відпалювали на повітрі. Значення O_{tot} варіювалось для досягнення найкращого узгодження розрахункової кривої з експериментальними даними $p(T)$. Отримане найоптимальніше значення становить $O_{tot} = 1,6 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$.

Таблиця 1

Параметри елементів [11] та розраховані деформаційні вклади в енергію утворення комплексів

Елемент	χ , ГПа ⁻¹	r_{cov} , А	$r_{ion}(2-)$, А	ΔE^* , еВ
Pb	0,025	1,47	1,12 (2+)	0,26 0,55
Te	0,048	1,40	1,92 (2-)	
O	0,455	0,73	1,16 (2-)	

* – два значення відповідають розрахунку з використанням ковалентного та іонного (2-) радіусів, відповідно.

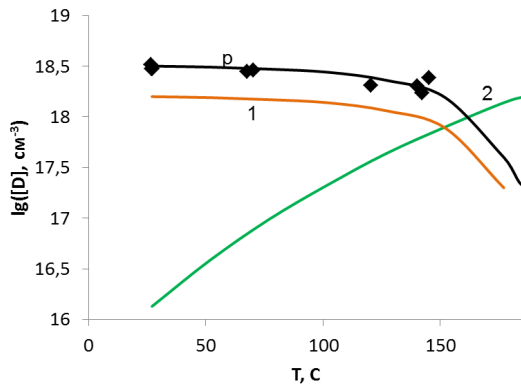


Рис. 3. Залежність концентрації дірок p і точкових дефектів (1 – O_i^{-2} , 2 – O_{Te}^0) від температури у кристалах п्लомбум телуриду з домішкою оксигену ($O_{tot} = 1,6 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$).

Концентрації вакансій п्लомбуму на рисунку не приведені, оскільки дані числові значення знаходились на рівні 10^{12} см^{-3} . Отже, домінуючим точковим дефектом, який визначає температурну залежність вимірюваної холлівської концентрації у діапазоні температур (30 - 150) °C є міжвузлові атоми оксигену. З ростом температури їх концентрація зменшується, а концентрація дефектів заміщення O_{Te} – зростає. При температурі 150 °C концентрація останніх починає переважати концентрацію міжвузлових атомів. Проте, в даному температурному діапазоні для більш коректного визначення типу домінуючого дефекту та його концентрації варто було б врахувати активну генерацію власних носіїв заряду.

На основі отриманих розрахункових залежностей можна припустити, що дифузія атомів оксигену вглиб приповерхневого шару здійснюється по міжвузлових позиціях де й локалізуються термодинамічно рівноважні дефекти O_i^{-2} . Попри значно меншу енергію утворення дефекти заміщення O_{Te} не можуть утворюватись при даній температурі оскільки для цього необхідним є вихід атома телуру з свого вузла, а енергія цього процесу становить близько 3 еВ [13], тобто є досить високою. Такий висновок, зокрема підтверджується і низькою концентрацією вакансій п्लомбуму, для яких енергія утворення теж становить $\approx 3 \text{ еВ}$ [13]. З підвищенням температури, ймовірність виходу атомів телуру зі свого вузла зростає, що сприяє росту концентрації дефектів заміщення O_{Te} , існування яких, згідно вище

проведеного розрахунку, є енергетично більш вигідним для кристалу.

Проте, дана модель не може пояснити зменшення параметра елементарної комірки для зразків отриманих з порошку, що відпалювався на повітрі. Відмінність радіусів оксигену та телуру створює передумови для виникнення вакансій у найближчому до атома заміщення вузлі, тобто утворення дефектного комплексу $O_{Te}-V_{Pb}$. Його існування могло б пояснити спостережувані закономірності для величини a .

Енергія утворення комплексу «домішковий атом – вакансія п्लомбуму» може бути визначена за теорією, запропонованою у [14]. Вкорінення домішки у вузол ґратки спричинює виникнення локальних деформацій навколо дефекту через неоднаковість радіусів основного атома і атома заміщення. Ці деформації змінюють енергію утворення вакансії у околі дефекту, і цю зміну кількісно можна визначити за формулою [14]:

$$\Delta E \approx \frac{6\pi(r_{Te} - r_O)^2 r_O}{z(1 - \alpha)x_{Te}}, \quad \alpha = \frac{(1 + \eta)x_{Te}r_O}{2(1 - \eta)x_{O}r_{Te}} \quad (10)$$

r_{Te} , r_O – ковалентні радіуси домішкового атома та атома що заміщується, x_O і x_{Te} – стискуваності домішкового атома та атома що заміщується, η – коефіцієнт Пуассона основної речовини ($\eta_{PbTe} = 0,67$ [15]).

Якщо дефекти, які утворюють комплекс іонізовані, то необхідно враховувати електростатичну енергію їх взаємодії:

$$\Delta E_K = \frac{z_{V_{Te}} z_{Ln_{Pb}} \cdot e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r}, \quad (11)$$

де z_i – заряди дефектів, r – відстань між ними. Проте, оксиген у вузлі телуру, найімовірніше, перебуває у електронейтральному стані, тому даний доданок не є актуальним.

З іншого боку, у випадку моделі чисто іонного зв'язку відносно кристалічної ґратки оксиген у аніонній підґратці повинен мати заряд -2, а отже між даним атомом та двократно негативно іонізованою вакансією свинцю може виникати електростатичне відштовхування. Але, зважаючи на високу статичну діелектричну проникність $\epsilon(PbTe) = 400$ [16] (а для розрахунку необхідно використовувати саме статичну діелектричну проникність [14]) $\Delta E_K = 0,02 \text{ еВ}$, що практично не впливатиме на результат розрахунку. Відстань між дефектами приймалась рівною міжатомній відстані у ідеальному кристалі $PbTe$ ($r(V_{Pb}-O_{Te}) \approx 3,23 \text{ \AA}$).

Згідно проведеного розрахунку (табл. 1) енергія утворення комплексу (тобто, енергетичний вигравш при його утворенні) становить 0,26 еВ при використанні для розрахунку ковалентного радіусу, чи 0,55 еВ при використанні іонного радіусу. Такі значення енергій утворення комплексів свідчать про те, що їх концентрації можуть бути високими.

Висновки

1. При відпалі порошку РbТе на повітрі за температури 300 °С атоми кисню активно взаємодіють з ним, дифундуючи вглиб та підвищуючи концентрацію дірок. Даний процес характеризується виходом на насичення за певних технологічних параметрів відпалу, а максимальні спостережувані концентрації носіїв становлять $(4,0-5,0) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$.

2. Експериментально вимірювані температурні залежності концентрації носіїв можуть бути пояснені в рамках моделі, що враховує локалізацію атомів кисню у міжвузлових позиціях або у аніонних вузлах. При цьому, слабка температурна залежність $n_n(T)$ може бути зумовлена зміною домінуючого механізму входження атомів кисню зі зміною

температури.

3. Для глибшого аналізу дефектної підсистеми кристалів РbТе:О необхідним є проведення розрахунків з використанням моделі, що враховує утворення дефектного комплексу $V_{\text{Рb}}-O_{\text{Te}}$, розрахунок енергій утворення якого дає підстави вважати, що концентрації даних дефектів можуть бути співмірними з концентраціями інших домінуючих точкових дефектів.

Робота виконана в рамках виконання проектів за державним замовленням МОН України, державні реєстраційні номери 0117U006425 та 0119U100062.

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

Горічок І.В. – кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник;

Семко Т.О. – кандидат фізико-математичних наук;

Дзумедзей Р.О. – науковий співробітник;

Матеїк Г.Д. – кандидат фізико-математичних наук, доцент;

Хшановська О.І. – магістрант.

- [1] Л.И. Анатычук, Термоэлементы и термоэлектрические устройства: Справочник (Наукова думка, Київ, 1979).
- [2] А.О. Епремян, В.М. Арутюнян, А.И. Ваганян, International scientific journal for alternative energy and ecology 5 (25), 7 (2005).
- [3] А.В. Дмитриев, И.П. Звягин, УФН 180 (8), 821 (2010) (DOI: 10.3367/UFNr.0180.201008b.0821).
- [4] Е.П. Сабо, Термоэлектричество (3), 30 (2000).
- [5] А.В. Кузнецов, С.Д. Летюченко, В.В. Моцкін, Термоелектрика (2), 43 (2002).
- [6] Li-Dong Zhao, Vinayak P. Dravid, and Mercouri G. Kanatzidis, Energy Environ. Sci., 7, 251–268, (2014).
- [7] I.V. Horichok, V.V. Prokopiv, R.I. Zapukhlyak, O.M. Matkivskiy, T.O. Semko, I.O. Savelikhina, T.O. Parashchuk, Journal of Nano- and Electronic Physics, 10(5), 05006 (2018) (DOI: 10.21272/jnep.10(5).05006).
- [8] I.V. Horichok, M.O. Galushchak, T.O. Semko, O.M. Matkivskiy, R.O. Dzumedzey, Physics and Chemistry of Solid State, 19(2), 317 (2018) (DOI: 10.15330/pcss.19.2.147-150).
- [9] I. V. Horichok, I. M. Lischynskyy, S. I. Mudryy, A. S. Oberemok, T. O. Semko, I. M. Hatsevych, O.M. Matkivskyy, G. D. Mateyik, R. O. Dzumedzey, SEMST, 14 (3), 53 (2017) (DOI: 10.18524/1815-7459.2017.3.105564).
- [10] І.В. Горічок Термодинаміка і кристалохімія точкових дефектів у бездомішкових та легованих галогенами (Cl, Br, I) кристалах кадмій телуриду. Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.21 – хімія твердого тіла. Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника. (Івано-Франківськ, 2010).
- [11] С. С. Бацанов, Структурная химия. Факты и зависимости (Диалог-МГУ, Москва, 2000).
- [12] В.В. Светухин, С.В. Булярский, Д.В. Санчишин, Письма в ЖТФ 30 (6), 9 (2004).
- [13] D.M. Freik, I.V. Horichok, M.V. Shevchuk, L.V. Turovska, Physics and Chemistry of Solid State 12(2), 378 (2011).
- [14] А. Сакалас, З. Янушкевичюс, Точечные дефекты в полупроводниковых соединениях (Наука, Москва, 1988).
- [15] Л. А. Сергеева, НМ 16(8), 1346 (1980).
- [16] Ю.Н. Равич, В.А. Ефимова, В.А. Смирнова, Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца РbТе, РbSe, РbS (Наука, Москва, 1968).

V.V. Prokopiv¹, I.V. Horichok¹, T.O. Semko¹, R.O. Dzumedzey¹,
G.D. Mateik², O.I. Khshanovska¹

Thermodynamic Analysis of the Defective Subsystem of Lead Telluride Crystals with Impurity of Oxygen

¹Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, 57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine, E-mail: fcss@pu.if.ua

²Ivano-Frankivsk National Technical University of Oil and Gas, 15, Karpatska Str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine.

Electrophysical properties (specific conductivity, Seebeck coefficient, Hall effect) of the lead telluride obtained by pressing of the powder were investigated. In this case, the powder was pre-heat treated at 300 oC in the air to saturate it with oxygen. To interpret the experimental data obtained, a model of a defect subsystem of crystals of lead telluride with impurity of oxygen is proposed.

Keywords: Lead telluride, doping, pressing, Seebeck coefficient.

V.P. Makhniy¹, P.P. Horley², M.M. Berezovskiy¹

Application of modulation spectroscopy for defining band gap of Cd_{1-x}Mn_xTe solid solution

¹Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University, Kotsyubinsky Str. 2, 58012 Chernivtsi, Ukraine.

e-mail: vpmakhniy@gmail.com

²Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C. (CIMAV) Chihuahua/Monterrey, Av. Miguel de Cervantes 120, 31109 Chihuahua, México

The modulation spectroscopy was used for defining band gap of monocrystalline Cd_{1-x}Mn_xTe solid solutions, the properties of which vary with molar composition x and the surface preparation quality. It was found that for such samples it is useful to measure differential transmission spectrum T'_w , the main peak of which is governed by the composition x and the substrate thickness d . Therefore, it is important to measure $E_g(d)$ for at least three samples of the same composition and different thickness. Using these data, the band gap can be obtained by extrapolating $E_g(d)$ dependence in a logarithmic scale up to intersection with the energy axis at $\lg d = 0$, which corresponds to the sample thickness of 1 μm .

Keywords: semiconductor, band gap, modulation spectroscopy.

Article acted received 11.02.2019; accepted for publication 15.03.2019.

Introduction

Band gap (E_g) is one of the most important parameters of a semiconductor material that determines its physical properties, establishing the possible application ranges. Among the many methods used to determine E_g , optical measurement remain the most popular [1] by being non-destructive and allowing to study the response of the material under different external influences such as temperature, pressure, electric and magnetic fields, presence of ionizing radiation, etc. Many of optical methods consist in analysis of reflection spectrum R_ω , either alone or compounded with the absorption spectrum K_ω for the energies approaching the expected value of material's band gap. The obtained experimental curves are then fitted with a set of theoretical models seeking to determine band gap value with major precision, yet each such fitting may have its subtle drawbacks. As absorption spectrum is usually calculated from the transmission spectral data T_ω measured close to the edge of intrinsic absorption [2], it is important to ensure the reliability of T_ω measurement using very thin samples ($d \leq 100 \mu\text{m}$), growing of which may be quite complicated from technological point of view.

For thicker samples it is more appropriate to measure reflection spectra, which are independent on sample

thickness. At the same time, the precision and reliability of reflection spectra are defined by the structural perfection of material and the quality of the sample surface. To obtain material with high structural perfection it is necessary to fine-tune many parameters of growing process in order to ensure good control over chemical composition and crystallographic orientation, to reduce the concentration of point defects, etc., all of which add quality constraints to both material growth technology and sample preparation technology. Therefore, it is important and timely to develop a simple and reliable method for determination of semiconductor band gap. For this purpose, we propose to use modulation spectroscopy [3, 4], illustrating its potential with an example study of Cd_{1-x}Mn_xTe solid solutions.

I. Samples and research methodology

We have chosen Cd_{1-x}Mn_xTe as an object of study because addition of manganese to the solid solution produces a diluted magnetic semiconductor with a number of important physical properties – the Giant Faraday effect and spin splitting, inter-center optical transitions, and non-linear transmission [5, 6]. These remarkable properties open promising application perspectives for Cd_{1-x}Mn_xTe in the fields of magneto-

optics, spintronics, lasers, and power optics. It is important to mention that increase of manganese molar content x leads to larger values of E_g , enhancing temperature and radiation stability of the crystals and devices based on them. Unfortunately, the same high molar content x deteriorates structural perfection of the material, though solid solution is considered to be homogeneous for $x \leq 0.77$ [6]. Reference [7] reports that $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ may contain cubic-phase clusters of $\beta\text{-MnTe}$ as structural imperfections due to the presence of a UV band in photoluminescence spectrum of the samples with $x = 0.05\text{-}0.5$ with its peak centered at 3.24 eV that corresponds to the band gap of $\beta\text{-MnTe}$ at 300 K [8].

The present research was carried out for a set of flat samples $4 \times 4 \text{ mm}^2$ in size, cut from a Bridgman-grown bulk $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$. The melt used for crystal growth contained different concentrations of Mn ($x = 0.04$; $x = 0.1$; $x = 0.25$ and $x = 0.4$). The samples obtained featured p-type conductivity defined by intrinsic defects at room temperature. Series of samples of the same composition were produced; these were further polished to achieve the required variation of thickness d . First, the thickness of the samples was adjusted by polishing them with diamond paste AM5. The obtained plates were further mechanically polished and chemically etched in bromine methanol, completing the process with careful rinsing in distilled water. The resulting samples featured mirror-reflecting surface. Three samples with different thickness in the range 150-750 μm were produced for every composition x mentioned above.

The differential spectra of reflection R'_W and transmission T'_W were measured using the universal measuring setup including the diffraction monochromator MDR-23 and a standard synchro-detector. We used a halogen lamp with a smooth radiation spectrum as a light source. The spectra were

recorded with the photomultiplier FEU-112. The λ -modulation was achieved by oscillation of a flat mirror of MDR-23 monochromator with a frequency of 33 Hz. All measurements were performed at room temperature.

II. Results and discussion

The solid solution $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ features zinc blend structure in the entire composition range, decreasing its lattice constant linearly with increase of x [6]. Under these circumstances, it is natural to expect that dependence of $E_g(x)$ should be linear as well, which is confirmed experimentally by the empirical relation [9-11]

$$E_g(x) = E_{g0} + ax. \quad (1)$$

At the same time, experiment measures deviate from the values $E_{g0} = 1.5 \text{ eV}$ and $a = 1.74 \text{ eV}$ expected from a straightforward application of linear band gap regression carried out for the limit cases of $x = 0$ (CdTe , $E_g = 1.5 \text{ eV}$ at 300K) and $x = 1$ (MnTe , $E_g = 3.24 \text{ eV}$ at 300 K). This idealized linear dependence is plotted in Figure 1, curve 1. Several experimental band gap values are displayed in the same figure for comparison. The experimental points after Refs. [9-11] are marked with triangles and circles; our data are shown with squares, featuring very good agreement with the theoretical curve.

As one can see, for low manganese content $0 \leq x \leq 0.15$, the band gap values matching the theoretical prediction were reported in Ref. [11]. These values were obtained from reflection measurements performed over freshly-cleaved surfaces. At the same time, the use of absorption spectra provides considerably underestimated band gap value for a wide range of x [9, 11]. This problem is predicted by the Bouguer law, in accordance to which the edge of fundamental absorption for a direct-

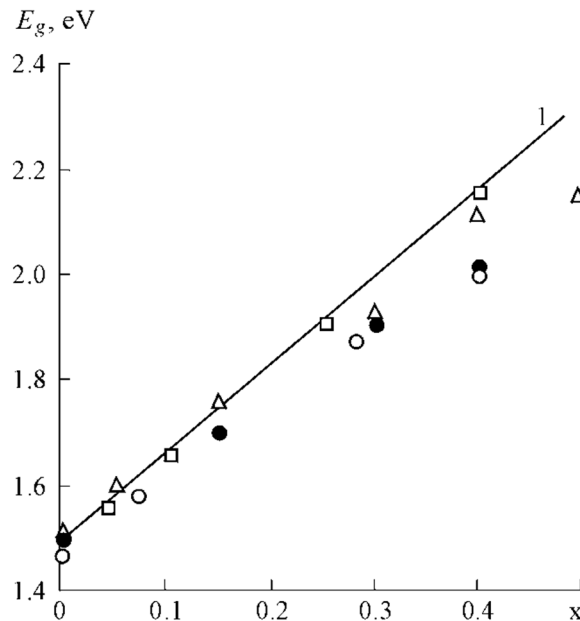


Fig. 1. Band gap variation $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ solid solutions with molar content x . Theoretical curve 1 was calculated using Eq. (1) with $E_{g0} = 1.5 \text{ eV}$ and $a = 1.74 \text{ eV}$. The experimental points were adapted from the following sources: empty circles, Ref. [9]; filled circles, Ref. [10]; triangles, Ref. [11]. Squares plot our measurements at $T = 300 \text{ K}$.

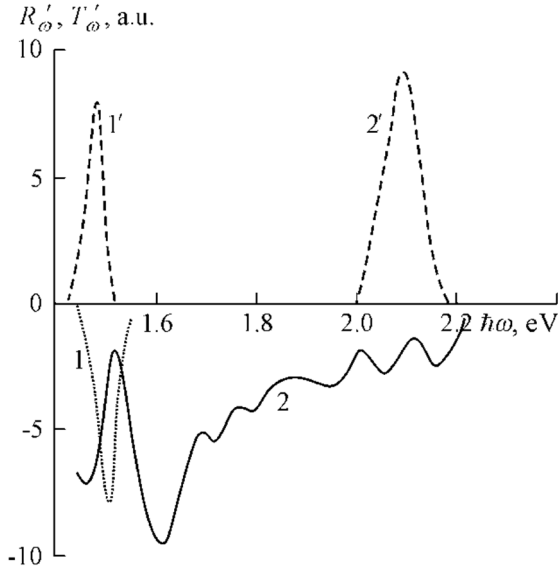


Fig. 2. Differential optical reflection R'_W (curves 1, 2) and transmission T'_W (curves 1', 2') for CdTe (curves 1, 1') and $\text{Cd}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{Te}$ (curves 2, 2') measured at $T = 300$ K.

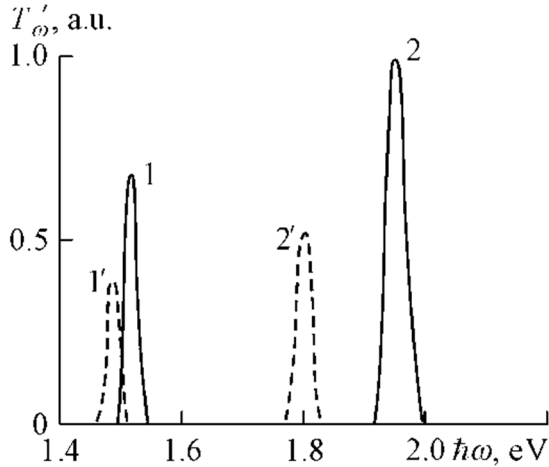


Fig. 3. Differential optical transmission T'_W for the samples of $\text{Cd}_{0.96}\text{Mn}_{0.04}\text{Te}$ (curves 1, 1') and $\text{Cd}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{Te}$ (curves 2, 2') with thickness of $750 \mu\text{m}$ (curves 1, 2) and $170 \mu\text{m}$ (curves 1', 2'), measured at $T = 300$ K.

band semiconductor suffers red-shift upon increase of sample thickness. The band gap values for $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ reported in Ref. [10] are also underestimated, though they were obtained from reflection measurements. This problem, to our opinion, appears because the R'_W curves feature considerable sensitivity on sample structural perfection and the quality of surface preparation. We illustrate this point with Figure 2, showing that the curve of R'_W for $\text{Cd}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{Te}$, in contrast to that of CdTe, has numerous peaks that considerably complicate definition of the band gap. It is important to mention that the samples used to measure the data for Fig. 2 were prepared using the same technological procedure and

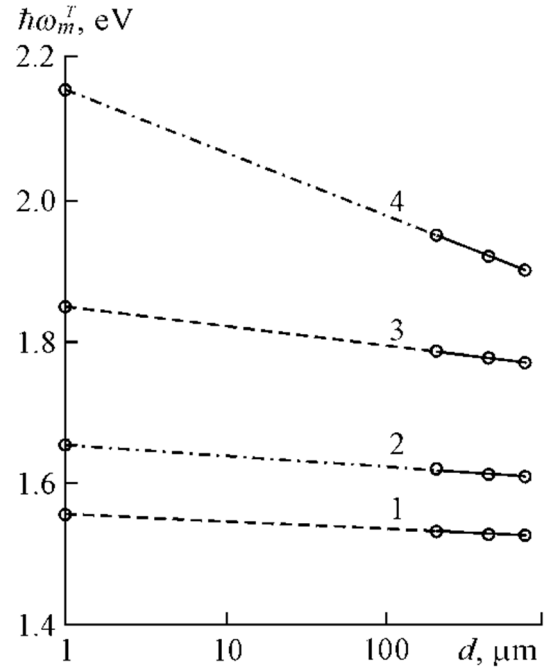


Fig. 4. Shifting of differential transmission peaks for different thickness of $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ samples, measured for the following Mn contents: 1) $x = 0.04$, 2) $x = 0.10$, 3) $x = 0.25$ (3) and 4) $x = 0.40$. All measurements were carried out at $T = 300$ K.

their surfaces were mirror-reflective upon visual inspection.

In contrast to R'_W curves, the differential spectra of optical absorption T'_W featured a single band centered at $\hbar\omega_m^T \approx E_g$ for all samples produced in this study (Fig. 3). As one can see from the figure, the position of $\hbar\omega_m^T$ shifts as sample thickness varies, in full accordance with predictions provided by Bouguer law.

The empirical formula describing the experimental dependence of band gap on the sample thickness d is reported in Ref. [12]:

$$E_g(d) = E_g - b \lg d \text{ [eV]}. \quad (2)$$

Here parameter β determines the slope of a segment plotted in coordinates $E_g(d) - \lg d$, and the value of E_g is obtained as an intersection of the aforementioned segment with the energy axis for $\lg d = 0$. The latter corresponds to $d = 1 \mu\text{m}$, which is important value of thickness as for semiconductor samples with $d \leq 1 \mu\text{m}$ optical transmission for energies lower than band gap value becomes almost independent on $\hbar\omega$. As one can see from Figure 4, Eq. (2) holds well for all $\hbar\omega_m^T(d)$ data produced for the samples of solid solutions studied in this paper. Linear extrapolation of the corresponding segments up to intersection with the ordinate axis provides the band gap value for solid solutions, which fits well the theoretical prediction for the entire range of chemical composition studied (Fig. 1, curve 1 for theoretical data and squares for the experimental data), proving high potential of modulation spectroscopy for

defining the band gap of semiconductor compounds.

thickness. The linear extrapolation of $E_g(d)$ plots is then used to define the band gap of semiconductor material.

Conclusions

We illustrate a successful application of modulation spectroscopy to define band gap of semiconductors. The suggested methodology has considerable benefits in comparison with other optical methods. The precision of obtained band gap values depends on the type of spectra being measured, which in the first place is defined by the quality of the sample surface. For the freshly-cleaved surfaces, it is more convenient to use the differential reflection spectra. For less-perfect surfaces, the most viable approach will be to measure differential transmission spectra for a set of samples with different

Makhniy V.P. - Doctor of Physics and Mathematics, Professor of the Department of Optics and Publishing and Printing;

Horley P.P. - Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Assistant Professor of the Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C. (CIMAV) Chihuahua/Monterrey;

Berezovsky M.M. - Candidate of Sciences (Physics and Mathematics), Senior Fellow of the Department of Optics and Publishing and Printing.

- [1] Yu.V. Vorobiev, V.I. Dobrovolskiy, V.I. Strikha, *Methods for Studying Semiconductors* (Vyshcha Shkola, Kyiv, 1988).
- [2] V.I. Gavrylenko, A.M. Grekhov, D.V. Korbutyak, and V.G. Litovchenko, *Optical Properties of Semiconductors: a Handbook* (Naukova Dumka, Kyiv, 1987).
- [3] M. Cardona, *Modulation Spectroscopy* (Academic Press, London, 1969).
- [4] V.P. Makhniy, *Principles and Methods of Modulation Spectroscopy* (Ruta, Chernivtsi, 2001).
- [5] I.K. Furdyna, *Journal of Applied Physics* 64(4), 22 (1989)
- [6] V.F. Agekyan, N.G. Filosofov, *Diluted Magnetic Semiconductors* (St. Petersburg, 2014).
- [7] I.G. Aksyanov, M.E. Kompan, and M.V. Mesh, *Physics of the Solid State* 49(4), 691 (2007).
- [8] B.P. Zakharchenya, F. Mayer (Eds.), *Optical Orientation* (Nauka, Leningrad, 1989).
- [9] L.A. Kosyachenko, I.V. Rarenko, T. Aoki, V.M. Sklyarchuk, O.L. Maslyanchuk, N.S. Yurtsenyuk, and Z.I. Zaharuk, *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics* 14, 421 (2011).
- [10] P.V. Zhukovskii, Ya. Partyka, P. Vengerek, Yu.V. Sidorenko, Yu.A. Shostak, and A. Rodzik, *Semiconductors* 35(8), 900 (2001). (<https://doi.org/10.1134/1.1393024>).
- [11] S. Kuznetsov. *Physical Processes in Crystals and Thin Layers of Cd_{1-x}Mn_xTe and Heterojunctions Based on Them* (Doctoral Dissertation in Physics, Kishinev, 2015).
- [12] V.P. Makhniy, V.M. Sklyarchuk. *Method of Defining Band Gap of Semiconductor Materials*. Ukrainian patent UA 108138 granted on 11.07.2016.

В.П. Махній¹, П.П. Горлей², М.М. Березовський¹

Застосування модуляційної спектроскопії для визначення ширини забороненої зони твердого розчину Cd_{1-x}Mn_xTe

¹Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича, вул. 2, 58012 Чернівці, Україна,
e-mail: vpmakhniy@gmail.com

²Центр дослідження сучасних матеріалів, С.С. (CIMAV) Чіхуахуа / Монтеррей, Ав. Мігель де Сервантес 120,
31109 Чіхуахуа, Мексика

Для визначення ширини забороненої зони монокристалічних твердих розчинів Cd_{1-x}Mn_xTe, властивості яких змінюються з молярним складом x та якістю підготовки поверхні, використано модуляційну спектроскопію. Виявлено, що для таких зразків доцільно вимірювати диференційний спектр пропускання, основний пік якого регулюється складом x та товщиною підкладки d . Відповідно, потрібно виміряти $E_g(d)$ принаймні для трьох зразків однакового складу та різної товщини. Використовуючи такі дані, екстраполяцією залежності $E_g(d)$ в логарифмічній шкалі у точці перетину з віссю енергії $\lg d = 0$ отримано значення ширини забороненої зони, що відповідає товщині зразка 1 мкм.

Ключові слова: напівпровідник, ширина забороненої зони, модуляційна спектроскопія.

O.V. Novosad¹, G.L. Myronchuk¹, S.P. Danylchuk¹, O.V. Zamurueva¹, L.V. Piskach¹,
I.V. Kityk^{1,2}, M.V. Piasecki^{1,3}, O.V. Tsisar¹

Specific Features of Photoconductivity of $Tl_{1-x}In_xSn_xSe_2$ Monocrystals at Low Temperatures

¹Department of Solid State Physics, Lesya Ukrainka Eastern European National University, Voli Ave 13, 43025 Lutsk, Ukraine, zamurueva.o@gmail.com

²Institute of Electronic and Control System, Faculty of Electrical Engineering, Czestochowa University of Technology, Armii Krajowej 17, Czestochowa, Poland

³Institute of Physics, J. Dlugosz University, Armii Krajowej 13/15, Czestochowa, Poland

The photoconductivity spectra in the temperature range $T \approx 36 - 200$ K and the spectra of thermostimulated currents in the temperature range $T \approx 70 - 300$ K of $Tl_{1-x}In_xSn_xSe_2$ single crystals obtained by directional crystallization of Bridgman-Stockbarger have been studied. The induced photoconductivity and long-term photoconductivity relaxation processes have been found. To interpret the found results, a model of two-center recombination has been suggested. It is illustrated that the role of the r -centers of slow recombination are formed by Tl vacancies. On the basis of the studies of the spectra of thermally stimulated currents, the thermal energy of electrons activation with t -levels of adhesion has been determined.

Keywords: single crystals, defects, photoconductivity, thermally stimulated conductivity.

Article acted received 18.02.2019; accepted for publication 15.03.2019.

Introduction

The ternary thallium compound, $TlInSe_2$, is a structurally coordinated analog of the $TlSe$ binary compound, in which Tl^{3+} ions are substituted with In^{3+} ions, relates to the group of low dimensional semiconductors with a layered chain structure. The $TlInSe_2$ are characterized by anisotropic physical properties. The charge carriers in them can freely move inside the layers, while their motion between the layers is limited because of the van der Waals interaction and small overlap of wave functions of neighboring layers [1].

The peculiarity of such crystals is that it is possible to obtain semiconductor layers that do not contain dangling bonds, that is, they are stable with respect to adsorption, have a low surface recombination rate, and also have an increased radiation resistance, which corresponds to the requirements for modern semiconductor structures. Due to the combination of electrical and photoelectric properties, $TlInSe_2$ are promising materials for the creation of radiation detectors and receivers, devices controlled by an electric field in conditions of increased radiation [2, 3]. The importance of using layered semiconductors as materials for sensors was reported in [4-6].

Recently, attention has been drawn to single-crystal solid solutions between various semiconductors in order to create heterojunctions that have become possible as a result of the identity of synthesis technologies. Application $TlInSe_2$ or creating heterostructures is due to the prospect of layered semiconductors which have a high sensitivity to visible, X-ray, gamma and IR-radiation [7, 8].

It should also be taken into account, that Layered crystals of thallium indium sulfide $TlInS_2$, which belong to the family of ferroelectric semiconductors, have been actively investigated for several decades as model compounds [9]. Numerous experimental data show that the physical properties of the $TlInSe_2$ compound and $TlInSe_2$ -based alloys are controlled to a large extent by point defects of the crystal lattice. Data on the nature of these defects, as well as the interaction of these defects, are poorly studied to date [2, 9].

This study is aimed at comprehensive experimental investigations into the electrical and photoelectric properties of new $Tl_{1-x}In_xSn_xSe_2$ crystals at low temperatures with the purpose of revealing the influence of structural defects on the electrical conductivity and photoconductivity of these crystals and also to determine certain parameters of these defects.

I. Experimental

The $\text{Tl}_{1-x}\text{In}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}_2$ crystal growth technology, results of their X-ray structural analysis and some physical properties are presented in our previous publications [10-12]. We have investigated $\text{Tl}_{1-x}\text{In}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}_2$ solid solutions containing $x = 0.1, 0.2, 0.25$. According to [10-12], the peculiarity of the formation of the investigated solid solutions was the cationic substitution of In^{3+} on Sn^{4+} , which caused the partial filling of the crystallographic positions of $4a$ with Tl atoms. It was 0.9Tl, 0.8Tl, 0.25Tl for $\text{Tl}_{1-x}\text{In}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}_2$ single crystals with $x = 0.1, x = 0.2, x = 0.25$, respectively.

Thus, taking into account the formation features of single crystals of the $\text{Tl}_{1-x}\text{In}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}_2$ alloy, we can affirm that their physical properties will be affected by vacancies Tl (V_{Tl}), whose concentration increases with increasing x . It is also known that cation vacancies V_{Tl} in chalcogenide semiconductors play the role of acceptors that compensate shallow donors [10]. That is, an increase in x will cause a redistribution of electrons at defect centers of single crystals. The importance of V_{Tl} in heterostructures based on TlInSe_2 is shown in [7]. According to [7], in $p\text{-TlInSe}_2/n\text{-TlSe} \langle \text{Ge} \rangle$ heterostructures, defects involving V_{Tl} can affect the height of the structure barrier at various irradiation intensities by gamma rays.

The samples to be studied were obtained by cleaving the grown crystals in the central region of the single crystal ingot along the (001) cleavage plane. The crystal surfaces were specularly smooth, which allowed their use for studies without any additional treatment.

To perform photoelectric studies, samples shaped as parallelepipeds ($4 \times 1 \times 0.2$ mm) were cut from the plane-parallel cleavages. The electrical contacts were applied by indium fusing to opposite surfaces of the plates. Electrical measurements were performed with a Keithley 6430 Sub-Femtoamp SourceMeter.

II. Results and Discussion

The results of investigations of $\text{Tl}_{1-x}\text{In}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}_2$ single crystals at room temperatures are presented in our papers [10-12]. A feature of photoproducivity spectra at $T = 300$ K was the presence of one clearly pronounced maximum, which was due to intrinsic optical transitions and whose position depended on the composition of the solid solution. The energy position of the photoconductivity maxima was used to estimate the bandgap (E_g) width of these single crystals. It is found that with increasing x and increased value E_g was 1.66 eV, 1.79 eV, 1.88 eV for the single crystals at $x = 0.1, x = 0.2, x = 0.25$ [10, 11]. It should be noted that the values of E_g determined in this way coincided with the values of E_g determined from the absorption spectra of light [10]. When the temperature was lowered to 200 K, a smooth shift of the photoconductivity maxima to the short-wavelength region was observed, which was

explained by the increase in E_g [10]. The most photosensitive at $T = 300$ K were single crystals of the composition $\text{Tl}_{0.75}\text{In}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{Se}_2$.

A feature of the spectral distribution of the photocurrent at a lower temperature ($T = 200 - 36$ K) was that in single crystals with the largest Sn concentration, along with the main maximum, a photocurrent maximum was observed in the impurity region, whose position corresponded to the energy of light quanta $h\nu \approx 1.25 - 1.45$ eV. The photocurrent spectra in the temperature range $T = 200 - 36$ K for one of the investigated single crystals $\text{Tl}_{0.75}\text{In}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{Se}_2$ are shown in Fig. 1. The decrease in E_g with increasing temperature causes the shift of short-wave maxima to the long-wavelength region of the electromagnetic spectrum. The thermal coefficient of the change in the position of the photoconductivity peak is $4,3 \cdot 10^{-4}$ eB/K, close to the

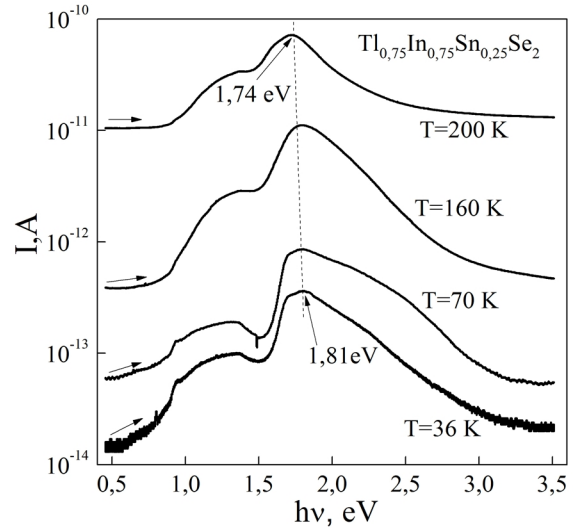


Fig. 1. Photocurrent spectra of $\text{Tl}_{0.75}\text{In}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{Se}_2$ solid solutions at different temperatures. The energy of photons of light increased during scanning.

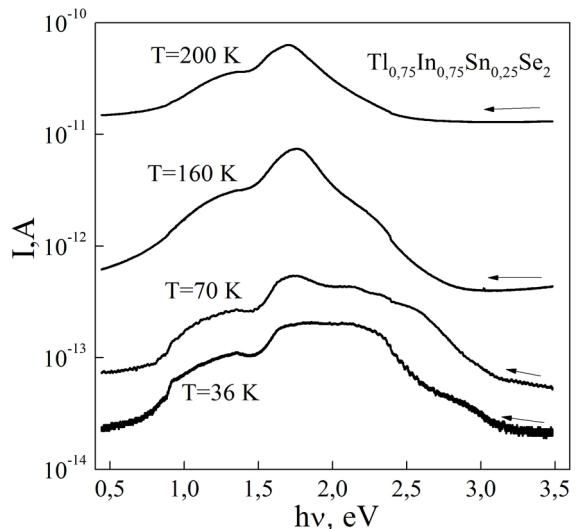


Fig. 2. Spectra of the photocurrent of $\text{Tl}_{0.75}\text{In}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{Se}_2$ solid solutions at different temperatures. The energy of light quanta decreased during scanning.

thermal coefficient of the change in the band gap E_g in chalcogenide compounds [13-15].

In order to avoid excitation of the samples by high-energy photons, photoconductivity was initially measured with an increase in the photon energy of light quanta from 0.5 eV to 3.5 eV (Fig. 1 indicated by an arrow). Before each scan, the samples were heated to $T = 360$ K, after which they were cooled to the temperature indicated in Fig. 1. The samples were cooled at a voltage of 0 V. After cooling, a voltage of 25 V was applied to the samples.

Under the same experimental conditions, single crystals were scanned with light quanta from high energies to smaller ones (Figure 2), as a result of which a difference in the photocurrent spectra from those shown in Fig. 1. The difference consisted in the decrease in the height of the short-wave maximum, which could indicate the participation of impurity levels in the formation of this maximum photocurrent. It should be noted that this difference was most clearly observed for $Tl_{0.75}In_{0.75}Sn_{0.25}Se_2$ single crystals (Fig. 2).

A more detailed analysis and investigation of the photoconductivity of $Tl_{0.75}In_{0.75}Sn_{0.25}Se_2$ single crystals showed that the difference in the photoconductivity spectra in the forward and reverse directions was more clearly observed when scanning from high energies to smaller ones was carried out immediately after scanning in the forward direction (Fig. 3.). When measuring the photoconductivity spectra from lower energies to large ones, the location of the photoconductivity maximum corresponds to 38 eV and 1.74 eV.

Since the shortwave maximum became less pronounced when scanning in the opposite direction, while the long-wave maximum remained more intense, it can be assumed that such a difference in the location of the photoconductivity maxima can indicate the presence of induced photoconductivity [16, 17]. Results thus found cannot be interpreted within the context of a simple theory, which associates the induced photoconductivity with filling of the donor levels due to the emptying of acceptor levels without the recombination mechanism. Correspondingly, to interpret the results, a mode of double center recombination is suggested [16, 18], according to which, deep r centers of slow recombination and s centers of rapid recombination with various electron capture cross sections $S_{sn}/S_m \gg 10^3$, where S_{sn} , S_m are the capture cross sections of electrons by s and r centers [16], as well as the attachment t levels arranged near the conduction band bottom are present in the crystal. Relative to r recombination centers, s centers are more distanced from the valence-band top. The role of t levels is in determining the filling of s and r centers with electrons and redistribution of the photoconductivity spectra, respectively. Induced photoconductivity is governed by s centers of rapid recombination with their filling and quenching of the photoconductivity with their emptying.

The presence of r recombination centers with low S_{rn} leads to a longer electron lifetime, which was confirmed by studies of the photoconductivity relaxation of $Tl_{1-x}In_{1-x}Sn_xSe_2$ single crystals, and an increase in photosensitivity. Moreover the long-lasting relaxations with characteristic times $\sim 10^2$ - 10^3 sec were observed. An

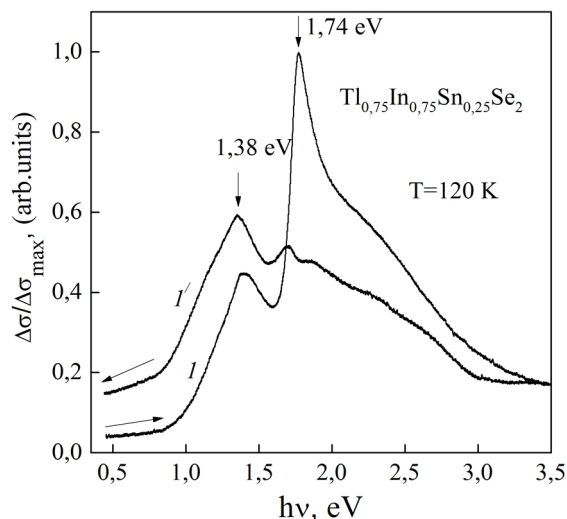


Fig. 3. Spectral distribution of the photoconductivity of the solid solution $Tl_{1-x}In_{1-x}Sn_xSe_2$: 1 - photon energy increased by scanning samples; 1' - photon energy decreased upon scanning the samples.

abnormally long photoconductivity relaxation time ($\tau \approx 10^3$ s) in $TlInSe_2$ crystals was observed by the authors of Ref. [19]. To explain the long-term photoconductivity relaxation processes, the barrier theory of a disordered semiconductor with high-resistance inclusions in a low-resistance matrix was used in Ref. [19].

The authors of [3] came to the conclusion that there are r , s t -levels in $TlInSe_2$ single crystals, in which the results of the passage of a current through $TlInSe_2$ single crystals in strong electric fields were analyzed. For $Tl_{1-x}In_{1-x}Sn_xSe_2$ solid solutions, some parameters of these defect centers were determined in [10, 11], in which the recombination and adhesion center distribution model described above was used. The phenomenon of induced photoconductivity and long-term relaxation of photoconductivity was observed by us in solid solutions of $CuInS_2$ - $ZnIn_2S_4$ based on $CuInS_2$ single crystals [15, 20, 21]. In [15], an analysis of the long-term relaxation of photoconductivity was carried out on the basis of the concept of capture of free charge carriers by point localization centers (traps).

Acceptor levels, which are caused by V_{Tl} , play the role of r -centers of slow recombination. The concentration in $CuInS_2$ - $ZnIn_2S_4$ of V_{Cu} defects increased with the increase of the $ZnIn_2S_4$ content [15, 20, 21], similar to the concentration of V_{Tl} in $Tl_{1-x}In_{1-x}Sn_xSe_2$.

From the results presented in Fig. 3., it is possible to determine the energy distance between r and s centers in $Tl_{1-x}In_{1-x}Sn_xSe_2$ single crystals at $x = 0.25$. It was $E = 0.46$ eV. The role of r -centers, according to the assumption made in [10], is performed by cation vacancies of the Tl . Shown in Fig. 1-3 the results support this assumption, since the single crystals of $Tl_{1-x}In_{1-x}Sn_xSe_2$ at $x = 0.25$ have the highest concentration of these defects in comparison with single crystals at $x = 0.1$, $x = 0.2$, which is reflected in the photoconductivity spectra. It should be noted that in [7], acceptor centers in single crystals of $TlInSe_2$ with an ionization energy of $E_v + 0.15$ eV were reported. Also, the

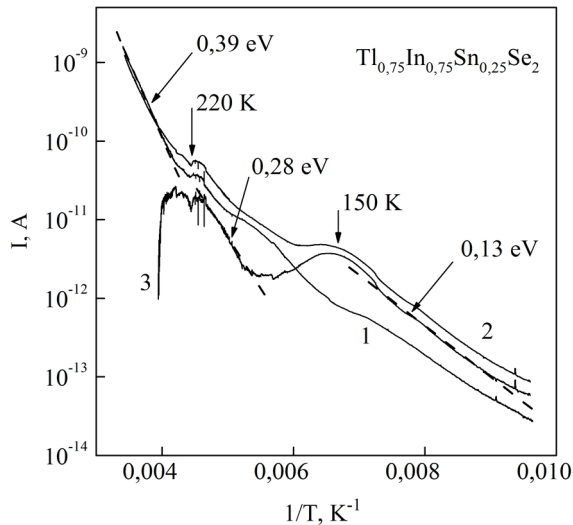


Fig. 4. Thermally stimulated currents of $Tl_{1-x}In_{1-x}Sn_xSe_2$ single crystals at $x = 0.25$.

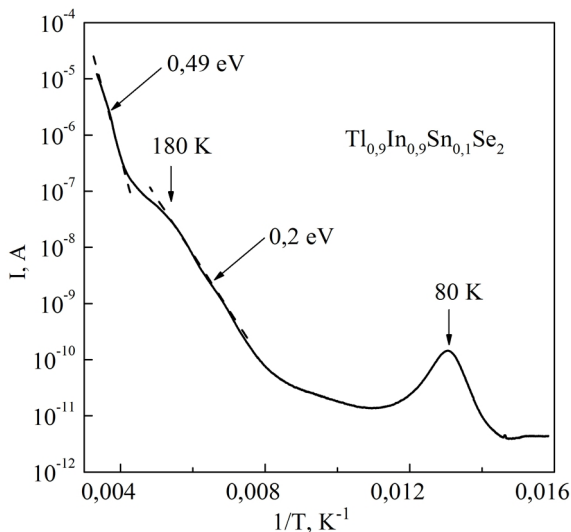


Fig. 5. Thermally stimulated currents of $Tl_{1-x}In_{1-x}Sn_xSe_2$ single crystals at $x = 1$.

role of acceptor centers in $TlInSe_2$ single crystals is performed by interstitial pin defects Se_i and In_i , while Tl_i exhibits donor properties [7]. The anti-structural defects Sn_{In} in $Tl_{1-x}In_{1-x}Sn_xSe_2$ single crystals act as donors [10].

To determine the energy position of traps in the samples, to which the induced photoconductivity is inherent, thermally stimulated currents (Fig. 4) were investigated. It is known [16] that they are determined by the thermal escape of electrons from attachment centers preliminarily filled via illumination into the conduction band.

The TSC spectrum (curve 3) is obtained by subtraction of the dark current (curve 1) from the current measured after preliminary illumination of the crystal (curve 2). The crystals were illuminated for 30 min by photons with an energy of $h\nu \approx 1.7$ eV, which corresponds to the maximum of the induced PC. In the temperature range under study, the TSC spectrum has two maximum (Fig. 4, curve 3) at $T \approx 150$ K and $T \approx 220$ K as the photon energy increases or decreases

relative to $h\nu \approx 1.7$, the TSC maximum becomes less pronounced. It is seen from Fig. 3 (curve 3,) that two straight-linear segments, via the slope of which the thermal activation energy of electrons from t levels was determined, are observed in the TSC curve presented on the semilog scale. The values of the activation energy in various temperature ranges are mentioned in Fig. 4. At temperatures $T > 200$ K, the dark current (Fig. 4, curve 1) increased exponentially with increasing temperature. The conduction activation energy determined from the slope was 0.39 eV.

The results of similar studies of the TSC $Tl_{1-x}In_{1-x}Sn_xSe_2$ alloys with $x = 0.1$ are presented in Fig. 5. As in the previous case, in the temperature range under study, the TSC spectrum has two maximum at $T \approx 80$ K and $T \approx 180$ K. The shift of the TSC maximum to toward lower temperatures and, correspondingly, an increase in the thermal activation energy of electrons from the t -levels can be explained by an decrease in E_g upon with decreasing x in the $Tl_{1-x}In_{1-x}Sn_xSe_2$ alloy, which agrees with the assumption made in [10], about the attachment of t -levels to the valence band. At $T > 250$ K, a straight section with a slope of 0.49 eV was observed in $Tl_{0.9}In_{0.9}Sn_{0.1}Se_2$ single crystals on the spectra of thermally stimulated currents. The traps with in $TlInSe_2$ single crystals with an ionization energy of 0.5 eV, and 0.15 eV in $TlInSe_2$ crystals were reported by the authors of [3]. Since the single crystals of $Tl_{0.9}In_{0.9}Sn_{0.1}Se_2$ contain the lowest concentration of Sn atoms, we can assume that the nature of the attachment centers is identical with a of 0.49 eV and 0.2 eV depth with those observed by the authors of Ref. [3].

Conclusions

The feature of the low-temperature ($T \approx 36 - 200$ K) photoconductivity of $Tl_{1-x}In_{1-x}Sn_xSe_2$ single crystals is impurity- and induced photoconductivity. To interpret the found results, a model of two-center recombination is suggested, according to which, acceptor levels, which are caused by V_{Tl} , play the role of r -centers of slow recombination Energy distance between r centers of slow recombination and s centers of rapid recombination in $Tl_{1-x}In_{1-x}Sn_xSe_2$ single crystals with the highest content of Sn atoms was 0.46 eV. The thermal activation energy of electrons from the attachment t -levels was 0.13 eV and 0.28 eV for $Tl_{0.75}In_{0.75}Sn_{0.25}Se_2$ single crystals. An decrease in the Sn content in the $Tl_{1-x}In_{1-x}Sn_xSe_2$ single crystals leads to a decrease in the decrease the energy of these levels. In the $Tl_{0.9}In_{0.9}Sn_{0.1}Se_2$ single crystals there are three defect centers that act as t -levels at different temperature range.

Novosad O.V.- Candidate of Sciences (Physics and Mathematics), Senior Lecturer of the Department of Experimental Physics and Information and Measurement Technologies;

Myronchuk G.L.- Candidate of Sciences (Physics and Mathematics), Associate Professor of the Department of Experimental Physics and Information and Measurement Technologies, Chief Scientist;

Danylchuk S.P.- Junior Research Fellow, Department of Experimental Physics and Information and Measurement Technologies;

Zamurueva O.V.- Candidate of Sciences (Physics and Mathematics), Senior Lecturer of the Department of Experimental Physics and Information and Measurement Technologies, Senior Researcher;

Piskach L.V. – Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor, Department of Inorganic and Physical Chemistry, Senior Researcher;

Kityk I.V.- Doctor of Sciences (Physics and Mathematics), Professor of the Department of Experimental Physics and Information and Measurement Technologies, Chief Scientist, Professor of Czestochowa Technological University;

Piasecki M.V.- Researcher of the Department of Experimental Physics and Information and Measurement Technologies, Chief Scientist;

Tsisar O.V.- Junior Researcher, Department of Inorganic and Physical Chemistry.

- [1] S.N. Mustafaeva, M.M. Asadov, A.I. Dzhabbarov, *Phys. Solid State* 56(6), 1096 (2014).
- [2] R.S. Madatov, A.I. Najafov, Yu.M. Mustafayev, M.R. Gazanfarov, I. M. Movsumova, *Semiconductors* 49(9), 1166 (2015).
- [3] R.S. Madatov, A.I. Nadzhafov, T.B. Tagiev, M.R. Gazanfarov, *Surface Engineering and Applied Electrochemistry* 46(5), 497 (2010).
- [4] N.K. Tovstyuk, *Sens. elektron. mikrosist. tehnol.* 11(2), 53 (2014).
- [5] Y.M. Stakhira, *Sens. elektron. mikrosist. tehnol.* 14(4), 27 (2017).
- [6] Y. Stakhira, R. Stakhira, *Sens. elektron. mikrosist. tehnol.* 13(4), 44 (2016).
- [7] A.Z. Abasova, R.S. Madatov, A.I. Nadzhafov, M.R. Hazanfarov, *Prikladnaya fizika*, (5), 112 (2011).
- [8] K. Mimura, K. Wakita, M. Arita, N. Mamedov, G. Orudzhev, Y. Taguchi, K. Ichikawa, H. Namatame, M. Taniguchi, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 156-158, 379(2007).
- [9] M.-H. Yu. Seyidov, A.P. Odrinskii, R.A. Suleymanov, E. Acar, T.G. Mammadov, V.B. Alieva, *Phys. Solid State* 56(10), 2028 (2014).
- [10] G.E. Davydyuk, O.Yu. Khyzhun, A.H. Reshak, H. Kamarudin, G.L. Myronchuk, S.P. Danylchuk, A.O. Fedorchuk, L.V. Piskach, M.Yu. Mozolyuk, O.V. Parasyuk, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15(18), 6965 (2013).
- [11] S.P. Danylchuk, G.L. Myronchuk, M.Yu. Mozolyuk, V.V. Bozhko, *Semiconductors* 50(1), 38 (2016).
- [12] G.E. Davydyuk, M. Piasecki, O.V. Parasyuk, G.L. Myronchuk, A.O. Fedorchuk, S. P. Danylchuk, L. V. Piskach, M. Yu. Mozolyuk, N. AlZayed, I. V. Kityk, *Opt. Mater.* 35(12), 2514 (2013).
- [13] V.A. Ivanov, V.F. Gremenok, E.P. Zaretskaya, O.N. Sergeeva, I.A. Viktorov, V.B. Zalesskiy, *Opticheskie svoystva tonkih plenok Zn_{2-2x}Cu_xIn_xSe₂, prednaznachennyih dlya primeneniya v solnechnyih elementah. Sborn. tr. mezhdun. nauchn. konf. «Aktualnyie problem fiziki tverdogo tela», 26-28 oktyabrya 2005 g. (Minsk, 2005). S. 426.*
- [14] L.L. Kazmerski, C.C. Shien, *Thin Sol. Films* 41(1), 35 (1997).
- [15] O.V. Novosad, V.V. Bozhko, I.V. Kityk, V. Vertelis, A. Nekrosius, V. Kazukauskas, *Sens. elektron. mikrosist. tehnol.* 12(1), 53 (2015).
- [16] V.V. Serdyuk, G.G. Chemeresyuk, M. Terek, *Fotoelektricheskie protsessyi v poluprovodnikah (Vysshaya shkola, Kiev-Odessa, 1982).*
- [17] Richard H. Bube. *Photoelectronic Properties of Semiconductors* (Cambridge University Press, Cambridge, 1992).
- [18] Peter T. Landsberg, *Recombination in Semiconductors* (Cambridge University Press, Cambridge, 1991).
- [19] N.D. Ismailov, Ch.I. Abilov, M.S. Gasanova, *Semiconductors* 51(5), 632 (2017).
- [20] V.V. Bozhko, A.V. Novosad, G.E. Davydyuk, V.R. Kozher, O. V. Parasyuk, N. Vainorius, V. Janonis, A. Sakavičius, V. Kazukauskas, *J. Alloys Comp.* 553, 48 (2013).
- [21] V.V. Bozhko, A.V. Novosad, G.E. Davydyuk, O.V. Parasyuk, V.R. Kozher, O.R. Gerasymyk, N. Vainorius, V. Janonis, A. Sakavičius, V. Kazukauskas, *Semiconductors* 48(3), 286 (2014).

О.В.Новосад¹, С.П.Данильчук¹, Г.Л.Мирончук¹, О.В.Замуруєва¹, Л.В.Піскач¹,
І.В.Кітик^{1,2}, М.В.Пясецький^{1,3}, О.В.Цісар¹

Особливості фотопровідність монокристалів $Tl_{1-x}In_{1-x}Sn_xSe_2$ при низьких температурах

¹Східноєвропейський національний університет імені Лесі Українки, просп. Волі, 13, Луцьк, 43025, Україна,
e-mail: zamurueva.o@gmail.com

²Institute of Electronic and Control System, Faculty of Electrical Engineering, Czestochowa University of Technology, Armii
Krajowej 17, Czestochowa, Poland

³Institute of Physics, J. Dlugosz University, Armii Krajowej 13/15, Czestochowa, Poland

Основні результати досліджень полягають у тому, що особливістю низькотемпературної фотопровідності монокристалів $Tl_{1-x}In_{1-x}Sn_xSe_2$ є домішкова та індукована фотопровідність, а також довготривалі процеси релаксації фотопровідності. Оцінене значення часу релаксації фотопровідності становило $\sim 10^2-10^3$ с. Термічна енергія активації електронів з t -рівнів у монокристалах $Tl_{0,75}In_{0,75}Sn_{0,25}Se_2$ становила 0,13 еВ та 0,28 еВ. Зменшення вмісту Sn в $Tl_{1-x}In_{1-x}Sn_xSe_2$ призводить до зменшення глибини залягання цих рівнів. У монокристалах $Tl_{0,9}In_{0,9}Sn_{0,1}Se_2$ існує три дефектні центри, які виконують роль t -рівнів прилипання у різних температурних інтервалах.

Ключові слова: монокристали, дефекти, фотопровідність, термостимульована провідність.

I.P. Yaremiy¹, M.M. Povkh¹, V.O. Kotsyubynsky¹, V.D. Fedoriv¹,
S.I. Yaremiy², R.I. Pashkovska^{1,3}

Aging Processes in Films of Iron-Yttrium Garnet Implanted by Boron Ions

¹Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, Shevchenka str., 57, Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine,
yaremiyip@gmail.com

²Ivano-Frankivsk National Medical University Halytska str., 2, Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine,

³Rzeszów University, alley Tadeusza Rejtana 16C, 35-310 Rzeszow, Poland

Based on the results of X-ray structural analysis, changes in the crystalline structure that occurred during 15 years in surface layers of epitaxial films of iron-yttrium garnet implanted by B⁺ ions were studied. The processes that occur during the B⁺ ion implantation of in ferrite-garnet films, and the processes that accompany the low-temperature aging of ion-implanted films are considered. Strain profiles were determined from the experimental rocking curves, obtained immediately after ion implantation and after 15 years. It was found that the value of relative maximum deformation of surface layers decreases at constant thickness of the disturbed layer.

Keywords: natural aging, strain profile, X-ray diffraction, ion implantation, defects of structure.

Article acted received 23.01.2019; accepted for publication 15.03.2019.

Introduction

The development of durable and reliable instruments made on the basis of epitaxial heterostructures is one of the most problems of semiconductor technology. The technical characteristics of the device to a large extent are determined by the profiles of the concentration of implanted impurities and radiation defects and, accordingly, the strain profile. The restructuring and migration of defects in the crystalline lattice during the operation and storage of ion-implanted ferrite-pomegranate films are the main factors that lead to changes in the operational characteristics of the devices where they are used. Thus, studying the time stability of the structural parameters of the disturbed layer, establishing the regularities of the restructuring of the crystalline structure at room temperatures and predicting their behavior in the process of exploitation is an important theoretical and practical task.

The aim of this work is to establish the patterns of aging processes at room temperatures in films of iron-yttrium garnet implanted by boron ions.

For the analysis of the processes that occur during the natural aging of ion-implanted layers of iron-yttrium garnet films, it is necessary to consider processes that occur during ion implantation, and processes that accompany low-temperature aging after ion implantation.

Therefore, the structure of this article includes both parts of the research in these areas.

I. Methodology of the experiment

In order to study the processes of low-temperature relaxation (aging) of the implanted layer, films of iron-yttrium garnet (YIG) with a thickness of 5.11 mkm were irradiated with B⁺ ions of 80 keV energy and doses of 3·10¹⁴ and 1·10¹⁵ cm⁻².

Films of YIG were grown by the method of liquid phase epitaxy on the substrates of gadolinium-galium garnet (GGG) monocrystals with a cut plane (111). Ion implantation was performed on the implantator MPB-202 of the company "Balzers" in the mode, which excludes channeling.

X-ray structural investigations were carried out using two-crystal diffractometry at the DRON-3 (monochromator GGG or two-crystal monochromator Ge (in mutually dispersed positions)) using CuKα₁ radiation.

From the experimentally obtained rocking curves, strain profiles $Dd/d(z)$ and defect parameters were calculated. These calculations were made by simulating X-ray diffraction in a nonideal crystal by means of the statistical dynamical theory of scattering of X-rays. The method used to analyze the rocking curves is described in

detail in [1].

II. The processes that occur during ion implantation

During ion implantation an important role is associated with elastic collisions of ion implantant with the nuclei of the target and inelastic collisions with free and bound electrons. Experimental confirmation of defect formation by electron energy loss in materials with garnet structure is shown in [2]. It is described in this paper that in the films of ferrite garnets, which were implanted with ions with an energy of 80 keV, two disordering centers were observed in the disturbed layer: on the surface and inside the disturbed layer. Disordering inside the disturbed layer is associated with elastic ion-atomic interaction (nuclear energy losses of the ion-implant). Near-surface disorder is the result of inelastic collisions of an ion implant with matrix ions (electronic energy losses).

For a detailed study of the processes that occur

during the implantation of B^+ ions in the garnet lattice, the SRIM program was used. Radiation defect occurs when the energy of displacement ions from their positions in the matrix exceeds the value E_d . For the single crystal YIG the value energy of displacement E_d according to [3] is: for ions O – 30 eV, for Fe ions – 56 eV, for Y ions – 66 eV.

On the basis of the theory of elastic collisions using the SRIM program, the processes of interaction of boron ions with YIG atoms were investigated. In fig. 1, and shows 20 tracks calculated by simulating a complete cascade of collisions. From the type of tracks, we can conclude that the energy transferred by the ion-implant to the nuclear subsystem of the YIG in many cases reaches the values necessary for the development of the cascade of secondary displacements.

The statistical processing of the simulation results of the complete cascade of collisions showed that, with an energy of 80 keV for boron, the most probable ($\approx 54\%$) is the process of generating Frenkel couple (one displaced atom). The probability of developing a cascade of two recoil atoms is $\approx 15\%$, of three $\approx 8\%$ (Fig. 1, b).

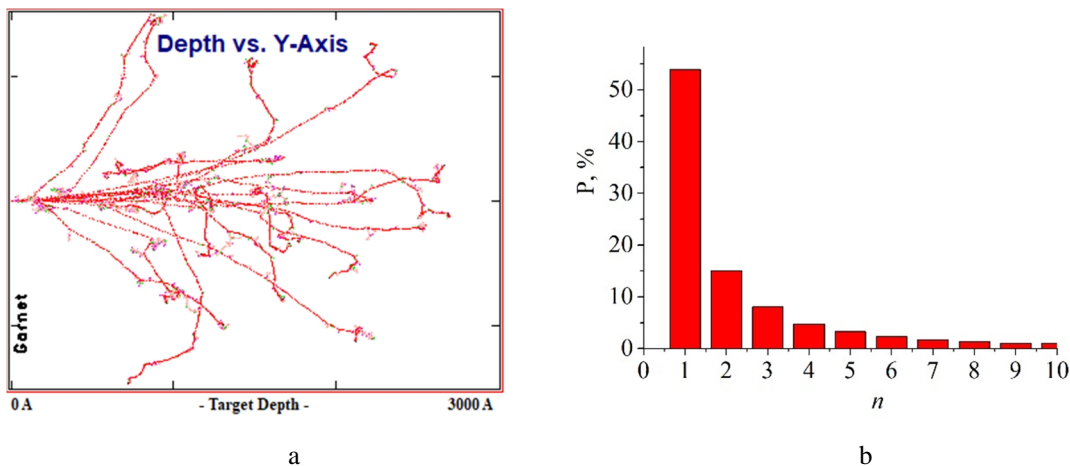


Fig. 1. Simulate tracks of ions B^+ implanting in the YIG ($E = 80$ keV) (a) and the probability ($P, \%$) of the formation of cascades of secondary displacements of atoms matrix with different number of displaced atoms n (b).

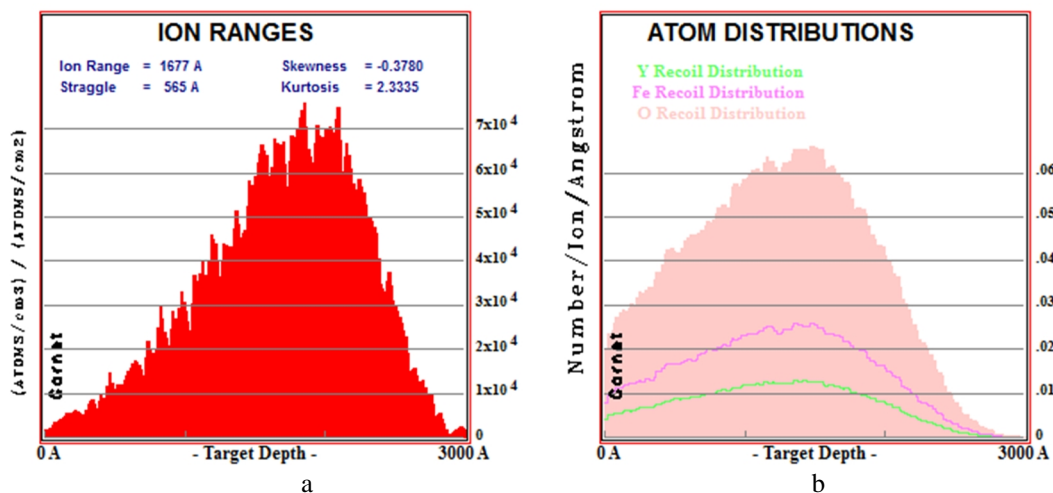


Fig. 2. Profiles of the distribution ion-implants (a) and displaced ions of the matrix O, Fe, Y (b) versus depth when implanted by B^+ ions in the YIG, $E = 80$ keV.

It turns out that there are cascades that consist of 20 or more displaced atoms of the matrix (3.5 %). There are also cascades containing more than 160 knocked out atoms (0.04 %).

In the simulation of the ion implantation process, distributions of implanted ions and displaced atoms of the matrix in depth were obtained (Fig. 2).

As can be seen from Fig. 2 a, b, the maximum of the profile of the introduced boron ions is shifted to a depth relative to the position of the maximum of the profile of the displaced atoms of the matrix. This is due to the fact that ion implants in the final stages of motion have not sufficient energy to generate defects, and their collisions with the atoms of the matrix result only in the increase of oscillations of the atoms.

In the SRIM program, electronic energy losses are taken into account, but they determine the process of continuous slowdown of the ion implant and do not affect the direction of movement of the incident particle (ie, electrons form a "free electron gas") and do not create defects. However, as already mentioned, generation of radiation defects may occur due to electronic losses of ions energy. Using the approaches described in [4], calculations of distributions of defects formed during implantation of boron ions in YIG were performed (Fig. 3). As can be seen from the figure, the defects concentration formed due to nuclear and electronic losses of ions energy is commensurable;

therefore, in calculating the strain profiles, it is necessary to take into account both methods of generating defects.

Generalized picture of the processes taking place in the ferrite garnet films describes the dynamic model implanted layer [2]. According this model, in smaller doses $9 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ amorphization of disturbed layer from the surface of the films starts and spreads in depth. At doses greater than $9 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$, the second amorphous layer emerges in the region of maximum nuclear energy losses. At a dose of $\sim 3 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$, both amorphous layers merge into one. With further increase in the dose of implanted ions occurs increase the amount of the amorphous phase. The maximum thickness of the amorphous phase is determined by countervailing factors: the propagation of the amorphous phase in the depth of the film and spraying the film surface.

At low doses the strain profile proportional to profile defects, which, according to a dynamic model of the ion-implanted layer is the sum of two components: the defects that are formed due to nuclear losses of ions energy and defects that are formed due to electronic losses of ions energy. As the calculations showed [4, 5], profile of defects (and therefore strain profile) has a complex dependence on depth, so to obtain a simple analytical formula without loss of accuracy, it can be written as the sum of asymmetric and decreasing Gaussians:

$$D = \begin{cases} D_{\max}^N \exp\left[-(h - R_p^N)^2 / (s_1^N)^2\right], & \text{if } h < R_p^N \\ D_{\max}^N \exp\left[-(h - R_p^N)^2 / (s_2^N)^2\right], & \text{if } h > R_p^N \end{cases} + D_{\max}^E \exp\left[-(h - R_p^E)^2 / (s^E)^2\right]$$

$D = \frac{\Delta d}{d}$, h – is the distance from the surface, R_p^N – is the

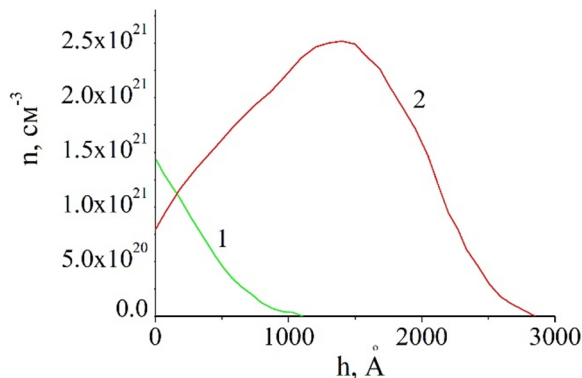


Fig. 3. Theoretical calculations distributions of the concentrations of defects formed as a result of electronic losses of ions energy (1) and nuclear losses of ions energy (2) (B^+ ions in the YIG, $E = 80 \text{ keV}$, $D = 8 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$).

merging point of two Gaussian curves, and σ_1^N , σ_2^N and σ^E – are parameters that describe the Gaussian curve's width at half maximum. The upper indices N and E mean, that these parameters characterize the components of the profile associated with nuclear and electronic losses of ions energy, respectively.

The strain profiles were determined taking into account the defects of the crystalline structure in the substrate, the film, and the disturbed layer [6]. Calculated from experimental rocking curves strain profiles for irradiation doses of $3 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ and $1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ are shown in Fig. 4

An example of experimental and theoretical rocking curves from implanted B^+ ions with an energy of 80 keV and a dose of $1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ of the film YIG is presented in Fig. 5. A good match between the theoretically calculated and experimental rocking curves is a confirmation of the correctness of the chosen model of the defective system of the ion-implanted layer.

As can be seen from Fig. 4, the characteristic form of strain profiles for doses of $3 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ and $1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ is different. At a dose of $3 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ the strain profile is proportional to the defect profile and the elastically deformed intermediate layer, which is located outside the

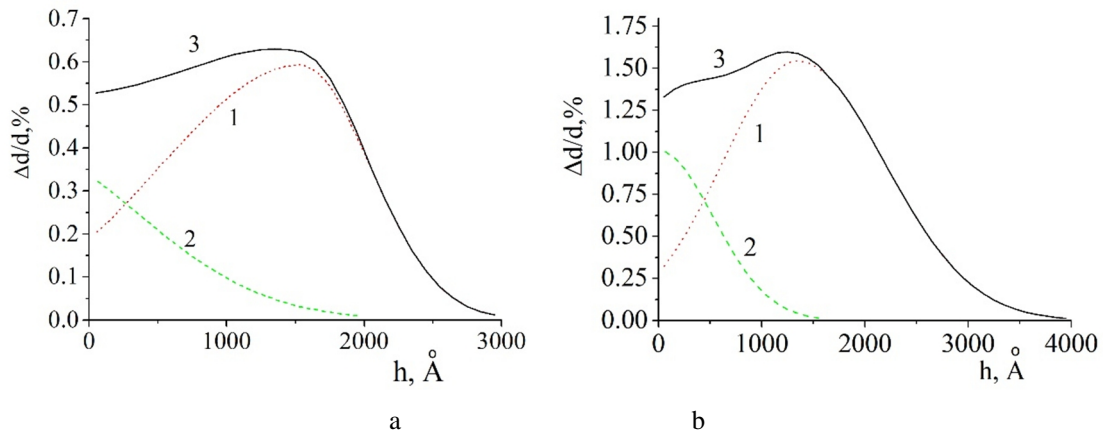


Fig. 4. The strain profiles in films of YIG, implanted with B^+ ions with energy of 80 keV and doses of $3 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ (a) and $1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ (b) (1, 2 – components of the profile associated with nuclear and electronic energy losses respectively, 3 – the total profile).

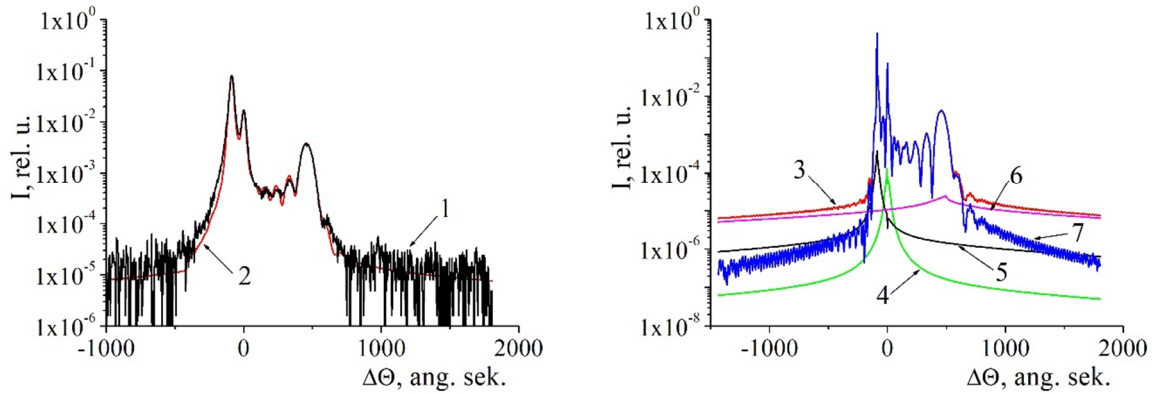


Fig. 5. Rocking curves for reflex (444) from implanted B^+ ions with energy of 80 keV and a dose of $1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ film YIG (1 – experimental, 2 – theoretically calculated rocking curve with taking into account spectrometer broadening, 3 – theoretical rocking curve and its components: diffuse from the film (4), diffuse from the substrate (5), diffuse from the disturbed layer (6) and coherent (7)).

layer with radiation defects, is not formed. In the film implanted with a dose of $1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$, an elastically deformed intermediate layer is formed at a thickness of about 1000 Å, which is located outside the layer with radiation defects. This is due to significantly greater deformation at higher doses of implantation and the spread of radiation-induced mechanical stresses in the depth of film.

The maximum deformation (Fig. 4) is the result of the total effect of both defects formed due to elastic nuclear collisions and defects formed due to electronic energy losses. Dependence of deformation on the dose of implantation is well described by the classical dependence of the accumulation of radiation defects within the framework of the model, which takes into account their annihilation due to the possible occurrence of this defect in the zone of instability of an already existing defect (Fig. 6).

For the quantitative description of the process of accumulation of structural disordering of the near-surface layer of the ferrite-garnet films, experimental

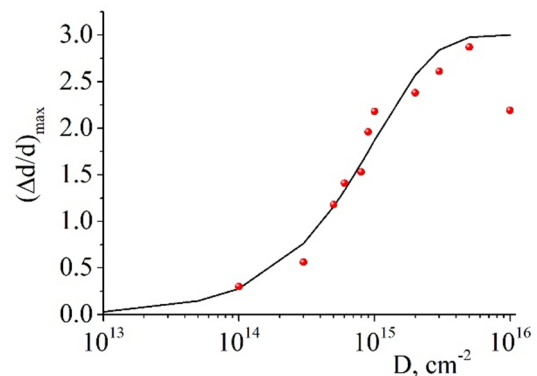


Fig. 6. The dose dependence of the maximum relative deformation $\left(\frac{\Delta d}{d}\right)_{\max}(D)$ (points) and $\omega(D)$ (line) for YIG films implanted by B^+ ions, $E = 80 \text{ keV}$.

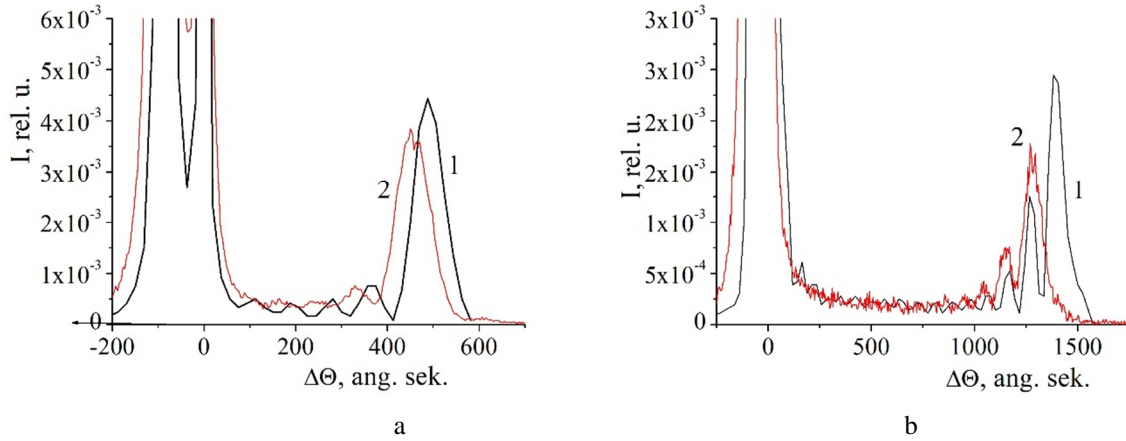


Fig. 7. Experimental rocking curves (reflex (444)) which are obtained immediately after implantation (1) and after 15 years (2) from YIG films implanted by B^+ ions ($E = 80$ keV): a - radiation dose of $3 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$, b - $1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$.

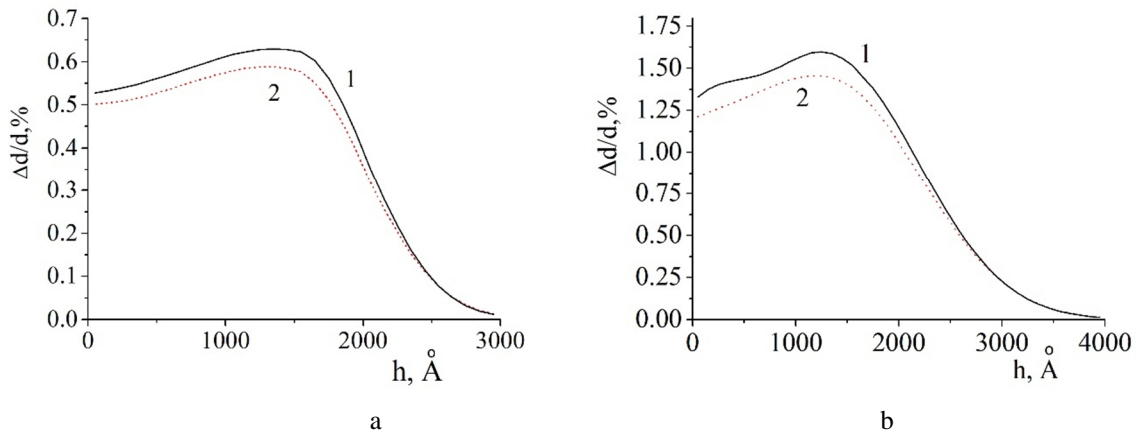


Fig. 8. Strain profiles calculated from experimental rocking curves, which are obtained immediately after implantation (1) and after 15 years (2) from YIG films implanted by B^+ ions ($E = 80$ keV): a - radiation dose of $3 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$, b - $1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$.

data $(\Delta d/d)_{\max}(D)$ were approximated by the dependence of the species [7]:

$$w(D) = 1 - \exp\left(-\frac{N_k}{N_{kr}}\right), \quad N_k = s_n N_0 D,$$

where $s_n(x)$ – the differential cross section of elastic defect formation, D – the dose of irradiation, N_0 – the average number of atoms per unit volume of the target (for YIG $N_0 = 8,4 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$), N_{kr} – critical value of the concentration of defects at which the amorphization of the structure begins. According to the calculations, N_{kr} is $\approx 0,65 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$, which corresponds to the radiation dose $\approx 2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$.

On the curve $\omega(D)$ there are three areas that can be interpreted in the following way. In the area of low doses, ionic tracks do not overlap, the defect structure is minimal. At intermediate doses, the rapid accumulation of point defects begins, which is confirmed by the experimental fact of the sharp increase in deformation. A further increase in the dose leads to overlapping of ionic tracks. Diffusion of defects causes the formation of disordered amorphous zones, which leads to the gradual

exit of the dependence $\omega(D)$ on the plateau.

At doses larger than $1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$, the crystal lattice is so much damaged that it is impossible to estimate the maximum deformation according to the X-ray diffractometry.

III. Processes that accompany the low temperature aging of the ion-implanted layer

A comparison was made between X-ray structural analysis results obtained for these films at intervals of 15 years after storage at room temperature. Over time, the parameters of the disturbed layers undergo changes that can be traced already from the experimental rocking curves obtained at certain intervals. In the first place, this is manifested in the region of an additional oscillatory structure. The angular length of additional oscillating structure decreases with time, which is a testament to decrease with time of maximum deformation ion implanted layer.

At relatively low doses of implantation to $1 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ the maximum value of deformation does not change much, but there is a general smoothing of strain profile. The thickness of the disturbed layer remains unchanged.

According to the research of implanted films of YIG by Rutherford's inverse scattering method, mainly anionic sublattice is destroyed at low doses of irradiation with B^+ ions ($E = 80 \text{ keV}$), and significant disordering of cation lattice was observed at doses $\geq 8 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ [8]. Thus, recorded after aging structural change probably conditioned by the redistribution of anionic defects with minimal energy of migration and migration of boron atoms in anionic vacancies. The tendency to occupy anionic vacancies by boron has been proven by method of nuclear reactions $^{11}\text{B}(p,\alpha)^8\text{Be}$ [9]. Probably, the restoration of the structure does not occur, and observed changes in the structure of the near surface layer due to migration of radiation defects and their disappearance by joining to the dislocation loops. However, for low doses of boron implantation, the maximum relative deformation of the lattice does not exceed 0,3%, and on rocking curves it manifests itself as an additional peak or an influx. Therefore, the resulting changes in the form of a strain profile during aging can only be perceived in a qualitative plan.

More detailed information can be obtained at higher doses of irradiation. Doses of irradiation up to $1 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ are on the flat section of the dependence of the structural disordering of ferrite-garnet films on the radiation dose $\omega(D)$, therefore, the dose increasing does not lead to significant deformations of the crystalline lattice. In the case of higher doses of implantation, a sharply increase in the disordering curve begins, and therefore an increase in the dose of implantation by half the order leads to quick increase in relative deformation. On the rocking curves there is a complex oscillatory structure.

Fig. 7 shows the rocking curves which are obtained immediately after implantation and 15 years after implantation.

According to experimental rocking curves, strain profiles were calculated (Fig. 8). As we can see, deformation with natural aging in all samples decreases, and the thickness of the disturbed layer is practically unchanged. In the maximum deformed layer the relative deformation is reduced by 7-8 %.

The explanation of the indicated changes in the near-surface layer of YIG films in accordance with modern ideas about the process of implantation of ions in the crystal is as follows. Radiation defects immediately after emergence migrate, annihilate one with one, form complexes of different types or remain unitary and stable. Complexes of interstitial atoms pass into

dislocation loops of interstitial type, and vacancy clusters – in dislocation loops or vacancy pores [10]. Proceeding from the fact that the energy of the migration of interstitial atoms is less than the energy of the migration of vacancies, during the cooling period, the interstitial atom formed in the cascade may away from the place of its formation for a greater distance than the vacancy [11].

In the aging of films implanted with boron ions, the process of the disappearance of point defects predominates over the processes of diffusion, which leads to a decrease in the value of deformation and almost does not affect the thickness of the disturbed layer. At the same time, some vacancies annihilate with interstitial atoms, and the remaining point defects annihilate on the dislocation loops.

Conclusions

1. Parameters and characteristic features of strain profiles obtained during implantation of YIG films by medium-energy boron ions depend on the implantation dose. In particular, the strain profile is proportional to the defect one at implantation dose of $3 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$, and the elastically deformed intermediate layer outside the layer with radiation defects is not formed. Implantation of boron ions (dose of $1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$) leads to the formation of an elastically deformed intermediate layer outside the layer with radiation defects about 1000 Å in thickness.

2. The value of deformation along the entire thickness of the ion-implanted layer decreases with time at the natural aging of YIG films implanted by medium-energy boron ions. The relative deformation is reduced to 7-8 % in the maximum deformed layer. The thickness of the disturbed layer thus remains unchanged.

Yaremiy I.P. - Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor of Department of Materials Science and New Technologies;

Povkh M.M. - postgraduate student;

Kotsyubynsky V.O. - Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor of Department of Materials Science and New Technologies;

Fedoriv V.D. - PhD, Researcher, Joint Research Laboratory of Magnetic Films

Yaremiy S.I. - PhD, Assistant of Department of Medical Informatics, Medical and Biological Physics;

Pashkovska R.I. - graduate student.

- [1] I. Yaremiy, S. Yaremiy, M. Povkh, O. Vlasii, V. Fedoriv, A. Lucas, Eastern-European Journal of Enterprise Technologies, 6(12 (96)), (2018) (doi: 10.15587/1729-4061.2018.151806).
- [2] B.K. Ostafiychuk, V.D. Fedoriv, I.P. Yaremiy et al., Phys. Status Solidi A 208(9), (2011) (doi: 10.1002/pssa.201026749).
- [3] S.B. Ubizski, A.O. Matkovskii, N. Mironova-Ulmane, et al., Phys. Status Solidi A 177 (2000).

- [4] B.K. Ostafiychuk, V.D. Fedoriv, V.O. Kotsyubynskiy, I.P. Yaremiy, Physics and Chemistry of Solid State 4(1), (2003).
- [5] B.K. Ostafiychuk, V.D. Fedoriv, S.I. Yaremiy et al., Metallofizika i Noveishie Tekhnologii 30(9) (2008).
- [6] V.M. Pylypiv, O.S. Skakunova, T.P. Vladimirova et al., Metallofizika i Noveishie Tekhnologii 34(11) (2012).
- [7] L. Branyavichyus, Yu. Dudonis, Modifikatsiya svoystv tverdyih tel ionnyimi puchkami (Vilnyus, Mokslas, 1980).
- [8] B.K. Ostafiychuk, V.A. Oleynik, V.M. Pylypiv et al, Kristallicheskaya i magnitnaya struktura implantirovannyih sloev monokristallicheskih plenok zhelezo-ittrivogo granata (Preprint 1.91. – Kyiv: Institut metallofiziki AN Ukrainyi, 1991).
- [9] V.V. Nemoshkalenko, B.K. Ostafiychuk, V.A. Oleynik et al, Fizika tverdogo tela 32(3) (1990).
- [10] V.S. Vavilov, A.R. Chelyadinskiy, Physics-USpekhi 38(3), (1995).
- [11] I.A. Sluchinskaya, Fundamentals of Materials Science and Semiconductor Technology (Moscow, Mir, 2002).

І.П. Яремій¹, М.М. Повх¹, В.О. Коцюбинський¹, В.Д. Федорів¹,
С.І. Яремій², Р.І. Пашковська^{1,3}

Процеси старіння в плівках залізо-ітрієвого гранату, імплантованих іонами бору

¹ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника», вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76018, Україна

²ДВНЗ «Івано-Франківський національний медичний університет», вул. Галицька, 2, м. Івано-Франківськ, 76000, Україна
³Жешувський університет, вул. Тадеуша Рейтана, 16С, 35-310, Жешув, Польща

На основі результатів Х-променевого структурного аналізу вивчено зміни кристалічної структури, які відбувалися на протязі 15 років в приповерхневих шарах епітаксійних плівок залізо-ітрієвого гранату, імплантованих іонами B^+ . Розглянуто процеси, що відбуваються під час іонної імплантації B^+ у ферит-гранатові плівки, та процеси, які супроводжують низькотемпературне старіння іонно імплантованих плівок. З експериментальних кривих дифракційного відбивання, отриманих відразу після іонної імплантації та через 15 років, визначено профілі деформації. Виявлено, що значення відносної максимальної деформації приповерхневих шарів зменшується при незмінній товщині порушеного шару.

Ключові слова: природне старіння, профіль деформації, Х-променева дифракція, іонна імплантація, дефекти структури.

V.M. Boychuk¹, L.O. Shyyko², V.O.Kotsyubynsky¹, A. Kachmar^{1,3}

Structure and Morphology of MoS₂/Carbon Nanocomposite Materials

¹Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, Shevchenko str. 57, 76018 Ivano-Frankivsk - Ukraine,

yomboichuk@gmail.com, kotsyubynsky@gmail.com

²Precarpathian Eco-Energy Cluster, PEEC.org.ua, lyudmylas13@gmail.com

³Institute of Metal Physics named after G.V. Kurdyumov, National Academy of Sciences of Ukraine, Akademika Vernadskogo boulevard, 36, Kyiv, 02000, Ukraine, andrij.nj@gmail.com

The paper presents the experimental results of the hydrothermal synthesis composite materials based on the MoS₂ and carbon using different types of detergents (cetyltrimethylammonium bromide and Triton-X) or microporous carbon. The synthesized material was studied by XRD, TEM, and EDS. The investigation of structural and morphological properties of the obtained nanocomposite material shows that the nanoparticles (the average size of about 40 nm) obtained by detergent-assisted procedure have a multilayer crystal ordered superficial layers where quasi-two-dimensional MoS₂ layers alternate with amorphous carbon. The annealing at 500°C in argon caused the formation turbostratically stacked layers of crystalline MoS₂ with amorphous carbon located in the interlayer space. The core-shell morphology (carbon nanoparticles on the surface of MoS₂ clusters) was observed for composite materials synthesized on the base of microporous carbon.

Keywords: molybdenum disulfide, mesoporous carbon, hydrothermal synthesis, nanocomposite.

Article acted received 13.02.2019; accepted for publication 15.03.2019.

Introduction

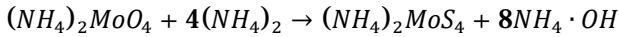
The layered metals chalcogenides MX₂ (M = W, Mo, Ti, X = S, Se) due to a combination of structural and electronic properties extensively studied for different applications. Nanostructured molybdenum disulfide (MoS₂) was successfully used as an electrocatalysts for splitting of water by the hydrogen evolution reaction [1], photocatalyst for the reduction of organic molecules [2], biomedical application [3], electrode material for lithium [4] and sodium [5] power sources, supercapacitors [6]. The crystal structure of MoS₂ consists of S-Mo-S packages stacked together in atomic layers bonded by van der Waals interactions. As a result, the 2D (thin graphene-like layers) and 3D (fullerene-like and multiwall complexes) morphology of nanoparticles will be thermodynamic preferable. The morphological properties of MoS₂ depend on the synthesis method – from physical and chemical [7] vapor deposition and to sol-gel [8] and hydrothermal [9] methods. The sphere of practical application of ultrafine MoS₂ can be greatly expanded by obtaining of composite systems with carbon nanomaterials (carbons [10], graphene [11], reduced graphene oxide [12]). The main reason for hybrid system formation is the enlarging of electric conductivity of

MoS₂ as a wide band semiconductor that has great importance for some applications. The synergetic effects between chemically and electronically coupled MoS₂ and carbon components of composites obtained at simultaneous synthesis can cause novel properties formation. MoS₂/carbon has great potential as an active electrode material for hybrid supercapacitors with different complementary mechanisms of electric charge storage – formation of electric double-layer and pseudocapacitive mechanism with faradaic charge transfer processes due presence of several oxidation states of Mo ions. The development of effective synthesis approaches of MoS₂/carbon materials obtaining with controllable morphological and structural properties have a great importance. In this work we have investigated and compared different variants of nanocomposite MoS₂/C obtaining and the influence of synthesis conditions on its characteristics.

I. Experimental Details

Three systems MoS₂/carbon composite materials (S1, S2 and S3) were synthesized. At the first stage, the ammonium molybdate (NH₄)₂MoS₄ as an precursor for

MoS₂ obtaining was prepared. The following steps were realized. (NH₄)₂MoO₄ (6 g) was mixed with 40 ml of 20 % aqueous solution of (NH₄)₂S with continuous stirring at the room temperature with the formation of a dark yellow precipitate of (NH₄)₂MoS₄:



The obtained colloidal solution of (NH₄)₂MoS₄ was mixed with 2 ml of hydrazine hydrate N₂H₄·N₂O and 100 ml of distilled water. The final pH = 7.5 of the reaction medium was adjusted by the adding of an aqueous solution of 0.01 M HCl. Different types of surfactants – cetyltrimethylammonium bromide C₁₉H₄₂BrN (cationic) and Triton-X (non-ionic) were used as morphology-formed agents and carbon sources (systems S1 and S2, respectively). System S3 was prepared on the base of the specially obtained microporous carbon. Colloidal solutions of components for each system were loaded to Teflon autoclave and treated at the temperature of 220 °C for 24 hours. The black precipitates were centrifuged, washed with distilled water and ethanol and dried at 80°C. Additional annealing at 500°C for 2 hours in an argon atmosphere was used for each material.

The microporous carbon was obtained on the base of plant feedstock using carbonization and chemical activation procedures. The dry apricot seeds (fraction size of about 0.35 - 0.9 mm, 50 g) were mixed with 500 ml 30 % phosphoric acid (H₃PO₄). The resulting mixtures were stirred for 2 hours, dried to the constant weight at 90 °C and annealed in an argon atmosphere at 600 °C (heating rate of 10 °C min⁻¹) for 1 hour. The obtained powders were mixed with HNO₃ as nitrogen source with the continuous stirring at 50 °C under N₂ flow. The synthesized materials were washed to neutral pH and dried at 90 °C up to constant weight. The average nitrogen content in carbons was up to 2.0 wt%.

The crystal structure and phase composition of obtained materials were investigated by XRD and SAXS

(Cu (Kα) radiation). Morphological characteristics and chemical composition were obtained by TEM and EDS (FEI Technai G2 X-TWIN microscope).

II. Results and discussion

MoS₂ has a hexagonal structure (P63/mmc symmetry group JCPDS 37-1492). XRD patterns of obtained materials are presented on Fig. 1. The state of all as-synthesized (dried at 80°C) samples are close to amorphous and corresponds to powder diffraction of turbostratically stacked layers [13]. The increasing of X-rays intensity at the 2θ ranges of 30 - 38° and 56 - 59° correspond to (100) and (110) reflections of bulk 2H-MoS₂. The missing of the (002) reflex and the appearing of diffraction response for (110) plane indicate the presence of single atomic layers of S-Mo-S structural units without considerable interstacking between them and the formation of graphene-like structure [9].

The annealing procedure causes the structural transformation for all systems of samples. The shifts of (110) reflex positions to higher angles at about 2θ = 2.2° were observed without change of (100) peak position. This result indicates the decreasing of interatomic distances within (001) crystallographic plane along the layers formed by trigonally linked S-Mo-S chains. At the same time accordingly to XRD data annealing did not significantly affect the nanocomposite morphology and composition.

Transmission electron microscopy (TEM) is a good instrument to identify and study of low-stacked MoS₂ layers. It was observed that S1 sample is formed by spherical-like particles with an average size of about 40 nm. The superficial layers of these particles have a crystalline ordering when the inner spaces are amorphous.

Surface layers of the particles consist of 7 - 9 layers formed by S-Mo-S packages. The average interlayer distance is about 0.95 nm that is much more than

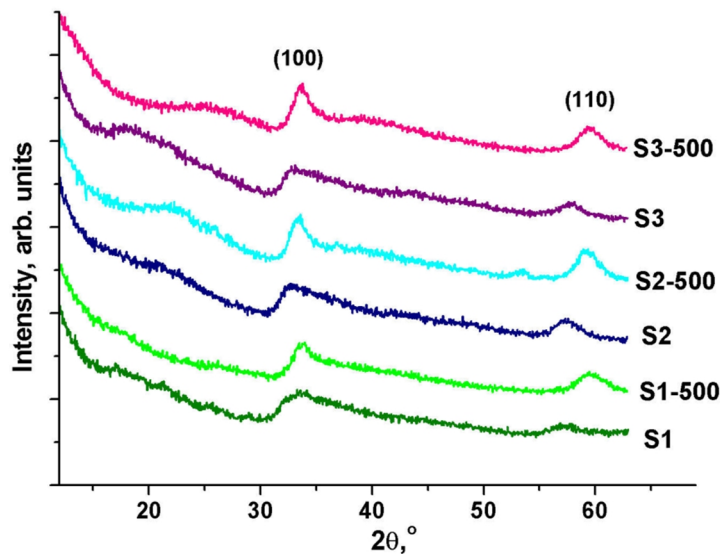


Fig. 1. XRD patterns of MoS₂ / Carbon composite materials (system S1, S2 S3) before and after annealing at 500 °C.

0.62 nm for bulk MoS₂. The most probable reason for this effect is the presence of amorphous carbon layer between two planes formed by crystalline 2D-MoS₂ [14]. This hypothesis is confirmed by the energy dispersive X-

ray spectroscopy data. It was determined that the average

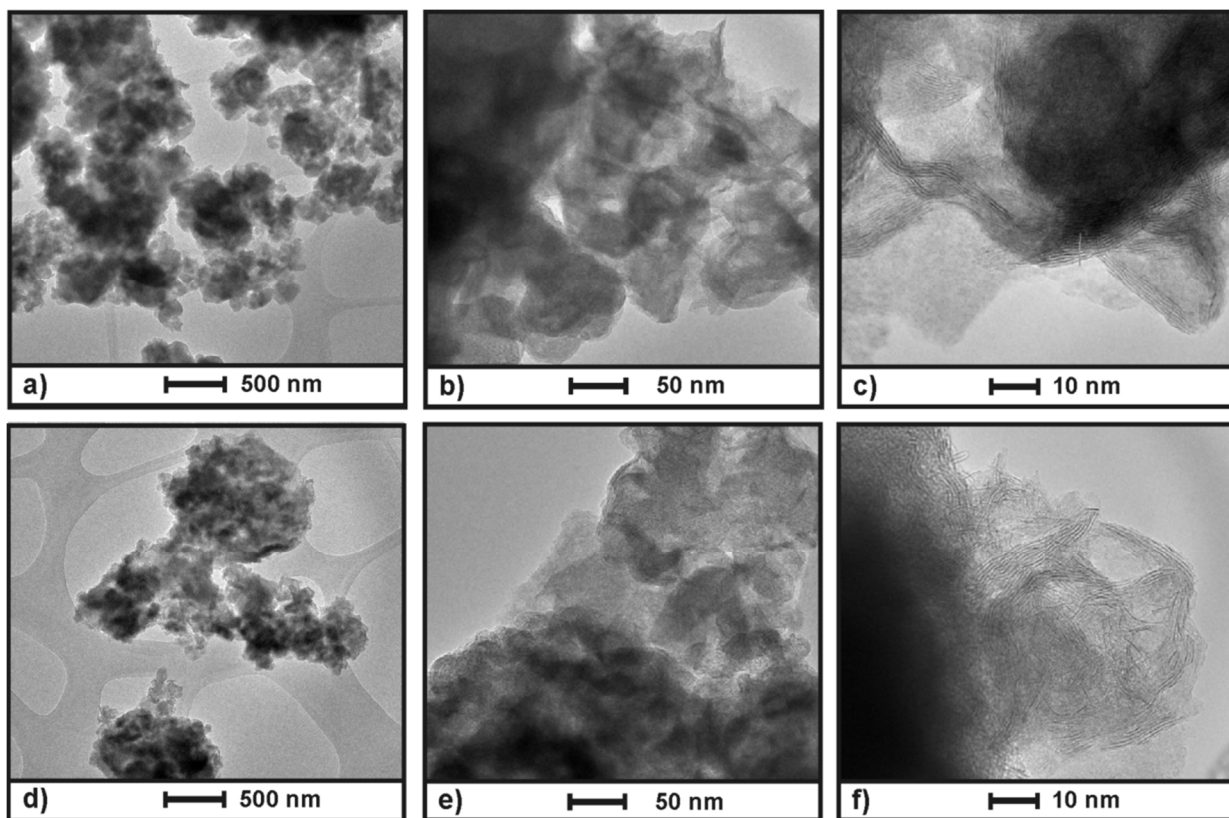


Fig. 2. TEM images of S1 (a, b, c) and S1-500 (d, e, f) samples (synthesis with CTAB).

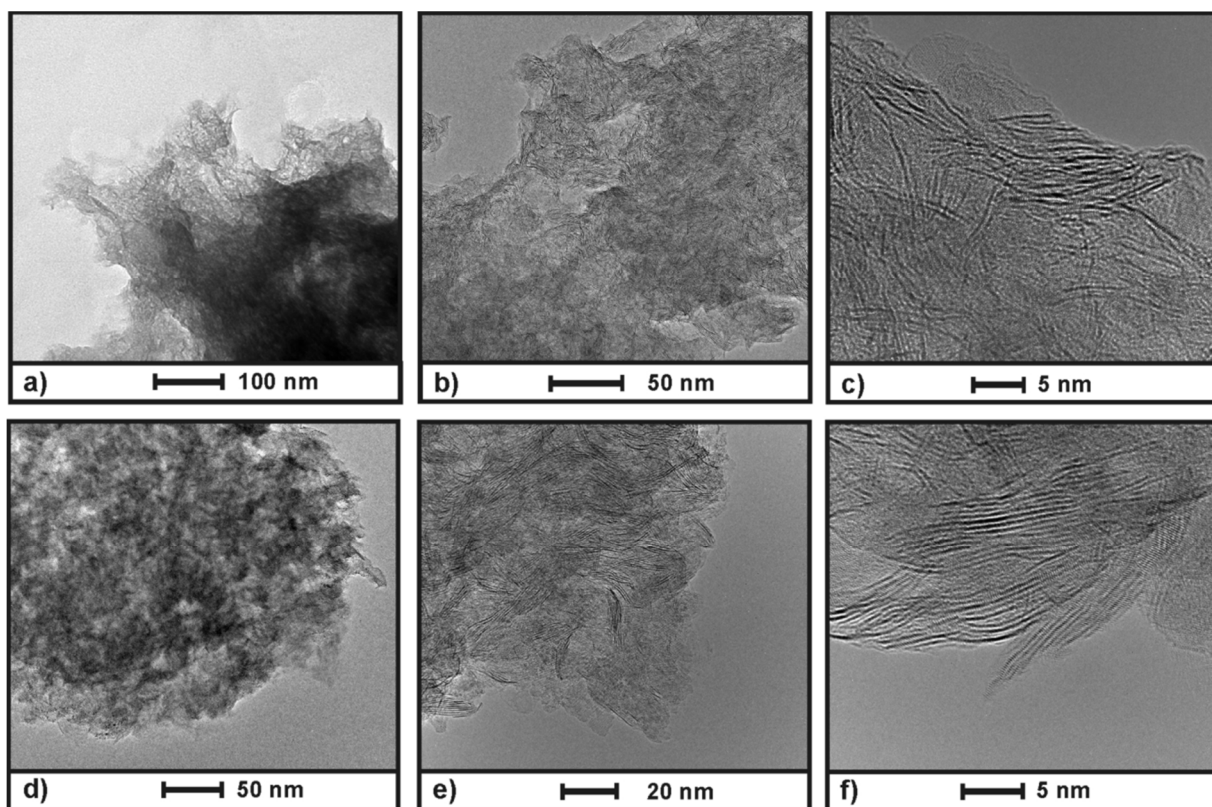


Fig. 3. TEM images of S2 (a, b, c) and S2-500 (d, e, f) samples (synthesis with Triton X-100).

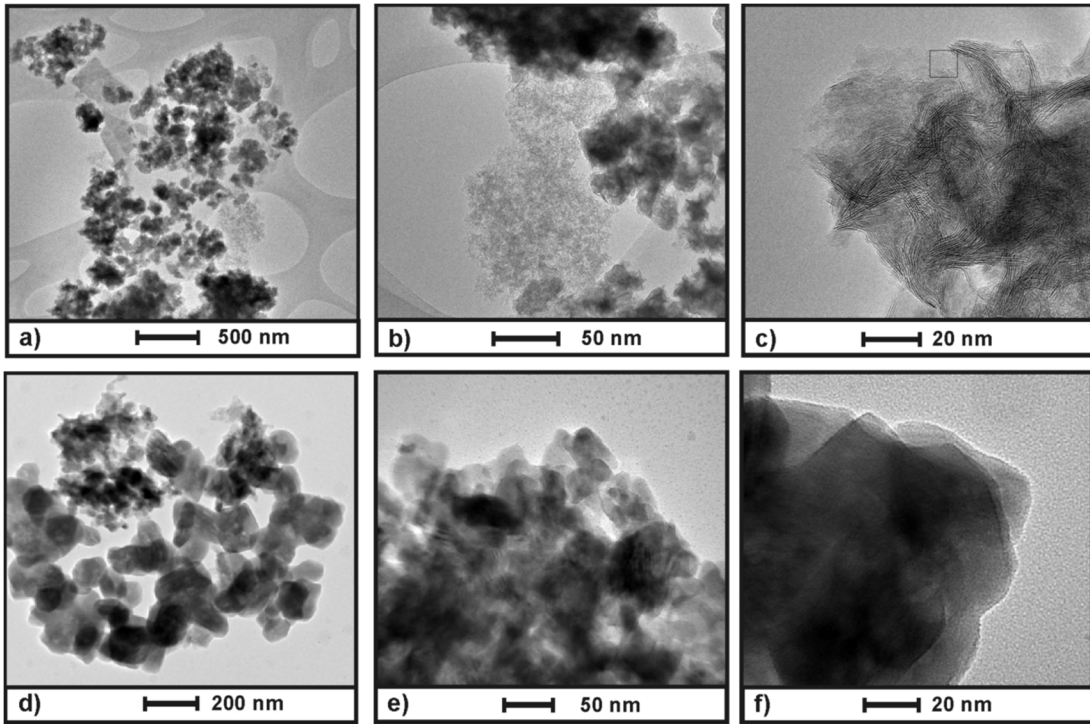


Fig. 4. TEM images of S3 (a, b, c) and S3-500 (d, e, f) samples (synthesis with mesoporous carbon).

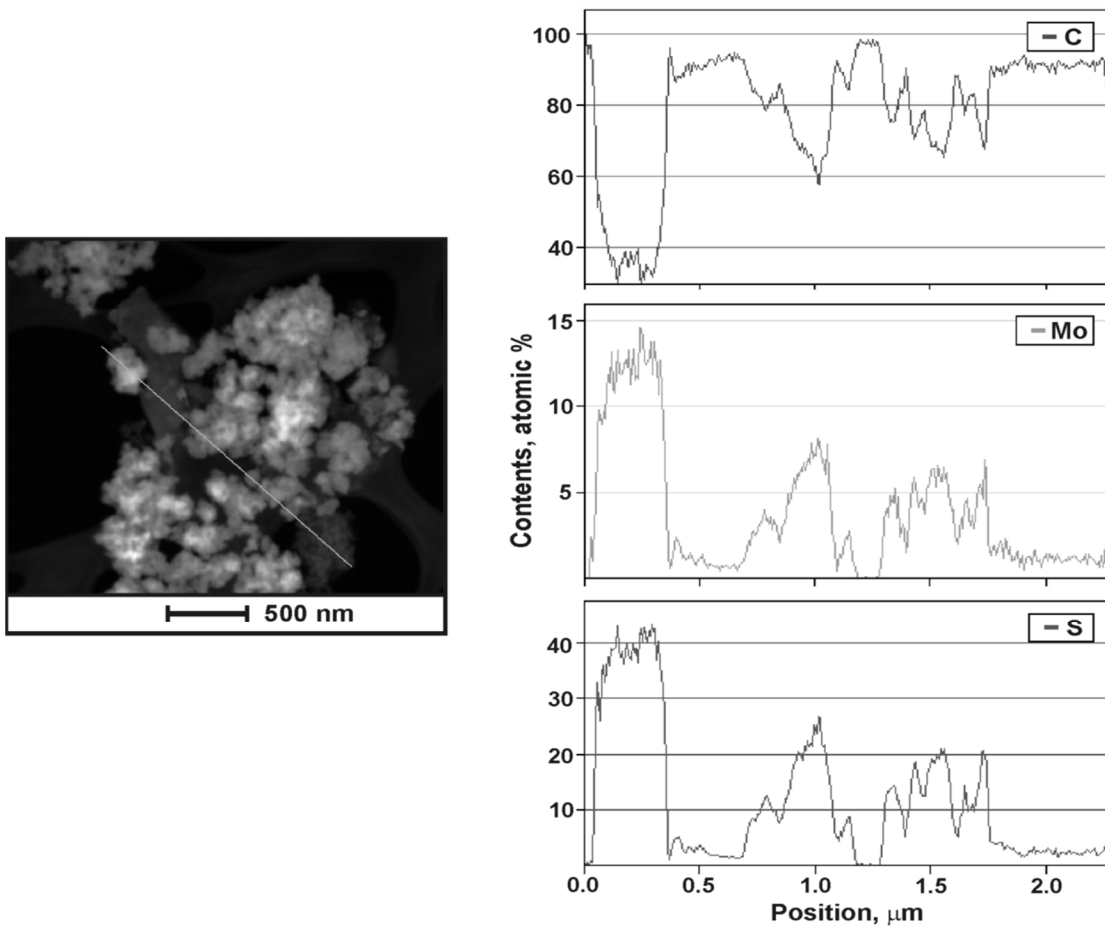


Fig. 5. The TEM image of S3-500 sample and atomic content of C, Mo and S components for the material along the line of 2 μm obtained by energy dispersive spectroscopy.

contents of molybdenum, sulfur, and carbon for superficial layer of S1 sample are (15.8 ± 0.6) at. %, (27.0 ± 0.6) at. % and (46.8 ± 0.4 at. %). At the same time, the presence of oxygen (about 10.4 ± 0.2 at. %) was detected. In any case, the surface layers are enriched with molybdenum ions (the ratio S/Mo is 1.71), respectively. Thermal treatment at 500 °C leads to increasing of structural ordering for separate packages with the simultaneous disordering and particle's destruction. S1-500 sample consists of turbostratically stacked layers of crystalline MoS₂ with amorphous carbon located in the interlayer space. The average interlayer distance is about 0.90 nm but the range of its variation is very broad. The relative contents of molybdenum, sulfur, carbon and oxygen in the S1-500 sample are about (13.0 ± 0.6) at. %, (23.0 ± 0.5) at. %, (53.9 ± 0.5) at. %, and (10.1 ± 0.2) at. %, respectively. We can make a conclusion about a little the annealing effect on the ratio between sulfur and molybdenum (1.71 and 1.77, respectively) that is evidence of temperature stability of the structure.

The using of nonionic surfactant Triton X-100 (sample S2) leads to respectively lower crystal ordering with the formation of a sponge-like morphology (Fig. 3). As-synthesized sample consists of highly disoriented S-Mo-S packages without saving of interplanar distance stability.

The relative contents of molybdenum, sulfur, carbon, and oxygen for a superficial layer of S2 sample are (11.2 ± 0.3), (27.8 ± 0.3), (52.9 ± 0.3) and (8.1 ± 0.1) at. %. The annealing at 500 °C leads to decreasing of average carbon content to (26.4 ± 0.1) at. %. At the same time relative contents of molybdenum, sulfur and oxygen atoms for S2-500 sample are (18.3 ± 0.3), (41.3 ± 0.3), and (14.0 ± 0.1) at. %. The ratios of molybdenum and sulfur are very close before and after thermal treatment.

The as-synthesized S3 nanocomposite consists of packages of turbostratically stacked nanosheets of MoS₂ with the respectively low ordering and the presence of amorphous regions which corresponds to carbon fragments (Fig. 4). The annealing causes the agglomeration of particles with the formation of carbon shells around the MoS₂ spherical particles.

This conclusion is based on the results of EDS analysis the relative content of carbon atoms along 2 μm. It was determined that the average carbon content is

about 35 - 40 at. %.

Conclusions

The three different types of MoS₂/carbon nanocomposites were obtained via hydrothermal synthesis in the close conditions at the presence of ionic (cetyltrimethylammonium bromide) and non-ionic (Triton-X) surfactants and also microporous carbon. Micelles of cationic and non-ionic morphology-determined additives played the role of templates and initial shape and size of molybdenum disulfide particles. It is shown that the resulting material has consisted of MoS₂ layers alternate with amorphous carbon. It was determined the increasing the interatomic distances within the (001) crystallographic plane for MoS₂ nanoparticles and shown the presence of single atomic layers formed by S-Mo-S structural units without considerable interstacking. The annealing at 500 °C leads to the destruction of crystal ordering for MoS₂ for composite materials obtained by surfactant-assisted methods. The atomic ratio between Mo atoms and S atoms did not change indicating the temperature stability of the materials. The nanocomposite obtained on the base of microporous carbon consists of turbostratically stacked nanosheets of MoS₂ with the respectively low ordering separated by amorphous carbon fragments. The annealing at 500 °C leads to the agglomeration of MoS₂ particles and the formation of carbon shells around them.

Boychuk V.M. - candidate of chemical sciences, associate professor of the department of theoretical and experimental physics, associate professor of the department of physics and teaching methods;
Shyyko L.O. - candidate of physical and mathematical sciences, head of the Precarpathian eco-energy cluster;
Kotsyubynsky V.O. - doctor of physics and mathematics, professor of the department of materials science and new technologies.

Kachmar. A. - leading specialist of the joint educational and scientific laboratory of magnetic films.

- [1] Li, Y., Wang, H., Xie, L., Liang, Y., Hong, G., & Dai, H., *Journal of the American Chemical Society* 133(19), 7296 (2011) (doi:10.1021/ja201269b).
- [2] Peng, W. C., Chen, Y., & Li, X. Y., *Journal of hazardous materials* 309, 173 (2016) (doi:10.1016/j.jhazmat.2016.02.021).
- [3] Liu, T., Wang, C., Gu, X., Gong, H., Cheng, L., Shi, X. & Liu, Z., *Advanced materials* 26(21), 3433 (2014) (doi:10.1002/adma.201305256).
- [4] Zhou, J., Qin, J., Zhang, X., Shi, C., Liu, E., Li, J., ... & He, C., *ACS nano* 9(4), 3837 (2015) (doi:10.1021/nn506850e).
- [5] Hu, Z., Wang, L., Zhang, K., Wang, J., Cheng, F., Tao, Z., & Chen, J., *Angewandte Chemie International Edition* 53(47), 12794 (2014) (doi:10.1002/anie.201407898).
- [6] Yang, M., Jeong, J. M., Huh, Y. S., & Choi, B. G., *Composites Science and Technology* 121, 123 (2015) (doi:10.1016/j.compscitech.2015.11.004).

- [7] Lee, Y. H., Zhang, X. Q., Zhang, W., Chang, M. T., Lin, C. T., Chang, K. D., ... & Lin, T. W., *Advanced materials* 24(17), 2320 (2012) (doi:10.1002/adma.201104798).
- [8] Li, N., Chai, Y., Dong, B., Liu, B., Guo, H., & Liu, C., *Materials Letters* 88, 112 (2012) (doi:10.1016/j.matlet.2012.08.031).
- [9] Peng, Y., Meng, Z., Zhong, C., Lu, J., Yu, W., Jia, Y., & Qian, Y., *Chemistry Letters* 30(8), 772 (2001) (doi:10.1246/cl.2001.772).
- [10] V.O. Koroteev, L.G. Bulusheva, I.P. Asanov, E.V. Shlyakhova, D.V. Vyalikh, & A.V. Okotrub, *The Journal of Physical Chemistry C* 115(43), 21199 (2011) (doi:10.1021/jp205939e).
- [11] Chang, K., Mei, Z., Wang, T., Kang, Q., Ouyang, S., & Ye, J., *ACS nano* 8(7), 7078 (2014) doi:10.1021/nn5019945).
- [12] da Silveira Firmiano, E.G., Rabelo, A.C., Dalmaschio, C.J., Pinheiro, A. N., Pereira, E. C., Schreiner, W. H., & Leite, E. R., *Advanced Energy Materials* 4(6), 1301380 (2014) (doi:10.1002/aenm.201301380).
- [13] Yang, D., & Frindt, R. F. Powder, *Journal of materials research* 11(7), 1733(1996). (doi:10.1557/jmr.1996.0217).
- [14] L. Shyyko, V. Kotsyubynsky, I. Budzulyak, M. Rawski, Y. Kulyk, & R. Lisovski, *Physic a status solidi (a)*, 212(10), 2309 (2015) (doi: 10.1002/pssa.201532136).

В.М. Бойчук¹, Л.О. Шийко², В.О. Коцюбинський¹, А. Качмар^{1,3}

Структура і морфологія нанокompозитного матеріалу MoS₂ / Карбон

¹ДВНЗ "Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника", вул. Шевченка, 57, 76018 Івано-Франківськ – Україна, vmboychuk@gmail.com, kotsyubynsky@gmail.com

²Прикарпатський еко-енергетичний кластер, ПЕЕС.org.ua, lyudmylas13@gmail.com

³Інститут металофізики імені Г. В. Курдюмова НАН України, бульвар Академіка Вернадського, 36, Київ, 02000, Україна, andrij.nj@gmail.com

Стаття присвячена експериментальному вивченню впливу умов гідротермального синтезу на структуру та морфологію нанокompозитних матеріалів на основі MoS₂ та вуглецю за умови застосування при отриманні різних типів поверхнево-активних речовин (цетилтриметил амонію бромід та Тритон-Х) або ж мікропористого вугілля. Отримані матеріали вивчалися методами рентгеноструктурного аналізу, трансмісійної електронної мікроскопії та енергодисперсійної спектроскопії. Встановлено, що матеріали отримані за участю поверхнево-активних речовин, формуються з наночастинок розміром близько 40 нм, приповерхнева зона яких складається з кристалічно-впорядкованих шарів 2D-MoS₂, розділених аморфним вуглецем. Відпал при 500°C в атмосфері інертного газу викликає руйнування частинок та утворення турбостратично-організованих пакетів MoS₂, оточених аморфним вуглецевим матеріалом. Для нанокompозитів MoS₂/ вуглець зафіксовано утворення оболонки з наночастинок аморфного вуглецю навколо частинок дисульфиду молібдену.

Ключові слова: дисульфід молібдену, мезопористий вуглець, гідротермальний синтез, нанокompозит.

Л. Ромака¹, М. Коник¹, Ю. Стадник¹, В.В. Ромака², Р. Серкіз³

Потрійні системи Lu-V-{Ge, Sn}

¹Львівський національний університет ім. І.Франка, вул. Кирила і Мефодія, 6, Львів, 79005, Україна,
e-mail: mariya.konyk@lnu.edu.ua

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

³Науково-технічний і навчальний центр низькотемпературних досліджень,
Львівський національний університет імені І. Франка, вул. Драгоманова, 50, 79005, Львів, Україна,

Ізотермічні перерізи діаграм стану потрійних систем Lu-V-Ge і Lu-V-Sn побудовані за температури 870 К в повному концентраційному інтервалі методами рентгенофазового, рентгеноструктурного і мікроструктурного аналізів. В системі Lu-V-Ge на основі бінарної сполуки Lu₅Ge₃ (структурний тип Mn₅Si₃) встановлено утворення твердого розчину заміщення Lu₅Ge_{3-x}V_x до вмісту 6 ат. % V. Включення атомів V в структуру бінарного германіду LuGe₂ (структурний тип ZrSi₂, до вмісту 5 ат. % V) приводить до утворення тернарної фази LuV_{0,15}Ge₂ (структурний тип CeNiSi₂, просторова група *Стт*, $a = 0,40210(4)$, $b = 1,5661(1)$, $c = 0,38876(3)$ нм), яка відповідає граничному складу твердого розчину включення LuV_xGe₂. Взаємодія компонентів у системі Lu-V-Sn за температури дослідження характеризується утворенням тернарної сполуки LuV₆Sn₆ (структурний тип SmMn₆Sn₆, просторова група *R6/mmm*, $a = 0,5503(2)$, $c = 0,9171(4)$ нм).

Ключові слова: інтерметаліди, потрійна система, фазові рівноваги, тверді розчини.

Стаття постуила до редакції 15.01.2019; прийнята до друку 15.03.2019.

Вступ

Вивчення фазових діаграм металічних систем дозволяє отримати важливу інформацію стосовно утворення, температурної і концентраційної стабільності сполук для пошуку нових матеріалів. Серед систем R-M-{Ge, Sn} (M-d-метал) більшість систем досліджені з M=Mn, Fe, Co, Ni або Cu [1, 2]. Аналіз літературних даних показав, що найбільша кількість утворених проміжних тернарних фаз спостерігається в системах R-Ni-{Ge, Sn}. При переході від нікелю до кобальту, феруму і мангану кількість утворених тернарних сполук значно зменшується, і в системах {Y, Gd, Dy}-Fe-Sn встановлено утворення однієї сполуки [3, 4]. Системи R-V-Sn досліджені тільки для R=Gd, Er [5]. Обидві системи Gd-V-Sn і Er-V-Sn характеризуються утворенням однієї тернарної сполуки стехіометричного складу RV₆Sn₆ (структурний тип SmMn₆Sn₆). Ізоструктурні сполуки зі структурою типу SmMn₆Sn₆ були знайдені також з Dy, Ho, Tm і Lu, тоді як станід YV₆Sn₆ кристалізується в структурному типі HfFe₆Ge₆ [5]. Серед систем R-V-Ge діаграма фазових рівноваг побудована тільки для системи Y-V-Ge за температури 870 К [6]. Взаємодія

ітрію з ванадієм і германієм характеризується утворенням однієї тернарної сполуки зі структурою типу CeNiSi₂. Про дослідження кристалічної структури і магнітних властивостей інтерметалідів RVGe₃ (R=La, Ce, Pr, Nd) зі структурою типу перовскіту BaNiO₃ повідомляється у праці [7]. Аналіз літературних даних засвідчує, що у порівнянні з інтенсивним вивченням систем R-M-{Ge, Sn}, де M=Fe, Co, Ni і Cu, системи з ванадієм досліджені в значно меншій мірі.

В цій праці ми подаємо результати дослідження потрійних систем Lu-V-Ge (870 К) і Lu-V-Sn (870 К), а також аналіз впливу *p*-елемента на взаємодію компонентів.

I. Методики дослідження

Сплави для дослідження виготовлені методом електродугового сплавлення шихти вихідних компонентів (вміст основного компонента не нижчий за 99,9 мас. %) в атмосфері очищеного аргону з титановим гетером на мідному водоохолоджуваному поді. Для кращої гомогенізації зразки переплавлялись двічі. Втрати вихідної шихти після плавки не перевищували 1%. Термічна обробка

сплавів полягала у гомогенізуючому відпалі при 870 К у вакуумованих кварцових ампулах впродовж місяця. Після відпалу сплави гартували в холодній воді без розбивання ампули. Рентгенівський фазовий аналіз синтезованих зразків проводили за дифрактограмами, знятими на порошковому дифрактометрі ДРОН-4,0 (Fe $K\alpha$ -випромінювання) методом порівняння з теоретичними дифрактограмами відомих тернарних, бінарних сполук і чистих компонентів. Хімічний і фазовий склад виготовлених зразків контролювали методом енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (ЕДРС) у поєднанні з растровим електронним

мікроскопом-мікроаналізатором РЭММА-102-02 (використані K - і L -спектральні лінії). Для розрахунку кристалічної структури використані експериментальні масиви даних, отримані у кроковому режимі зйомки на автоматичному дифрактометрі STOE STADI P (Cu $K\alpha_1$ -випромінювання). Розрахунок кристалографічних параметрів і теоретичних дифрактограм проводився з використанням комплексу програм WinCSD [8]. Для розрахунку методом Рітвельда використовували комплекс програм Fullprof Suite [9].

Таблиця 1

Кристалографічні характеристики бінарних фаз систем Lu-Ge і V-Ge при 870 К

Фаза	Просторова група	Структурний тип	Періоди ґратки, нм			Література
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
LuGe ₂	<i>Cmcm</i>	ZrSi ₂	0,3987	1,5558	0,3851	[14]
			0,3997(2)	1,5599(5)	0,3878(3)	Дані праці
LuGe _{1,5}	<i>P6/mmm</i>	AlB ₂	0,383		0,405	[15]
			0,3819(2)		0,4042(3)	Дані праці
Lu ₃ Ge ₄	<i>Cmcm</i>	Er ₃ Ge ₄	0,3968	1,0438	1,4040	[16]
			0,3964(3)	1,0441(5)	1,4049(7)	Дані праці
Lu ₁₁ Ge ₁₀	<i>I4/mmm</i>	Ho ₁₁ Ge ₁₀	1,0668		1,5980	[14]
			1,0651(8)		1,5967(7)	Дані праці
Lu ₅ Ge ₃	<i>P6₃/mcm</i>	Mn ₅ Si ₃	0,8216		0,6158	[17]
			0,8233(1)		0,6161(2)	Дані праці
V ₁₁ Ge ₈	<i>Pnam</i>	Cr ₁₁ Ge ₈	1,3398	1,6135	0,5017	[18]
			1,3395(4)	1,6096(8)	0,4999(2)	Дані праці
V ₅ Ge ₃	<i>I4/mcm</i>	W ₅ Si ₃	0,9565		0,4867	[19]
			0,9569(4)		0,4861(3)	Дані праці
V ₃ Ge	<i>Pm-3n</i>	Cr ₃ Si	0,4783			[20]
			0,4967(1)			Дані праці

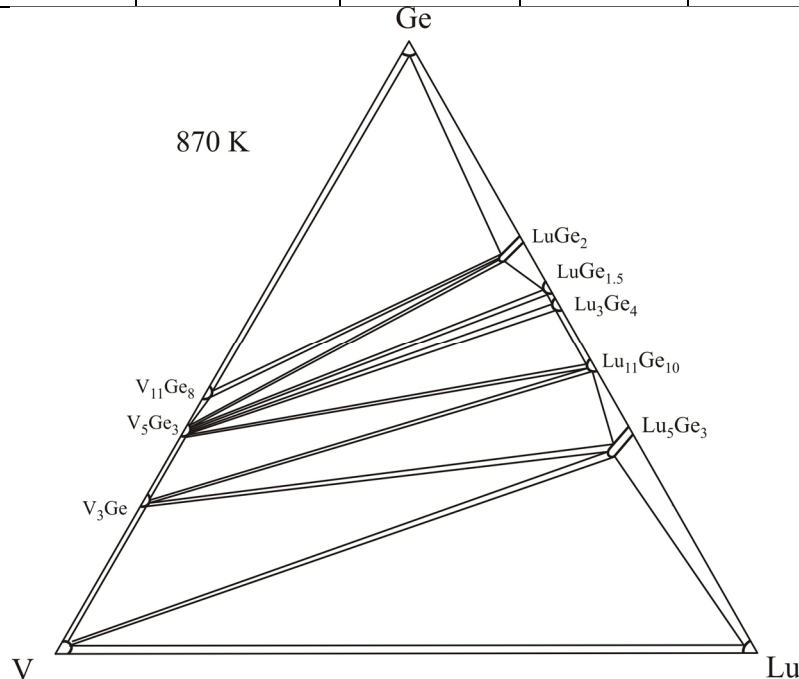


Рис. 1. Ізотермічний переріз діаграми стану системи Lu-V-Ge при 870 К.

Фазовий склад окремих сплавів системи Lu-V-Ge за результатами ЕДРС аналізу

Фаза/Вміст компонента	Lu, ат.%	V, ат.%	Ge, ат.%
Lu₅V₇₀Ge₂₅			
V ₃ Ge		76,17	23,83
Lu ₅ V _x Ge _{3-x}	63,23	4,02	32,75
Lu₆₀V₁₀Ge₃₀			
Lu ₅ V _x Ge _{3-x}	62,55	5,74	31,71
(V)		99,98	
(Lu)	99,96		
Lu₃₀V₃₀Ge₄₀			
Lu ₁₁ Ge ₁₀	54,87		45,13
Lu ₅ V _x Ge _{3-x}	62,45	3,78	33,77
V ₃ Ge		74,77	25,23
Lu₉V₄₄Ge₄₇			
V ₁₁ Ge ₈		56,97	43,03
V ₅ Ge ₃		63,56	36,44
LuV _x Ge ₂	31,87	4,86	63,27
Lu₂₅V₂₅Ge₅₀			
LuV _x Ge ₂	31,61	4,94	63,45
LuGe _{1,5}	58,21		41,79
V ₅ Ge ₃		64,03	35,97
Lu₃₂V₁₀Ge₅₈			
LuV _x Ge ₂	31,74	4,88	63,38
LuGe _{1,5}	58,25		41,75
V ₅ Ge ₃		63,83	36,17
Lu₂₀V₂₀Ge₆₀			
LuV _x Ge ₂	31,62	4,91	63,47
V ₁₁ Ge ₈		56,83	43,17
(Ge)			99,98

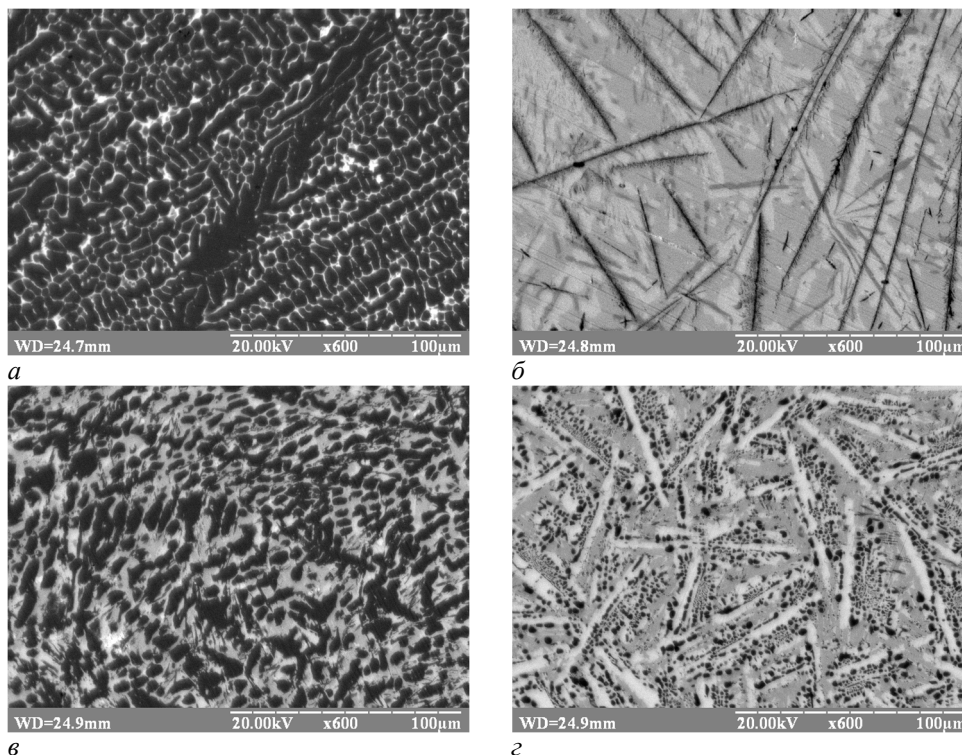
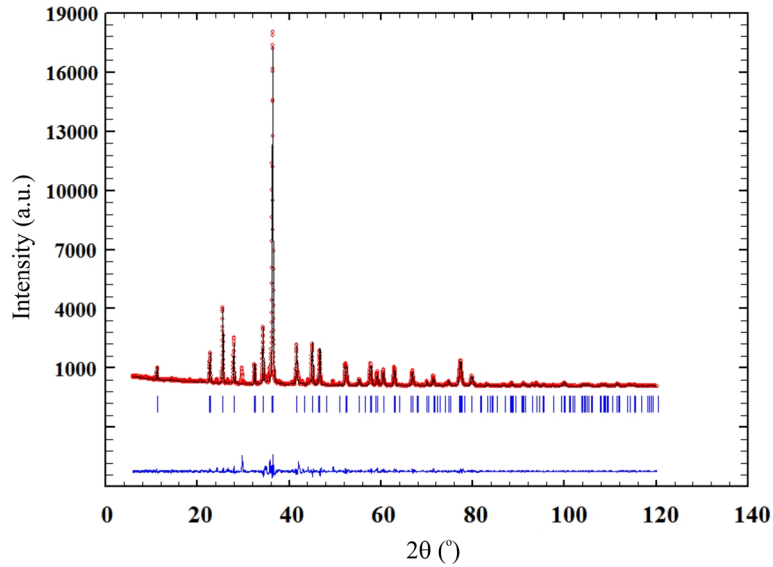


Рис. 2. Фотографії мікроструктур сплавів системи Lu-V-Ge:
 а) Lu₅V₇₀Ge₂₅ – V₃Ge (темна фаза); Lu₅V_xGe_{3-x} (світла фаза);
 б) Lu₃₂V₁₀Ge₅₈ – LuV_xGe₂ (сіра фаза); LuGe_{1,5} (світлосіра фаза); V₅Ge₃ (темна фаза);
 в) Lu₉V₄₄Ge₄₇ – V₁₁Ge₈ (темносіра фаза); LuV_xGe₂ (світла фаза); V₅Ge₃ (сіра фаза);
 г) Lu₃₀V₃₀Ge₄₀ – V₃Ge (темна фаза); Lu₁₁Ge₁₀ (сіра фаза); Lu₅V_xGe_{3-x} (світла фаза).

Рис. 3. Спостережувана, розрахована і різницева дифрактограми зразка $\text{Lu}_{33}\text{V}_5\text{Ge}_{62}$.

Таблиця 3

Кристалографічні характеристики бінарних фаз систем Lu-Sn і V-Sn при 870 К

Фаза	Просторова група	Структурний тип	Періоди ґратки, нм			Література
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
LuSn_2	<i>Cmcm</i>	ZrSi_2	0,4343	1,5997	0,4273	[22]
			0,4341(2)	1,5990(4)	0,4269(3)	Дані праці
$\text{Lu}_{11}\text{Sn}_{10}$	<i>I4/mmm</i>	$\text{Ho}_{11}\text{Ge}_{10}$	1,12953		1,6424	[21]
			1,1291(2)		1,6389(4)	Дані праці
Lu_5Sn_3	<i>P6_3/mcm</i>	Mn_5Si_3	0,8700		0,6355	[23]
			0,8678(3)		0,6351(3)	Дані праці
VSn_2	<i>Fddd</i>	CuMg_2	0,9488	0,5485	1,8667	[24]
			0,9487(4)	0,5486(1)	1,8675(3)	Дані праці
V_3Sn	<i>Pm-3n</i>	Cr_3Si	0,4980			[25]
			0,4967(1)			Дані праці

II. Результати

2.1. Система Lu-V-Ge

Подвійні системи Lu-Ge, Lu-V і V-Ge, які обмежують досліджувану потрійну систему Lu-V-Ge, вивчені в повній мірі, відомості про відповідні діаграми стану приведені в літературі [10-13]. В подвійній системі V-Ge ми підтвердили утворення сполук V_3Ge (структурний тип Cr_3Si), V_5Ge_3 (структурний тип W_5Si_3) і V_{11}Ge_8 (структурний тип $\text{Cr}_{11}\text{Ge}_8$). Фазовий аналіз зразка, який відповідає сполуці $\text{V}_{17}\text{Ge}_{31}$, вказав на існування двох фаз у рівновазі: V_{11}Ge_8 і Ge. В подвійній системі Lu-Ge в ході дослідження підтверджено утворення сполук LuGe_2 , $\text{LuGe}_{1,5}$, Lu_3Ge_4 , $\text{Lu}_{11}\text{Ge}_{10}$ і Lu_5Ge_3 . Кристалографічні характеристики бінарних сполук систем Lu-Ge і V-Ge, які реалізуються за

температури 870 К, приведені в таблиці 1. Розраховані періоди ґратки для бінарних сполук узгоджуються з літературними даними.

Фазові рівноваги в потрійній системі Lu-V-Ge встановлені при 870 К за результатами рентгенофазового і металографічного аналізів синтезованих подвійних і потрійних сплавів. Ізотермічний переріз діаграми стану системи Lu-V-Ge за відповідної температури показаний на рис. 1. Результати ЕДРС аналізу окремих потрійних сплавів приведені в таблиці 2. Фотографії мікроструктур деяких сплавів показані на рис. 2.

Згідно літературних даних в системі Lu-V бінарні сполуки не утворюються [11]. В потрійній області Lu-Lu₅Ge₃-V системи Lu-V-Ge відповідні потрійні сплави містять в рівновазі $\text{Lu}_5\text{Ge}_{3-x}\text{V}_x$, Lu і V.

Потрійні системи Lu-V-{Ge, Sn}

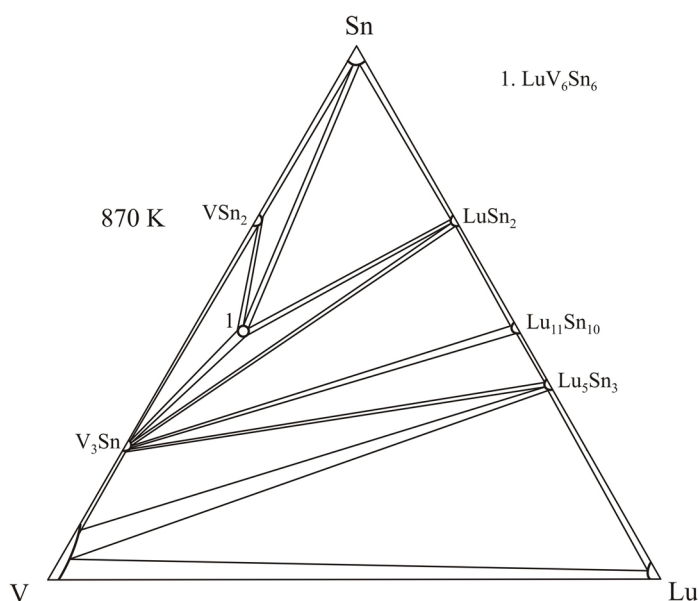


Рис. 4. Ізотермічний переріз діаграми стану системи Lu-V-Sn при 870 К.

Таблиця 4

Фазовий склад окремих сплавів системи Lu-V-Sn за результатами ЕДРС аналізу

Фаза/Вміст компонента	Lu, ат. %	V, ат. %	Sn, ат. %
$\text{Lu}_{40}\text{V}_{40}\text{Sn}_{20}$			
Lu_5Sn_3	63,23		36,77
(Lu)	99,98		
(V)		99,99	
$\text{Lu}_{30}\text{V}_{35}\text{Sn}_{35}$			
$\text{Lu}_{11}\text{Sn}_{10}$	53,19		46,81
Lu_5Sn_3	62,45		37,55
V_3Sn		74,26	25,74
$\text{Lu}_{20}\text{V}_{40}\text{Sn}_{40}$			
$\text{Lu}_{11}\text{Sn}_{10}$	54,08		45,92
V_3Sn		76,56	23,44
LuSn_2	34,47		65,53
$\text{Lu}_5\text{V}_{50}\text{Sn}_{45}$			
V_3Sn		73,47	26,53
LuV_6Sn_6	8,21	45,43	46,36
VSn_2		34,23	65,77
$\text{Lu}_{30}\text{V}_5\text{Sn}_{65}$			
LuSn_2	34,66		65,34
V_3Sn		73,30	26,70
LuV_6Sn_6	7,87	45,57	46,56
$\text{Lu}_{20}\text{V}_{20}\text{Sn}_{60}$			
LuSn_2	33,87		66,13
LuV_6Sn_6	8,18	46,06	45,76
(Sn)			99,97

Розчинність третього компонента в бінарних сполуках системи V-Ge і в більшості бінарних сполук системи Lu-Ge є менша ніж 1 - 2 ат. % за умов дослідження. На основі бінарного германіду Lu_5Ge_3 (структурний тип Mn_5Si_3) встановлено утворення твердого розчину заміщення вздовж ізоконцентрати 62 ат. % Lu до вмісту 6 ат. % V ($a = 0,82522(9)$, $c = 0,6171(2)$ нм для зразка $\text{Lu}_{62}\text{V}_6\text{Ge}_{32}$).

За результатами рентгенівського фазового

аналізу на основі бінарного германіду LuGe_2 (структурний тип ZrSi_2) встановлено утворення твердого розчину включення LuV_xGe_2 до вмісту 5 ат. % V. Граничний склад твердого розчину визначений за аналізом зміни періодів ґратки і даними рентгеноспектрального аналізу (таблиця 2, рис. 2, б, в). Розрахунок кристалічної структури зразка $\text{Lu}_{33}\text{V}_5\text{Ge}_{62}$ показав, що включення атомів V в тетрагонально-антипризматичні порожнини структури

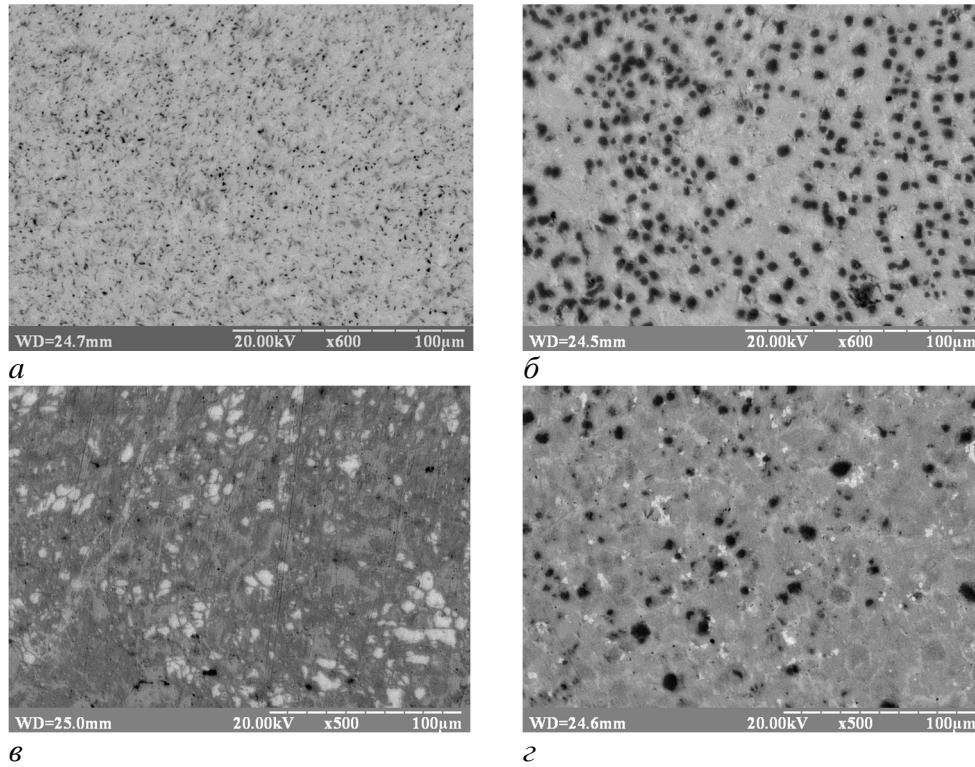


Рис. 5. Фотографії мікроструктур сплавів системи Lu-V-Sn:

- а) $\text{Lu}_{40}\text{V}_{40}\text{Sn}_{20} - \text{Lu}_5\text{Sn}_3$ (сіра фаза); (Lu) (світла фаза); (V) (темна фаза);
 б) $\text{Lu}_{20}\text{V}_{40}\text{Sn}_{40} - \text{Lu}_{11}\text{Sn}_{10}$ (сіра фаза); V_3Sn (темна фаза); LuSn_2 (світла фаза);
 в) $\text{Lu}_{20}\text{V}_{20}\text{Sn}_{60} - \text{LuV}_6\text{Sn}_6$ (темносіра фаза); LuSn_2 (світла фаза); Sn (сіра фаза);
 г) $\text{Lu}_{30}\text{V}_{35}\text{Sn}_{35} - \text{Lu}_{11}\text{Sn}_{10}$ (сіра фаза); V_3Sn (темна фаза); Lu_5Sn_3 (світла фаза).

бінарного германіду LuGe_2 (структурний тип ZrSi_2 , кристалграфічна позиція 4(c) 0 у 1/4) приводить до реалізації структурного типу CeNiSi_2 (просторова група Cmcm , $a = 0,40210(4)$, $b = 1,5661(1)$, $c = 0,38876(3)$ нм; Lu в 4(c) $y = 0,3965(1)$; V в 4(c) $y = 0,190(2)$, $G = 0,149(2)$; Ge1 в 4(c) $y = 0,0525(2)$; Ge2 в 4(c) $y = 0,7532(2)$; $R_{\text{Bragg}} = 0,0348$, $R_{\text{F}} = 0,0234$). Спостережувана, розрахована і різницева дифрактограми зразка $\text{Lu}_{33}\text{V}_5\text{Ge}_{62}$ показані на рис. 3.

2.2. Система Lu-V-Sn

З метою перевірки літературних відомостей про сполуки подвійних систем Lu-Sn і V-Sn [10, 12], які обмежують досліджувану систему Lu-V-Sn, було виготовлено сплави, склади яких відповідають описаним у літературі бінарним сполукам. В системі V-Sn підтверджено існування бінарних сполук V_3Sn (структурний тип Cr_3Si) і VSn_2 (структурний тип Mg_2Cu) згідно даних [10]. Дані стосовно системи Lu-Sn використані з літературних джерел [10, 21]. В ході нашого дослідження підтверджено утворення бінарних сполук LuSn_2 (структурний тип ZrSi_2), Lu_5Sn_3 (структурний тип Mn_5Si_3) і $\text{Lu}_{11}\text{Sn}_{10}$ (структурний тип $\text{Ho}_{11}\text{Ge}_{10}$). Кристалграфічні характеристики бінарних сполук систем Lu-Sn і V-Sn, які реалізуються за температури 870 К, приведені в таблиці 3. За умов дослідження розчинність третього компонента в бінарних сполуках систем Lu-Sn і V-Sn не перевищує 1-2 ат. %.

Ізотермічний переріз діаграми стану системи Lu-V-Sn при 870 К, показаний на рис. 4, побудований на основі рентгенофазового і мікроструктурного

аналізів виготовлених подвійних і потрійних сплавів. Результати ЕДРС аналізу окремих сплавів приведені в таблиці 4. Фотографії мікроструктур деяких сплавів показані на рис. 5.

Згідно приведеній в літературі діаграмі стану [11] бінарні сполуки в системі Lu-V не утворюються. Проведений фазовий аналіз потрійних зразків в області Lu- Lu_5Sn_3 -V засвідчив три фази в рівновазі – Lu_5Sn_3 , Lu і V. Отриманий результат підтверджений результатами рентгеноспектрального аналізу (рис. 5, а).

За використаних у нашій роботі умов дослідження в системі утворюється одна тернарна сполука LuV_6Sn_6 , яка кристалізується в структурному типі SmMn_6Sn_6 (просторова група $P6/mmm$, $a = 0,5503(2)$, $c = 0,9171(4)$ нм) [5].

Висновки

Аналіз виконаного експериментального дослідження систем Lu-V-Ge і Lu-V-Sn за температури 870 К засвідчив значний вплив природи р-елемента на взаємодію з лютетієм і ванадієм. Подібно до систем R-M-Sn, де M = Mn, Fe і Co, системи R-V-Sn (R=Gd, Er, Lu) характеризуються утворенням тернарних інтерметалідів RV_6Sn_6 , які кристалізуються в структурних типах SmMn_6Sn_6 (просторова група $P6/mmm$, R=Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Lu) і HfFe_6Ge_6 (просторова група $P6/mmm$, R=Y) [5]. На відміну від систем зі Sn германіди

стехіометричного складу RM_6Ge_6 утворюються в системах з $M=Cr, Mn, Fe$ і Co , тоді як у системах $R-V-Ge$ не виявлені.

З іншого боку, особливістю систем $R-\{Mn, Fe, Co, Ni, Cu\}-Ge$ є утворення сполук $RM_{1-x}Ge_2$. Германіди загального складу $RM_{1-x}Ge_2$ (структурний тип $CeNiSi_2$, просторова група $Cmcm$) досліджені зі значною кількістю перехідних d -металів [26]. Структура типу $CeNiSi_2$ може бути описана як результат включення d -металу в тетрагонально-антипризматичні порожнини структури бінарних сполук RGe_2 , які належать до структурного типу $ZrSi_2$. Включення M -елемента в структуру бінарних сполук приводить до утворення додаткової кристалографічної позиції $4c$, що відповідає тернарному структурному типу $CeNiSi_2$. Таке включення залежить від розміру атомів перехідного металу, що виявляється у відхиленні від стехіометрії з вакансіями в положенні d -металу або в наявності статистичної суміші атомів перехідного металу і p -елемента. Оскільки більшість бінарних германідів RGe_2 кристалізуються в інших структурних типах ($ThSi_2, TbGe_2, ZrGa_2$), в потрійній області систем $R-M-Ge$ реалізуються тернарні сполуки структурного типу $CeNiSi_2$. Тернарна сполука $YV_{0,16}Ge_{1,54}$ зі структурою типу $CeNiSi_2$ виявлена і в ході дослідження системи $Y-V-Ge$ [6]. У випадку дослідженої системи $Lu-V-Ge$ бінарний германід

$LuGe_2$ належить до структурного типу $ZrSi_2$ і, відповідно, в потрійній області системи включення атомів V приводить до утворення частково дефектної фази $LuV_{0,15}Ge$ структурного типу $CeNiSi_2$, яка є граничним складом твердого розчину включення LuV_xGe_2 .

Аналогічно до системи $Lu-V-Ge$ утворення твердих розчинів включення на основі бінарних сполук RSn_2 ($R= Gd-Lu$) зі структурою типу $ZrSi_2$ спостерігається для більшості вивчених систем $R-M-Sn$, де $M= Fe, Co, Ni$ і Cu [27-30]. У випадку систем $R-V-Sn$ розчинність V в бінарних сполуках RSn_2 сягає до ~ 2 ат. %, що може бути обумовлено більшим атомним радіусом V ($r_v = 0,134$ нм) порівняно з Fe, Co, Ni або Cu .

Робота виконана в рамках гранту Міністерства освіти і науки України № 0118U003609.

Ромака Л.П. - к.х.н., провідний науковий співробітник;
Коник М.Б. - к.х.н., доцент;
Стадник Ю.В. - к.х.н., провідний науковий співробітник;
Ромака В.В. - д.т.н., к.х.н., доцент;
Серкіз Р.Я. - інженер.

- [1] P.S. Salamakha, O.L. Sologub, O.I. Bodak, In: Gschneidner K. A. et al (Eds.), Ternary rare-earth germanium systems, Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Vol 27 (The Netherlands, Amsterdam, 1999).
- [2] R.V. Skolozdra, in: K.A. Gschneidner, Jr., L.Eyring (Eds.), Stannides of rare-earth and transition metals, Handbook on the Physics and Chemistry of Rare-Earths, Vol. 24 (North-Holland, Amsterdam, 1997).
- [3] Ya. Mudryk, L. Romaka, Yu. Stadnyk, O. Bodak, D. Fruchart, J. Alloys Compd. 383, 162 (2004). (doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.04.040).
- [4] L.C.J. Pereira, D.P. Rojas, J.C. Waerenborgh, J. Alloys Compd. 396, 108 (2005). (doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.11.061).
- [5] L. Romaka, Yu. Stadnyk, V.V. Romaka, P. Demchenko, M. Stadnyshyn, M. Konyk, J. Alloys Compd. 509, 8862 (2011). (doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.06.095).
- [6] М. Коник, Л. Ромака, Ю. Стадник, В.В. Ромака, Р. Серкіз, Вісник Львів. унів. Серія хім. 59 (1), 11 (2018). (doi.org/10.30970/vch.5901.011).
- [7] H. Bie, A. Mar, J. Mater. Chem. 19, 6225 (2009). (doi.org/10.1039/B908781H).
- [8] L. Akselrud, Yu. Grin. WinCSD: software package for crystallographic calculations (Version 4). J. Appl. Cryst. 47, 803 (2014). (DOI:doi.org/10.1107/S1600576714001058).
- [9] J. Rodriguez-Carvajal. Recent developments of the program FullProf. Commission on Powder Diffraction. IUCr Newsletter. 26, 12 (2001).
- [10] T.B. Massalski, in: Binary Alloy Phase Diagrams, ASM, Metals Park, Ohio (1990).
- [11] Smith J. F., Lee K. J. Phase Diagrams of Binary Vanadium Alloys, ASM International, Metals Park, OH. (1989).
- [12] P. Villars, L.D. Calvert, in: Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases, ASM, Metals Park, OH (1991).
- [13] K. Achdar, N. Selhaoui, A. Iddaoudi, R. Tamim, H. Azza, L. Bouirden, Calphad 62, 18 (2018). (doi.org/10.1016/j.calphad.2018.05.001).
- [14] V.N. Eremenko, K.A. Meleshevich, Y.I. Buyanov, V.M. Petyukh, Dop. AN URSS Ser. A 5, 76 (1987).
- [15] E.I. Hladyshvskii, Dop. AN URSS Ser. A 42, 91 (1980).
- [16] O.Y. Oleksyn, O.I. Bodak, J. Alloys Compd. 210, 19 (1994). (doi.org/10.1016/0925-8388(94)90108-2).
- [17] Y.B. Tyvanchuk, Y.M. Kalychak, V.I. Zaremba, L.D. Gulay, Pol. J. Chem. 76, 491 (2002).
- [18] P. Israiloff, H. Vollenkle, A. Witmann, Monatsh. Chem. 105, 1387 (1974).

- [19] M.A. Rykova, A.V. Sabirzyanov, P.V. Gel'd, *Inorg. Mater.* 7, 765 (1971).
- [20] P.Chaddan, R.O. Simmons, *Phys. Rev. B: Condens. Matter.* 27, 119 (1983). (doi.org/10.1103/PhysRevB.27.119).
- [21] C.-Y. Yue, F.-X. Zhou, M.-F. Wang, H.-P. Zhang, X.-W. Lei, *Chinese J. Struct. Chem.* 32(6), 857 (2013).
- [22] A. Jandelli, A. Palenzona, G.B. Bonino, *Atti. Accad. Naz. Lincei* 40, 623 (1966).
- [23] W. Jeitschko, E. Parté, *Acta Crystallogr.* 22, 551 (1967). (doi: 10.1107/S0365110X67001112).
- [24] T. Wolpl, W. Jeitschko, *J. Alloys Compd.* 210, 185 (1994). (doi.org/10.1016/0925-8388(94)90136-8).
- [25] N. Morton, B.M. James, G.H. Wostenholm, N.A. Howard, *J. Less-Common Met.* 64, 69 (1979). (doi.org/10.1016/0022-5088(79)90133-4).
- [26] M. Francois, G. Venturini, B. Malaman, B. Roques, *J. Less-Common Met.* 160, 197 (1990). (doi.org/10.1016/0022-5088(90)90381-S).
- [27] L. Romaka, V.V. Romaka, P. Demchenko, R. Serkiz, *J. Alloys Compd.* 507, 67 (2010). (doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.07.137).
- [28] Л. Ромака, Ю. Стадник, Р. Серкіз, *Вісник Львів. унів. Серія хім.* 58, 27 (2017).
- [29] L. Romaka, I. Romaniv, V.V. Romaka, V. Pavlyuk, *J. Alloys Compd.* 631, 288 (2015). (doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.12.256).
- [30] Л. Ромака, І. Романів, В.В. Ромака, М. Коник, А. Горинь, Ю. Стадник, *Фіз. хім. тв. тіла* 19(2), 139 (2018). (DOI: 10.15330/pcss.19.2.139-146).

L. Romaka¹, M. Konyk¹, Yu. Stadnyk¹, V.V. Romaka², R. Serkiz³

Lu-V-{Ge, Sn} ternary systems

¹*Department of Inorganic Chemistry, Ivan Franko L'viv National University, Kyryl&Mephody Str.6, 79005, L'viv, Ukraine*

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

³*Scientific-technical and Educational Centre of low Temperature Studies, Ivan Franko National University of Lviv, Dragomanova Str. 50, 79005, Lviv, Ukraine,*

The isothermal sections of the phase diagrams of the Lu–V–Ge and Lu-V-Sn ternary systems were constructed at 870 K over the whole concentration range using X-ray diffraction and EPM analyses. In the Lu-V-Ge system a formation of the substitutional solid solution $\text{Lu}_5\text{Ge}_{3-x}\text{V}_x$ based on the Lu_5Ge_3 binary compound (Mn_5Si_3 structure type) was found up to 6 at. % V. Insertion of the V atoms in the structure of the LuGe_2 binary germanide (ZrSi_2 structure type, up to 5 at. % V) results in the formation of the $\text{LuV}_{0.15}\text{Ge}_2$ ternary phase (CeNiSi_2 structure type, space group *Cmcm*, $a = 0.40210(4)$, $b = 1.5661(1)$, $c = 0.38876(3)$ nm), which corresponds to the limit composition of the interstitial solid solution LuV_xGe_2 . The interaction between the elements in the Lu-V-Sn system results in the formation of one ternary compound LuV_6Sn_6 (SmMn_6Sn_6 -type, space group *P6/mmm*, $a = 0.5503(2)$, $c = 0.9171(4)$ nm) at investigated temperature.

Keywords: Intermetallics; Ternary system; Phase equilibria; Solid solution.

А.Л. Степура, О.І. Аксіментьєва, П.Ю. Демченко

Особливості структури та фізико-хімічних властивостей поліорто-толуїдину легованого толуенсульфокислотою

Львівський національний університет імені Івана Франка, вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005, Львів, Україна,
e-mail: aksimen@ukr.net, anastagio@gmail.com

Досліджено особливості кристалічної структури, електропровідності і термічної стабільності поліорто-толуїдину (ПоТі), отриманого методом окисної полімеризації в середовищі сульфатної та толуенсульфокислоти (ТСК). Встановлено, що для зразків ПоТі-ТСК характерна висока кристалічність. За даними фізико-хімічних досліджень, легування зразків толуенсульфокислотою спричиняє збільшення термічної стабільності, електропровідності і сенсорної чутливості ПоТі в порівнянні з сульфатно-легованими зразками. На основі температурної залежності питомого опору розраховані значення енергії активації провідності, які лежать в межах 0,2 - 0,4 еВ в залежності від типу допанта.

Ключові слова: поліорто-толуїдин, толуенсульфокислота, структура, питомий опір, термічна стабільність.

Стаття поступила до редакції 23.01.2019; прийнята до друку 15.03.2019.

Вступ

Серед родини електропровідних полімерів велике зацікавлення викликають поліаміноарени (ПА), які є об'єктами багатьох досліджень завдяки їх малій вартості, високій стабільності, простоті синтезу та можливості контролю провідного і непровідного стану за допомогою кислотно-основної взаємодії [1-5]. Відомо, що електропровідність поліаміноаренів може бути змінена в широкому інтервалі (від 10^{-8} до 10^2 См/см) за рахунок так званого «протонного» легування [1]. При обробці ПА протонними кислотами або в процесі синтезу ПА в середовищі цих кислот утворюються високопровідні форми полімерів, які переважно являють собою емеральдинові солі відповідних кислот. При цьому, природа аніона легуючої кислоти суттєво впливає не тільки на провідність, але й на структуру, морфологію та термічну стабільність ПА. Тому важливим питанням є вивчення впливу природи допанта на структуру і фізико-хімічні властивості електропровідних полімерів.

Поряд з добре вивченим поліаніліном в даний час активно досліджуються його похідні - поліаміноарени, зокрема, поліортоанізидин [2], поліорто-толуїдин [3, 4] та інші [5]. Особливий інтерес викликають їхні фізико-хімічні властивості, такі як оптичне поглинання, електрична провідність

та сенсорна чутливість [6]. Завдяки наявності алкільного замісника ароматичного кільця, ці електропровідні полімери мають покращену розчинність порівняно з поліаніліном, і завдяки особливостям структури спряженого полімерного ланцюга можуть виявляти нові функціональні властивості.

Полі-орто-толуїдин (ПоТі) має структуру елементарної ланки досить подібну до поліаніліну (рис. 1), однак наявність електрондонорного замісника, метильної групи, в орто-положенні до аміногрупи, зумовлює ряд цікавих фізичних, електрохімічних та електрохромних властивостей [7-10]. Так, повідомляється про використання ПоТі в діодних структурах [4], як електрохромного матеріалу органічних дисплеїв [9, 10], компонентів сенсорів для детектування газів [3, 6] та створення композиційних іонообмінних матеріалів [6].

З іншого боку, керувати функціональними властивостями поліорто-толуїдину як і інших електропровідних полімерів, дає можливість вибір

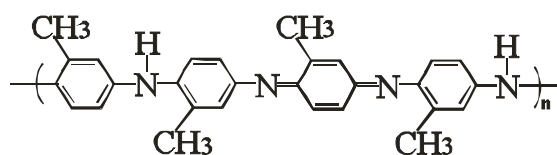


Рис. 1. Хімічна структура поліорто-толуїдину.

легуючого агента - допанта. Серед відомих кислотних допантив досить перспективною, проте мало дослідженою є толуенсульфокислота (ТСК). Повідомляється про пластифікуючу дію ТСК в полімерних композитах на основі поліаніліну [11], але вплив цього допанта на структуру і властивості ПоТі повністю не встановлений.

Метою роботи стало встановлення особливостей структури і властивостей поліортотолуїдину, легованого ТСК.

I. Речовини та методи:

Для синтезу експериментальних зразків як мономер використовували о-толуїдин – $(\text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2)$ – марки „хч”; отриманий від фірми «Сфера-Сім»), перед використанням переганяли у вакуумі. Відносна молекулярна маса – $107,16\text{ г/см}^3$; $\rho = 0,449\text{ г/см}^3$. Окисником був амоній персульфат – $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ – марки „чда”, який додатково очищували перекристалізацією з водних розчинів. Як легуючі агенти використовували п-толуенсульфокислоту – $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$ – марки „хч” та сульфатну кислоту – H_2SO_4 – марки „ч”; $\rho^{20} = 1,835\text{ г/см}^3$. Використовувались без додаткової очистки.

Хімічний синтез ПоТі здійснювали відомим методом окисної полімеризації 0,1 М розчину о-толуїдину під дією еквімолярної кількості окисника - амоній персульфату [1, 7]. Як реакційне середовище використовували водні 0,1 М розчини кислот: ТСК або сульфатної кислоти. Полімеризацію здійснювали за температури 293 К при перемішуванні реакційної суміші магнітною мішалкою протягом 8 годин, після чого залишали на 24 години для завершення процесу. Отриманий осад відфільтровували і промивали на фільтрі дистильованою водою до отримання прозорого фільтрату, та ацетоном для видалення низькомолекулярних залишків. Продукт сушили до постійної маси в умовах динамічного вакууму при температурі 60°C. В результаті отримували леговану в процесі синтезу форму ПоТі-ТСК або ПоТі- H_2SO_4 у

вигляді емеральдинової солі, про що свідчив яскраво-зелений колір зразків. Для отримання нелегованої форми полімеру, отримані порошки промивали 5 % розчином аміаку до нейтральної реакції і сушили у вакуумі. Отримували непровідну форму ПоТі у вигляді емеральдинової основи.

Молекулярна структура отриманих зразків була підтверджена методом ІЧ-спектроскопії з використанням спектрофотометра Specord-M80 в діапазоні хвильових чисел $400 - 4000\text{ см}^{-1}$. Зразки для спектроскопії отримували у вигляді таблеток, спресованих з КВг після перетирання в агатовій ступці.

Фазовий склад зразків та кристалічна структура ПоТі досліджувались методом рентгеноструктурного аналізу за допомогою рентгенівської дифрактометрії полікристалу з використанням дифрактометра STOE STADI P: $\text{Cu K}\alpha_1$ - випромінювання, $2\theta/w$ -сканування, інтервал кутів 2θ $4,000 \leq 2\theta \leq 109,585^\circ 2\theta$ з кроком $0,015^\circ 2\theta$, час сканування в кроці 300 с. Вимірювання проведені у міжфакультетській науково-навчальній лабораторії рентгеноструктурного аналізу ЛНУ ім. І. Франка.

Дослідження термічної поведінки зразків проводили на дериватографі „Q-1500D” системи Paulik-Paulik-Erdey. Вимірювання здійснювали в атмосфері повітря при використанні корундових тиглів. Дослідження проводили в діапазоні температур 273 – 1073 К, при швидкості нагріву 10 К/хв, як еталон використовували Al_2O_3 . За ТГ кривою, визначали відносну втрату маси зразка при фіксованій температурі. Відносна середньоквадратична похибка вимірювань не перевищувала 5 %.

Електричний опір фіксували за допомогою автоматичного імпульсного омметра-вольтметра В7-35, з діапазоном вимірювання $10-10^9\text{ Ом}$. Питомий опір розраховували, виходячи з формули: $R = (\rho \times l) / S$, де S – площа поперечного перерізу циліндричного зразка, l – висота, R – виміряне значення опору, ρ – питомий опір. Питому об'ємну провідність (σ) визначали як величину, обернену до питомого опору. Відносна похибка визначення σ для

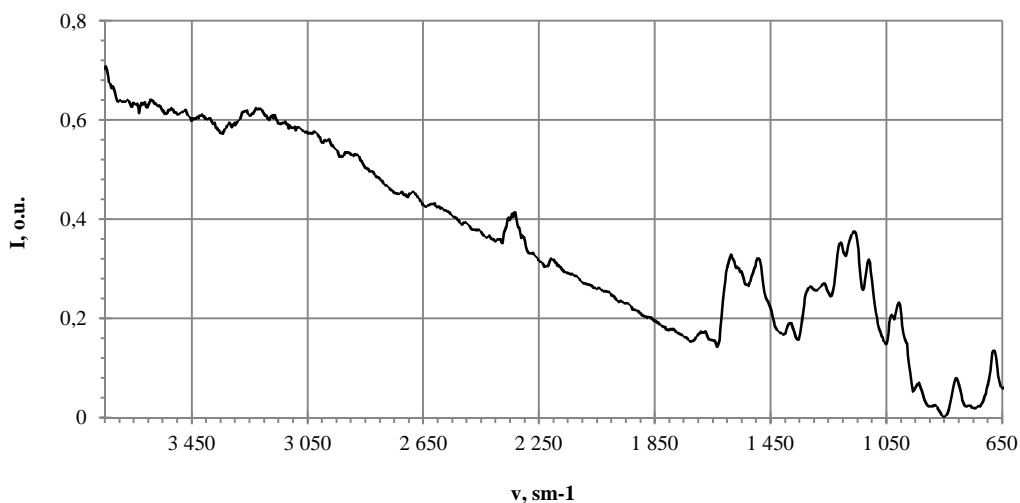


Рис. 2. ІЧ-спектр зразка ПоТі, легованого ТСК.

серії паралельних вимірювань не перевищувала 5 %.

II. Результати та обговорення:

Для дослідження молекулярної та кристалічної структури поліортотолуїдину, легovanого сульфатною та толуенсульфою кислотою, а також нелегованої форми, використано комплекс фізико-хімічних методів: ІЧ-спектроскопію, рентгенівську дифракцію, термогравіметричний аналіз.

На рисунку 2 наведено ІЧ спектр ПоТі легovanого ТСК. Як можна бачити з рисунку, спектр характеризується наявністю смуг поглинання, характерних для більшості поліаміноаренів [3, 12].

Зокрема, ІЧ-спектр легovanого полімеру (ПоТі-ТСК) характеризується наявністю смуги при 3300 см^{-1} , пов'язаної з водневим зв'язком (N-H) та смуги при 2910 см^{-1} , віднесеної до коливань (-CH₃) аліфатичного зв'язку. Дві смуги, що з'являються при 1590 см^{-1} та 1480 см^{-1} , можуть належати до коливань зв'язків хіноїдного та бензоїдного кільця, відповідно. Смуги при 1375 см^{-1} обумовлені деформаційними коливаннями метильної групи. Смуги 1320 см^{-1} , 1210 см^{-1} можуть бути віднесені до коливальної моди C-N. Враховуючи те, що поглинання при 1150 см^{-1} , 1110 см^{-1} , і 1105 см^{-1} є характерним для C-H, три смуги, що з'являються при 810 см^{-1} , 880 см^{-1} і 940 см^{-1} , були віднесені до позаплощинних (C-H) коливань хіноїдних кілець. Наявність смуг при 1590 см^{-1} і 1480 см^{-1} показує, що полімер складається з аміно-імінних ланок. У спектрі спостерігається знижена інтенсивність водневого зв'язку (-NH-група) при 3300 см^{-1} , внаслідок утворення сольової форми (-N⁺H₂CH₃C₆H₄SO₃).

Відомо, що спряжені поліаміноарени характеризуються аморфно-кристалічною структурою і являють собою аморфну матрицю з вкрапленими «доменами» кристалічної фази. Вміст

цієї фази або рівень кристалічності ПА суттєво залежить від типу допанта та рівня легування полімеру [2].

Структурні дослідження нелегованого ПоТі та легovanого сульфатною кислотою показали наявність аморфного гало і декількох дифузійних піків, які вказують на існування кристалічних включень, ступінь кристалічності яких є невисокою [2]. Знайдено, що для зразків ПоТі, які знаходяться у нелегованому стані, переважає ближній порядок в організації будови речовини і відповідна аморфна структура. При легуванні сульфатною кислотою спостерігається підвищення дифузійних максимумів при $2\theta = 5.932^\circ$, що відповідає міжплощинній відстані $d = 14,887\text{ \AA}$. Це свідчить про утворення певної частки кристалічної фази із невисоким ступенем кристалічності, але домінуючою є аморфна складова.

При легуванні ПоТі органічною кислотою ТСК відбуваються кардинальні зміни в організації структурних елементів полімеру. Згідно з отриманими дифрактограмами (рисунок 3), для зразка ПоТі-ТСК домінантним є дальній порядок у розташуванні структурних елементів і, відповідно, високий ступінь кристалічності, тоді як вміст аморфної складової є малим, що добре узгоджується з результатами отриманими в роботі [3].

Аналітичне індексування отриманої дифрактограми показало, що поліортотолуїдин легований толуенсульфою кислотою, кристалізується у моноклінній сингонії із параметрами елементарної комірки $a = 12,717(7)$, $b = 6,938(4)$, $c = 8,069(5)\text{ \AA}$, $\beta = 106,71(1)^\circ$, об'ємом елементарної комірки $V = 681,81\text{ \AA}^3$, а можливі просторові групи – $P2_1$, $P2_1/m$.

Слід зазначити, що кристалічна структура моногідрату п-толуенсульфокислоти, визначена в роботі [12], теж характеризується моноклінною сингонією, просторова група $P2_1/c$ та параметрами

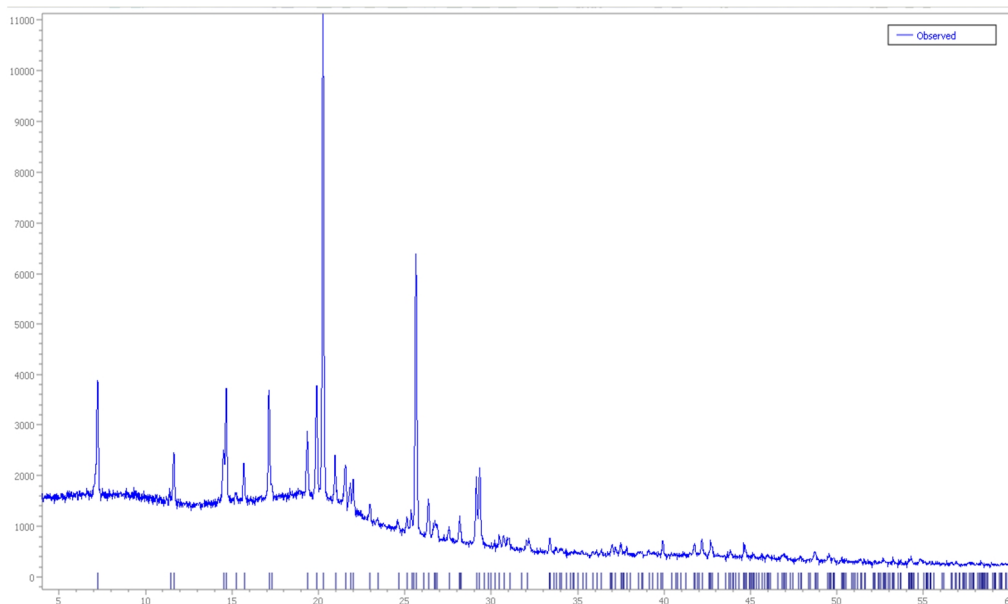


Рис. 3. Рентгенівська дифрактограма зразка ПоТі, легovanого ТСК.

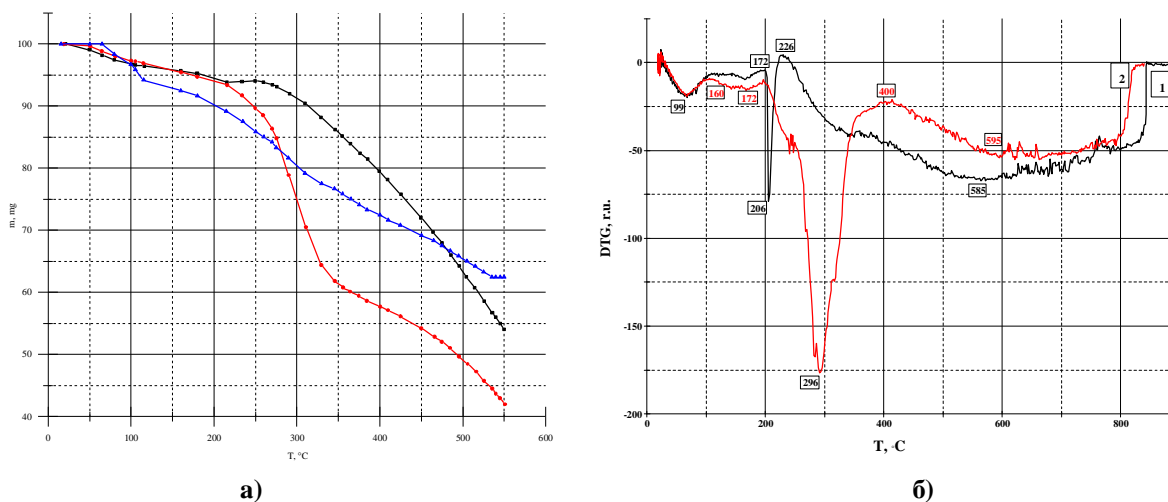


Рис. 4. (а) Термогравіметричні криві зразків нелегованого ПоТі (2), ПоТі легованого ТСК (1) та ПоТі легованого H₂SO₄ (3); (б) Диференціальні термогравіметричні криві (DTG) розкладу нелегованого ПоТі (1) та ПоТі легованого ТСК (2).

Таблиця 1

Значення втрати маси зразків ПоТі в залежності від температури

ПоТі (нелегований)			ПоТі-ТСК			ПоТі-SO ₄		
T, °C	Δm, мг	m, мг	T, °C	Δm, мг	m, мг	T, °C	Δm, мг	m, мг
80	2,58	97,42	81	1,98	98,02	80	1,66	98,33
101	3,29	96,71	100	2,73	97,57	100	3,33	96,66
150,6	4,13	95,87	150,6	4,26	95,74	160	7,5	92,5
200	4,98	95,02	200	5,98	94,02	215	10,83	89,16
250	5,93	94,07	250	10,31	89,69	250	14,16	85,83
300	8,65	91,35	301	26,09	73,91	300	19,58	80,41
350	14,17	85,83	351	38,73	61,27	350	23,75	76,25
400	20,51	79,49	401	42,32	57,68	400	27,5	72,5
450	27,97	72,03	450	45,77	54,23	450	30,83	69,16
500	36,57	63,43	501	50,95	49,05	500	35,83	64,16

елементарної комірки $a = 5,881$, $b = 7,431$, $c = 20,085 \text{ \AA}$, $\beta = 97,95^\circ$, та об'ємом елементарної комірки $V = 868,49 \text{ \AA}^3$.

Ймовірно, що в процесі легування ПоТі толуенсульфокислотою, аміногрупи в ортоположенні виступають катіонами комплексної полімерної солі ПоТі-ТСК, де аніонами є кислотні залишки п-толуенсульфокислоти, як встановлено ІЧ-спектроскопією. Просторова і геометрична подібність фрагментів ПоТі і ТСК зумовлюють утворення упорядкованої і більш компактною структури легованого полімеру. При цьому, фрагменти полімерного ланцюга можуть входити в різні елементарні комірки, що доведено для інших електропровідних полімерів [1].

Формування упорядкованої кристалічної структури ПоТі-ТСК зумовлює особливості фізико-хімічних властивостей цього матеріалу, таких як термічна стійкість, питома електропровідність тощо.

Термогравіметричні криві вказують на те, що

досліджувані полімери як у легованій, так і нелегованій формі є достатньо стабільними. Невелика втрата маси, пов'язана з видаленням вологи (2 – 2,5 %), спостерігається в околі температур 80 – 100 °C (рисунк 4, а). З підвищенням температури до 150°C видаляється адсорбційна (зв'язана) волога. Цим процесам відповідають невеликі екстремуми на DTG кривих (рис. 4, б).

Суттєва втрата маси в залежності від складу зразків починається при досягненні температури 200°C і більше (таблиця 1). При цьому термічна поведінка легованих і нелегованого зразків суттєво відрізняється. В нелегованому стані втрата маси становить біля 5 %, тоді як для легованих зразків – 6 % (ПоТі-ТСК) та 11% (ПоТі-SO₄), ймовірно пов'язаних із початком видалення допанта.

Із зростанням температури на ділянці від 250 до 350°C для зразка ПоТі-ТСК спостерігається різкий перегин TG кривої, якому відповідає інтенсивний екстремум на DTG кривій з максимумом при

Параметри провідності кислотнолегованих зразків PoTi

Назва зразку	ρ^{293} , Ом·м	σ^{293} , См/м	ρ_0 , Ом·м	E_a , eB	$\rho^{293}_{NH_3}/\rho^{293}$
PoTi-TCK	19,2	$5.2 \cdot 10^{-2}$	$1,8 \cdot 10^{-2}$	$0,206 \pm 0,005$	–
PoTi-SO ₄	4398,4	$2.27 \cdot 10^{-4}$	$6,6 \cdot 10^{-4}$	$0,376 \pm 0,005$	–
PoTi-TCK+NH ₃	9020,6	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$1,16 \cdot 10^{-5}$	$0,708 \pm 0,005$	470
PoTi-SO ₄ +NH ₃	$1 \cdot 10^6$	$1 \cdot 10^{-6}$	–	$0,564 \pm 0,005$	230

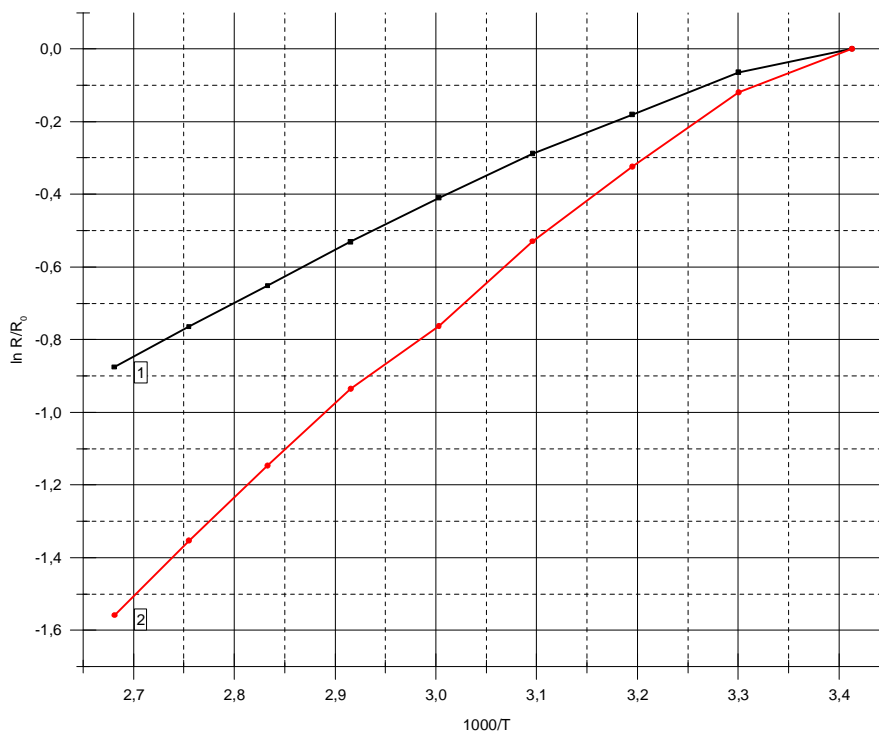


Рис. 5. Логарифмічна залежність опору від оберненої температури для зразка PoTi-TCK (1) та PoTi-SO₄ (2).

$T = 296^\circ\text{C}$ (рис. 4, б)

Аналізуючи ці дані, та враховуючи літературні джерела [13-15], можна стверджувати, що на ділянці $250 - 350^\circ\text{C}$ іде процес дедопування, пов'язаний з видаленням легуючої домішки (ТСК). У випадку сульфатно легovanого зразка вигляд ТG кривої більш пологий, проте на ній можна виділити ряд характерних точок, які відповідають десорбції легуючої сульфатної кислоти: 195°C – початок втрати допанта та 267°C – максимальна швидкість видалення сульфатної кислоти. Для нелегованого зразка така ділянка не проявляється. Термічний розклад відбувається з постійною швидкістю аж до значення $T = 850^\circ\text{C}$.

Наявність об'ємного допанта з рухливим протоном сульфогрупи та впорядкована кристалічна структура передбачає покращення фізико-хімічних властивостей полімеру PoTi-TCK, що проявляється у вищій електропровідності та термічній стабільності порівняно з сульфатно легovanим PoTi. Як можна бачити з таблиці 2, питомий опір PoTi-TCK при кімнатній температурі майже в 200 раз нижчий порівняно з PoTi-SO₄.

При збільшенні температури відбувається зменшення опору досліджуваних зразків в інтервалі $293-373\text{ K}$ за експоненціальним законом $r = r_0 \cdot \exp(E_a/2kT)$, де E_a – енергія активації перенесення заряду, ρ_0 – приведений опір, k – стала Больцмана, T – температура.

Представлення отриманих даних в координатах рівняння Арреніуса $\ln(R/R_0) = f(1/T)$ показало, що така температурна залежність описується прямою лінією (рисунок 5, а, б) в інтервалі температур $303-368\text{ K}$, що дає змогу визначити енергію активації провідності досліджуваних полімерів [16].

Як можна бачити з представлених даних, енергія активації перенесення заряду для PoTi, легovanого ТСК, становить $0,206\text{ eV}$, тоді як для сульфатнолегованого зразка це значення $0,376\text{ eV}$. Порівнюючи параметри провідності можна дійти висновку, що легування PoTi толуенсульфокислотою забезпечує досить високі значення провідності, порівняно з PoTi, легovanого іншими кислотами, що зумовлено, ймовірно, утворенням упорядкованої структури під впливом ТСК.

Виявлено, що під дією газу (аміаку) відбувається

суттєва зміна питомого опору, величини E_a та сталої ρ_0 досліджених зразків. При дії випарів аміаку значення питомого опору зростає від 19,2 до 9020,6 Ом·м, тобто у 470 разів, що свідчить про високу чутливість PoTi-TСК до дії аміаку. Для сульфатнолегованого PoTi зростання опору відбувається майже вдвічі менше, тобто чутливість, визначена як відношення опорів після і до дії газу, становить 230 раз. В той же час енергія активації провідності для PoTi-TСК зростає майже у 3,5 рази у випадку дії аміаку, тоді як для PoTi-SO₄ це значення є вищим у 1,5 рази (таблиця 2).

зміну кристалічної структури полімеру, внаслідок утворення сольової форми ($-N^+H_2CH_2C_6H_4SO_3$), що зумовлює підвищення термічної стабільності та покращення параметрів провідності цього матеріалу, порівняно із сульфатнолегованим зразком PoTi [17]. Все це передбачає перспективність застосування PoTi-TСК у пристроях органічної електроніки, зокрема в резистивних газових сенсорах аміаку або інших газів в широкому діапазоні температур.

Степура А.Л. - магістр хімії, інженер-дослідник кафедри фізичної та колоїдної хімії
Аксіментьєва О.І. - професор, доктор хімічних наук, головний науковий співробітник кафедри фізичної та колоїдної хімії
Демченко П.Ю. - кандидат хімічних наук, старший дослідник, старший науковий співробітник кафедри неорганічної хімії.

Висновки

На основі проведених досліджень структури та властивостей PoTi, встановлено, що використання толуенсульфокислоти як допанта, спричиняє суттєву

- [1] A. MacDiarmid, Curr. Appl. Phys. 1, 269 (2001).
- [2] O.V. Reshetnyak, G.E. Zaikov(Eds.) Computational and Experimental Analysis of Functional Materials (O.I. Aksimentyeva, O.I. Konopelnyk, D.O. Poliovyi. Chapter 3. Electrooptic phenomena in conjugated polymeric systems based on polyaniline and its derivatives), (Toronto, Apple Academic Press, 2017).
- [3] A.A. Khan, S. Shaheen, Analytical Methods 7, (2015).
- [4] A. Elmansouri, A. Outzourhit, A. Oueriagli, et al., Active and Passive Electronic Components, (2007).
- [5] A.J. Heeger, Synth. Metals 123, (2002).
- [6] A. Stepura, Yu. Horbenko, O. Aksimentyeva et al., Visnyk of the Lviv University, Series Chemistry, 58, (2017).
- [7] M. Wan, Y. Jiping, Synthetic Metals 73, 201 (1995).
- [8] K.M. Molapo, P.M. Ndingili, R.F. Ajayi et al., Int. J. Electrochem. Sci., 7, 11859 (2012).
- [9] O.I. Aksimentyeva, O.I. Konopelnyk, M.Ya. Grytsiv et al., Functional Materials 11(2), 300 (2004).
- [10] J. Wang, X.W. Sun, Z. Jiao, Materials 3, 5029 (2010).
- [11] Е.А. Лисенков, С.В. Лобков, Ю.П. Гомза та ін., Полімерний журнал 33(4), 322 (2011).
- [12] S.K. Arora, M. Sundaralingam Acta Cryst. 27, 1293 (1971).
- [13] L. Abella, S.J. Pomfreta, P.N. Adamsa et al., Synth. Met., 84(1-3), 127 (1997).
- [14] V.G. Kulkarni, L.D. Kampbell, W.R. Mathew, Synth. Met. 30, 321(1989).
- [15] H.F. Hussein, K.M. Ziadan and K.I. Ajeel, Basrah Journal of Science (A), 29(1), 92 (2011).
- [16] S.M. Ahmed and M.I. Abd-Elrhaman, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 91(1), 195 (2008).
- [17] O. Melad and M. Jarur, Chemistry & Chemical Technology 10 (1), (2016).

A.L. Stepura, O.I. Aksimentyeva, P.Yu. Demchenko

Features of the Structure and Physical-Chemical Properties of Poly-Ortho-Toluidine Doped with Toluenesulfonic Acid

Ivan Franko national university of Lviv, Kyryla I Mefodiia Str., 6, 79005, Lviv, Ukraine,
 e-mail: aksimen@ukr.net, anastagio@gmail.com

Features of crystal structure, electrical conductivity and thermal stability of poly-ortho-toluidine (PoTi) samples, obtained with method of oxidative polymerization in the medium of sulfuric and toluenesulfonic acids (TSA) were investigated. It was found that PoTi-TSA samples are characterized with high crystallinity. According to the physico-chemical analysis, doping samples with TSA causes increase of PoTi thermal stability, electrical conductivity and sensor sensitivity on the contrary to samples doped with sulfuric acid. Based on temperature dependence of specific resistance, the values of the conductivity activation energy were calculated, which are within the limits of 0.2-0.4 eV depending on the type of dopant.

Key words: poly-ortho-toluidine, toluenesulfonic acid, structure, specific resistance, thermal stability.

М.М. Кречун^{1,2}

Гальванічні комутації для термоелектричних модулів охолодження

¹Інститут термоелектрики НАН та МОН України, 58029, Україна, м. Чернівці, вул. Науки, 1,
e-mail: anatysh@gmail.com,

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

У роботі досліджено використання гальванічних технологій у термоелектриці. Розглянуто технологічні особливості нанесення антидифузійних покриттів на термоелектричний матеріал (ТЕМ) на основі телуриду вісмуту гальванічним способом. Визначено переваги та недоліки властивостей антидифузійних структур отриманих електрохімічним методом.

Ключові слова: термоелектричний матеріал, вітки термоелементів, антидифузійні шари, гальванічні комутації.

Стаття постуила до редакції 21.02.2019; прийнята до друку 15.03.2019.

Вступ

Термоелектричні матеріали на основі твердих розчинів $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ р-типу і $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$ n-типу провідності знайшли широке застосування при виготовленні термоелектричних перетворювачів енергії [1], особливо термоелектричних охолоджувачів та термоелектричних генераторів [2].

Останнім часом істотно зростає потреба в термоелектричних модулях охолодження з робочою температурою не менше 200 °С. Враховуючи цей аспект, актуальним на сьогодні є питання створення високопродуктивних технологій нанесення ефективних антидифузійних структур, що забезпечить надійне функціонування модулів охолодження при підвищених температурах.

Одним з важливих етапів при виготовленні термоелектричних модулів є створення надійних антидифузійних і комутаційних структур. Комутація – складний технологічний процес, який включає створення сумісних за фізико-хімічними властивостями контактних з'єднань між вітками термоелектричного матеріалу (ТЕМ) р- і n-типів при мінімумі втрат на електро- і теплопереходах, при високій стабільності, достатній механічній міцності і стійкості до теплових змін (рис. 1) [3].

Створення ефективної комутації вимагає вирішення цілого комплексу матеріалознавчих і технологічних питань. Першочерговим є вибір

матеріалів, які призначені для безпосереднього контакту з напівпровідниковими вітками. Найкращими для комутації віток є використання металів з високою тепло- і електропровідністю, наприклад міді, срібла. При використанні мідної комутації необхідно наносити на вітки ТЕМ антидифузійні шари, які сприяють зменшенню дифузії міді в термоелектричний матеріал.

Антидифузійний шар повинен бути інертним по відношенню до термоелектричного матеріалу, характеризуватися високою адгезією, не створювати додаткових механічних напруг у зоні комутації, мати низьке значення контактного опору, характеризуватися високими значеннями тепло- і електропровідності, мати значення коефіцієнту теплового розширення близьке до значення коефіцієнту теплового розширення ТЕМ.

Тому для створення контакту з мінімальним перехідним опором потрібно вибирати близькі значення між роботою виходу металу і напівпровідника. Такими металами є нікель, кобальт, залізо, а також молібден та вольфрам, оскільки вони хімічно інертні по відношенню до напівпровідникового матеріалу, мають достатньо хороші антидифузійні властивості, добре змочуються припоями, їх коефіцієнти лінійного розширення близькі до коефіцієнта лінійного розширення термоелектричного матеріалу.

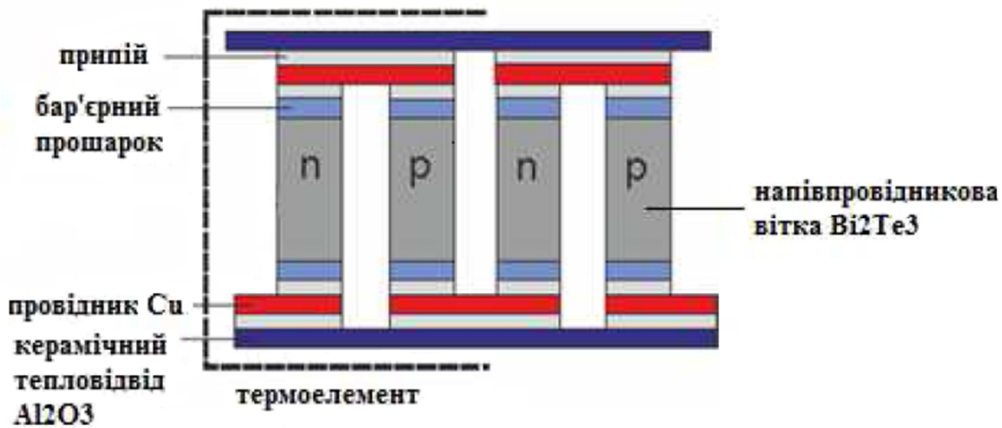


Рис. 1. Схема комутації віток термоелемента.

I. Технологічні способи комутації віток термоелементів

Відомі різні способи створення антидифузійного бар'єру, наприклад метод паяння, спільного гарячого пресування термоелектричних віток і комутаційного матеріалу, залужування легкоплавкими припоями, хімічне осадження металів із розчинів солей, гальванічне нанесення покриттів, метод дугового напилення [4].

Метод паяння передбачає багато операцій і стадій, вимагає детального підбору флюсів, припоїв, а також повного видалення слідів флюсу після пайки. При способі залужування спостерігається різка термічна дія на термоелектричні зразки, яка погіршує їх властивості; високі теплові і електричні опори припою, проникнення агресивних флюсів у термоелемент, дифузія домішок із припоїв у напівпровідник.

Відомий спосіб комутації віток термоелементів [5], який включає наступні операції. На напівпровідникові пластини паяльником наносять шар вісмуту, на нього – шар припою типу ПОС, потім через свинцеву пластину товщиною 0,5 - 1,0 мм їх притискають до комутаційних шин. Недоліком цього способу є низька технологічність і низька якість внаслідок великої кількості ручних операцій і відносно високий перехідний опір.

Спосіб комутації термоелементів на основі силіцидів мангану і кобальту [6], який включає пайку термоелементів сріблом, відрізняється тим, що з метою збільшення надійності контакту, на поверхні силіцидів створюють антидифузійний бар'єр із твердого розчину вуглецю в силіцидах і припаюють термоелементи на повітрі із застосуванням захисних флюсів до комутаційної пластини, виготовленої із сплаву залізо-нікель-хром.

Відомі термоелементи, які містять на своїх торцевих гранях антидифузійні шари з нікелю, що наносяться методами: вакуумного напилення, електролізу або хімічного осадження з попередньою обробкою поверхні граней лазерним

випромінюванням, або обробкою термоелектричних пластини з шарами у магнітному і електричному полях у процесі їх подальшого температурного відпалу [7]. Такі шари характеризуються невеликою адгезійною міцністю на відрив, що не забезпечує необхідного рівня механічної міцності та надійності роботи термоелемента.

Поряд з цим, відомі також термоелементи, що містять вітки р- та n-типів провідності з відповідних термоелектричних матеріалів, торцеві поверхні яких через антидифузійні шари з'єднано з комутуючими шарами гальванічним методом, які розташовані на пластинах з високотеплопровідної кераміки. Такі термоелементи широко застосовуються для вирішення конкретних технічних задач і характеризуються досить високими термоелектричними параметрами, при недостатній надійності [8]. В термоелементі, який складається з електрокомутуючих шарів та віток р- та n-типів антидифузійні шари поряд з торцевими містяться також і на частині бічних поверхонь віток прилеглих по периметру до торцевих граней; між поверхнями антидифузійних та комутуючих шарів, містяться шари припою; торцеві грані віток містять пази [9].

Хімічний спосіб створення антидифузійного бар'єру супроводжується газовиділенням, яке погіршує якість контакту бар'єрного шару з напівпровідником [10]. Комутаційні шари із нікелю товщиною 0,1 - 0,2 % і захисного покриття із сплаву нікель-мідь товщиною 0,3 - 0,5 % від довжини віток наносять хімічним методом із водних розчинів, при цьому нікель і сплав нікель-мідь осаджують із лужних, аміачних розчинів при температурі 97 - 99 °С і рН 8,5 - 9,5, а процес при нікелюванні ініціюють контактом блоку з алюмінієм або металом підгрупи заліза на протязі 20 - 30 с., який розривають через 4 - 5 с. після початку процесу, фіксуючи по бурхливому виділенні бульбашок газу [11].

II. Застосування методів гальванічної комутації для створення термоелектричних модулів охолодження

Нанесення металічних комутаційних шарів на чисту поверхню напівпровідників і виготовлення термоелементів можна здійснити електрохімічним методом [12, 13, 14]. Електролітичний метод має ряд переваг перед іншими методами: легка керуваність процесом (регулювання товщини і властивостей металевого покриття шляхом зміни щільності і напрямку струму, складу і концентрації електроліту, температури) висока чистота і рівномірність покриття, хороше зчеплення, відсутність нагріву та не вимагає застосування дорогого обладнання. Метод забезпечує чітку межу метал-напівпровідник, високу електропровідність нанесених шарів металу, можливість нанесення при 20 – 60 °С металів з високою температурою плавлення. Контактний опір при використанні даного способу не перевищує 10^{-5} Ом \times см².

Спосіб створення антидифузійного бар'єру на пластинах телуриду вісмуту електрохімічним осадженням металів, в тому числі і нікелю передбачає попередню обробку поверхні пластин розчинами азотної та хлоридної кислот, після чого наноситься нікель електролітичним способом [15].

Спосіб включає хімічну обробку пластин, електрохімічне травлення і електрохімічне нікелювання. Поєднання параметрів електрохімічного травлення і електролітичного осадження нікелю дозволяє на поверхні пластин створити антидифузійний бар'єр у вигляді покриття з адгезійною міцністю не менше 100 кг/см² для матеріалів р-типу провідності і до 150 кг/см² для матеріалів n-типу провідності [16].

В якості антидифузійного бар'єру запропоновано гальванічно осаджений сплав нікель-залізо-вольфрам [17], який раніше не досліджувався, відповідно не проводились виміри адгезійної міцності покриття та його антидифузійні властивості. Електроліт, крім солей нікелю, додатково містить вольфрамат натрію та сульфат заліза, що значно покращує антидифузійні властивості покриття і температуру експлуатації антидифузійного бар'єру. Застосування гальванічно осадженого сплаву нікель-залізо-вольфрам дозволяє створити на поверхні термоелектричного матеріалу антидифузійний бар'єр з адгезійною міцністю 200-215 кг/см², що перевищує когезійну міцність самого матеріалу.

У монографії [18] детально вивчені методи одержання, механізми формування і росту, структура і властивості наноструктурних плівок гальванічно осадженого сплаву нікель-вольфрам. Методами електронної мікроскопії показано, що електролітично осаджені плівки на основі металів підгрупи заліза з добавками вольфраму мають рентгеноаморфну структуру, що відкриває нові перспективи їх використання у багатьох галузях.

Електроліт для гальванічного осадження плівок сурми характеризується тим, що для покращення структури осаду та інтенсифікації процесу осадження на поверхню термоелектричного матеріалу, до електроліту на основі калію сурм'янокислого вводиться поверхнево-активна речовина (ПАР) ОС-20. Описані властивості плівок сурми, отриманих із запропонованого електроліту, дозволяють використовувати їх для створення антидифузійного бар'єру на поверхні зразків ТЕМ р-типу [19].

Автор [20] досліджує можливість отримання антидифузійних покриттів на мідних контактних пластинах і термоелементах способом, заснованим на проведенні гетерогенної реакції в органічному розчиннику [21]. Здійснена таким способом металізація термоелементів забезпечує хороше змочування матеріалу олово-вісмутовими припоями.

Доцільним є нанесення багатошарових контактних структур на ТЕМ. Результати [22] показали, що максимальна динамічна стійкість термоелектричних приладів спостерігається у випадку, коли сплави металів підгрупи заліза з фосфором та вольфрамом з аморфною структурою використовуються як антидифузійні шари. Проводились експериментальні роботи з осадження антидифузійних шарів на зразки ТЕМ на основі телуриду вісмуту, одержаних послідовним нанесенням тонких (1,5 – 3 мкм) шарів металів (SnNi (10 мкм) | SnBi (4 мкм) – для дисків n- і р-типу, NiW (3 мкм) | SnNi (10 мкм) | SnBi (4 мкм) – для дисків n-типу; Fe (3 мкм) | NiW (3 мкм) | SnNi (10 мкм) | SnBi (4 мкм) – для дисків р-типу; |Co_{хім} (3 мкм) | SnNi (10 мкм) | SnBi (4 мкм) – для дисків n- і р-типу;) підгрупи нікелю та їх сплавів з іншими металами. Введення вольфраму в покриття у вигляді гальванічних сплавів з різними металами дозволяє суттєво покращити антидифузійні властивості отримуваних контактних шарів.

Електроліт нікелювання для нанесення товстих нікелевих покриттів з низькими внутрішніми напруженнями, який містить в якості інгібіторної добавки сахарин може бути використаний для збільшення зносостійкості, корозійної стійкості та поліпшення механічних властивостей поверхні. Введення незначної кількості сахарину значно зменшує власні напруження розтягу, а при дотриманні певних співвідношень між густиною струму, температурою і чистотою електроліту, навіть веде до появи власних напружень стискування нікелевих шарів [23]. Пропонований електроліт забезпечує більш високу швидкість осадження, дозволяє отримати товстіші покриття (70 – 100 мкм) за відносно невеликий проміжок часу і зменшити власні внутрішні напруження нікелевих покриттів.

Багатошарова антидифузійна структура [24] виконана з трьох шарів, при цьому перший шар виконаний з наночастинок нікель-фосфор, другий шар виконаний зі сплаву нікель-вольфрам, третій шар виконаний зі сплаву нікель-олово. Перший шар нанесено з електроліту хімічного нікелювання, другий і третій – з електролітів гальванічного

нікелювання.

Наглядним є спосіб виготовлення термоелектричного елемента, що містить $n\text{-In}_4\text{Se}_3$, який включає формування віток з термоелектричних матеріалів n - і p -типів, нанесення на торці віток термоелектричного матеріалу антидифузійних і комутаційних структур, з'єднання віток n -типу з вітками p -типу. Формування віток з термоелектричного матеріалу $n\text{-In}_4\text{Se}_3$, нанесення антидифузійних і перехідних шарів здійснюється в одну стадію методом вакуумного гарячого пресування порошків відповідних матеріалів. Контактні шари на торці віток з антидифузійними шарами наносять з розчинів електролітів на основі Ni і Cu гальванічним методом. На антидифузійний шар Fe послідовно наносять проміжні шари Ni і Cu товщиною відповідно 2 – 3 мкм і 10 – 15 мкм. Ці шари наносять в спеціальній оснастці гальванічним методом з відповідних електролітів [25].

У патенті [26] запропоновано спосіб комутації термоелементів, який полягає в нанесенні на напівпровідникові пластини комутаційних шарів з нікелевим чи кобальтовим прошарком і з'єднання їх послідовно пайкою з металевими шинами. З метою підвищення технологічності зборки, напівпровідникові пластини формують в блоки, затискаючи пластини одну до іншої боковими поверхнями. Після закріплення напівпровідників в рамці і відповідної їх обробки (знежирення і травлення) наносять гальванічним способом на робочі поверхні плоского блоку шар нікелю чи еквівалентний йому шар кобальту товщиною в межах 0,1 - 1,05 % від товщини напівпровідників, шар свинцю товщиною 5 – 20 % від товщини напівпровідників, захисний шар нікелю або міді товщиною 0,25 – 1 % від товщини напівпровідників. Останній шар – олов'яно-свинцевий припій, наприклад ПОС-61, може наноситися або гальванічно, або паяльником.

Авторами [27] запропоновано спосіб отримання антидифузійного шару на мідних комутаційних пластинах, який відрізняється тим, що захисне покриття наноситься в 2 етапи з різних електролітів і має підвищену антидифузійну стійкість завдяки різниці в структурній будові кожного шару. Нижній шар являє собою сплав Ni-P товщиною 3 – 5 мкм, верхній шар являє собою покриття з Ni товщиною 40 мкм.

Апробований для комутування низькотемпературних термоелектричних матеріалів електроліт містить $400 \text{ кг/м}^3 \text{ NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $30 \text{ кг/м}^3 \text{ H}_3\text{BO}_3$, $15 \text{ кг/м}^3 \text{ NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ і $0,03 \text{ кг/м}^3 \text{ CdSO}_4$. Величина рН складає 3,5 - 4,0. При густині електричного струму $j_p = 1,0 - 1,5 \text{ кА/м}^2$ осадження шару товщиною 10 мкм здійснювалося за 5 – 10 хвилин в нагрітому до $T = 330 \text{ К}$ електроліті [28]. Свіжоосаджені шари нікелю добре змочувалися і залужувалися легкоплавкими припоями і без використання флюсів, чому сприяв адсорбований в осаді водень. Для комутуючих пайкою термоелементів цю якість гальванічних покриттів доцільно використовувати, нікелюючи і металічні комутаційні шини.

Використовується створення термоелектричних модулів [29], при виготовленні яких застосовується спрощений процес з'єднання з пластинами із тепло- електропровідного матеріалу проміжних елементів, попередньо з'єднаних з термоелектричними елементами. В якості вказаного з'єднувального матеріалу може бути використаний припій. Таке виготовлення модуля дозволяє виготовляти модулі в умовах масового виробництва із застосуванням звичайних матеріалів. Також як з'єднувальний матеріал може бути використаний гальванічно осаджений метал. Між пластиною і напівпровідниковим термоелектричним елементом нанесений шар із нікелю, який перешкоджає дифузії міді в термоелектричний матеріал.

Відомий спосіб виготовлення напівпровідникових віток для термоелектричного модуля і термоелектричний модуль [30]. Спосіб включає виготовлення стержнів із термоелектричного матеріалу методом гарячої екструзії. Після чого проводять підготовку бокової поверхні стержнів. Потім на бокову поверхню наносять методом катодного або анодного електроосадження лакофарбову водну композицію з фторкаучуком з отриманням захисного полімерного покриття [31]. Стержні розрізують для отримання напівпровідникових віток заданої довжини. На торцеві поверхні отриманих віток наносять антидифузійне металічне покриття комбінованим методом. Спочатку наносять гальванічний шар Ni 59 – 71 %, Sn 29 – 41 % товщиною 2 – 3 мкм, а потім хімічний шар Ni 93 – 97 %, P – 3 – 7 % товщиною 2 – 3 мкм. Відомий спосіб виготовлення термоелектричного модуля з підвищенням терміном роботи [32]. На поверхні віток термоелектричного модуля наносять бар'єрне покриття, яке перешкоджає дифузії матеріалу припою і контактних пластин в матеріал напівпровідника. Покриття наносять методом вакуумного напилення, а потім адгезійне покриття, яке відрізняється тим, що підготовку термоелектричної вітки за допомогою плазмохімічного травлення і нанесення бар'єрного покриття здійснюють в єдиному технологічному циклі без порушення вакууму в технологічній камері.

Існує спосіб виготовлення модулів Пельтьє [33], при якому елементи Пельтьє при виготовленні з'єднують на струмопровідній стороні шляхом спікаючого шару або зварюванням з контактною поверхнею. Контактні поверхні з'єдані з струмопровідною стороною відповідного елемента через проміжний шар із нікелю товщиною порядку 1-10 мкм. Особливість такого з'єднання полягає в тому, що його створюють безпосередньо між елементом Пельтьє і контактною поверхнею, тобто без використання м'якого припою. Можливий інший варіант, коли між проміжним шаром із нікелю і елементом Пельтьє передбачений ще один проміжний шар із золота товщиною в межах 0,01 і 1,5 мкм. Існує ще одне з'єднання, яке відрізняється від попереднього тим, що між проміжним шаром і з нікелю і струмопровідною стороною елемента передбачений спікаючий шар із металічного спікаючого матеріалу. Цей шар виготовлений таким

чином, що має товщину в межах 10 – 20 мкм. Для цього спікаючого шару підходять металічні матеріали, наприклад, мідь, срібло, сплави міді і срібла.

Для покращення експлуатаційних характеристик TE модулів запропоновано гнучкі алюмінієві електроди, які були введені в модуль з використанням процесу термічного напилення. Для подальшого підвищення антидифузійної ефективності перехідних шарів Ni, товщина шарів Ni підвищувалась до 8 - 10 мкм на холодній стороні. Ni наносили на пластини Bi_2Te_3 p-типу (леговані Sb) і n-типу (леговані Se) за допомогою гальванічного нанесення. Також досліджувалися міжфазні реакції між Sn і пластинами Bi_2Te_3 з Ni покриттям. Більш висока швидкість росту покриття спостерігається при нанесенні Ni на пластину Bi_2Te_3 n-типу, що пояснюється більш низькою енергією активації відновлення через вищу густину вільних електронів в матеріалі Bi_2Te_3 n-типу. Загальна фаза Ni_3Sn_4 утворюється на межі поділу Sn/Ni на пластинах Bi_2Te_3 p-типу і n-типу, тоді як фаза NiTe утворюється з високою швидкістю на межі поділу між Ni і пластинами Bi_2Te_3 n-типу [34, 35]. При дослідженні дифузії нікелю та олова в термоелектричний матеріал р-типу $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$ і n-типу $\text{Bi}_2(\text{Te,Se})_3$ за допомогою електронної мікроскопії [36] виявлено, що нікель є відповідним дифузійним бар'єрним матеріалом для олова як у випадку $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$ так і $\text{Bi}_2(\text{Te,Se})_3$. Однак, незважаючи на те, що це не є проблемою у

$(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$, то у $\text{Bi}_2(\text{Te,Se})_3$ нікель у процесі пайки дифундує на декілька мікрон і погіршує його продуктивність.

Автором [37] запропонований термоелектричний модуль з підвищеною надійністю, у якому електропровідний шар сформований у вигляді багатшарового гальванічного покриття, яке містить антидифузійні і металічні шари.

Висновки

Таким чином, основними вимогами до отримання нероз'ємних з'єднань напівпровідникового матеріалу з мідною комутуючою пластиною при виготовленні термоелементів є необхідність нанесення на вітки модуля товстих антидифузійних шарів, які перешкоджають дифузії міді у термоелектричний матеріал. Гальванічний метод є найбільш поширеним і доступним методом створення антидифузійних комутаційних шарів. Цей метод має ряд переваг перед іншими методами, а саме: легка керованість процесом, висока чистота і рівномірність покриття, хороше зчеплення з підложкою, відсутність високих робочих температур та дороговартісного обладнання при нанесенні.

Кречун М.М. – інженер.

- [1] L.I. Anatyshuk, Thermoelements and thermoelectric devices: Handbook (Naukova dumka, Kyiv, 1979).
- [2] B.M. Goltsman, V.A. Kudinov, I.A. Smirnov, Semiconductor thermoelectric materials based on Bi_2Te_3 (Nauka, Moscow, 1972).
- [3] O.O. Novomlynets, I.V.Zavalna, E.V. Polovetskyi, Bulletin of Chernihiv Technological University. Engineering sciences 4(69), 82 (2013).
- [4] A.A. Ashcheulov, I.S. Dobrovolsky, I.S. Romaniuk, F.D. Fotiy, Prikladnaia fizika – Plasma Physics Reports, 1, 85 (2018).
- [5] E.A. Kolenko, Thermoelectric cooling devices (Nauka, Leningrad, 1967).
- [6] E.N. Nikitin, V.I. Tarasov, Certificate of Authorship 36739. Method of interconnecting thermoelements. (1972).
- [7] A.A. Ashcheulov, I.S. Romaniuk, J. Thermoelectricity 3, 70 (2004).
- [8] Patent US3279955 Edwin J. Miller Dennis O'Hora. Method of forming electroplated thermoelectric junction and resultant article. (1966).
- [9] Patent of Ukraine 81556. Anatyshuk L.I., Antoniuk E.I., Luste I.J., Razinkov V.V. Thermoelement. (2008).
- [10] USSR Patent 361748. Dimant A.B., Syrkin V.G., et al. Method of obtaining anti-diffusion barrier. (1978).
- [11] Patent of Russian Federation 2245593. Kiparisov S.Ya. Method of interconnecting thermoelements. (2005).
- [12] E.P. Sabo, J. Thermoelectricity 1, 27 (2011).
- [13] Patent US3396454. James P. Method of forming ohmic contacts in semiconductor devices. (1964).
- [14] Patent US5429680. James P. Thermoelectric heat pump. (1995).
- [15] Patent US 3249470A. Naake Hans J. Method of joining thermoelectric elements and thermocouple. (1962).
- [16] Patent of Russian Federation 2293399. Osvenskiy V.B., Malkova N.V. Method of creating anti-diffusion barrier on the surface of thermoelectric material plates. (2007).
- [17] Patent of Ukraine 108561. Antoniuk V.V., Skrypskiy I.M., Slipeniuk O.T. (2016). Method of applying anti-diffusion barrier on the surface of thermoelectric material. (2016).
- [18] V.M. Fedosiuk, Nanostructured films and nanowires (Belarusian State University, Minsk, 2006).
- [19] Patent of Ukraine 111517. Antoniuk V.V., Skrypskiy I.M. Electrolyte for electroplating of antimony films. (2016).

- [20] N.N. Proshkin, *Tekhnologiya i konstruirovaniie v elektronnoi apparature* 2-3, 48 (2000).
- [21] Certificate of Authorship №1538542. Peskov V.A., Proshkin N.N. Composition for application of nickel coatings. (1988).
- [22] V.V. Antoniuk, I.M. Skrypskyi, *J. Thermoelectricity* 1, 72 (2016).
- [23] Patent of Ukraine 107921. Antoniuk V.V., Skrypskyi I.M. Nickel plating electrolytes. (2016).
- [24] Patent of Ukraine 116269. Antoniuk V.V., Skrypskyi I.M., Slipeniuk O.T., Krechun M.M. Multilayer anti-diffusion structure. (2017).
- [25] Patent of Ukraine UA 79960. Mykhailovsky V.Ya., Mocherniuk R.M., et al. Method of manufacturing thermoelectric element comprising n-In₄Se₃. (2013).
- [26] Certificate of Authorship № 918996. Pomazanov I.N., Rachkov V.A., et al. Method of connecting thermoelements. (1982).
- [27] Patent of Ukraine 123764. Antoniuk V.V., Skrypskyi I.M., Slipeniuk O.T., Krechun M.M. Method of forming anti-diffusion barrier layer on interconnecting plates. (2018).
- [28] A.D. Finogenov, Galvanic method of interconnecting thermoelements. In: Proc. of I and II conferences on thermoelectricity (Moscow-Leningrad: AN SSSR, 1963).
- [29] Patent of Russian Federation 2511274. Belov Yu.M. Thermoelectric module. (2014).
- [30] Patent of Russian Federation 2515128. Grishin V.I. Method of manufacturing semiconductor legs for thermoelectric module and a thermoelectric module. (2014).
- [31] Patent of Russian Federation 2537096. Grishin V.I. Thermoelectric module (options). (2014).
- [32] Patent of Russian Federation 2425434. Bashkov V.M., Belyaieva A.O., et al. Method of manufacturing thermoelectric module with increased service life. (2011).
- [33] Patent of Russian Federation 2433506. Schulz-Harder Juergen. Method of manufacturing Peltier modules, as well as Peltier module. (2011).
- [34] C. Jiang, X. Fan, Z. Rong, C. Zhang, G. Li, B. Feng, J.Hu, Q. Xiang, *J. Electronic Materials* 10, 1007 (2016) (doi:10.1007/s11664-016-5135-8).
- [35] Y.-C. Tseng, H. Lee, N. Y. H., S.-P. Feng, C.-M. Chen, *J. Electronic Materials* 10, 1007 (2017) (doi:10.1007/s11664-017-5777-1).
- [36] Y.C. Lan, D.Z. Wang, G. Chen, and Z.F. Ren, *Applied Physics Letters* 92, 101910 (2008) (doi.org/10.1063/1.2896310).
- [37] Patent of Ukraine № 81334. Anatyshuk L.I. Thermoelectric module. (2007).

М.М. Krechun^{1,2}

Galvanic Interconnects for Thermoelectric Cooling Modules

¹*Institute of Thermoelectricity of the NAS and MES of Ukraine, Chernivtsi, Ukraine*

²*Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University, Chernivtsi, Ukraine*

The paper studies the use of galvanic technologies in thermoelectricity. The technological features of applying anti-diffusion coatings on bismuth telluride based thermoelectric material (TEM) by electroplating method are considered. The advantages and disadvantages of the properties of anti-diffusion structures obtained by the electrochemical method are determined.

Key words: thermoelectric material, thermoelement legs, anti-diffusion layers, galvanic interconnects.

Кланіщі Володимиру Михайловичу

*відповідальному секретареві журналу «Фізика і хімія твердаго тіла»,
професору кафедри фізики і методики викладання
ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»,
члену методичної комісії з фізики МОН України,
постійному члену оргкомітету Міжнародних конференцій
з фізики і технології тонких плівок та наносистем*



70

Вельмишановний Володимире Михайловичу!

Ваша доля багато років пов'язана з освітою і наукою, навчанням і вихованням молодого покоління. Ваша мудрість, щирість, чесність і сила духу викликають повагу в людей. Ви гармонійно поєднуєте людяність, принциповість, безмежну відданість улюбленій справі, життєву терпимість і оптимізм.

Ми дякуємо Вам за роки спільної праці, яка була завжди натхненною і творчою. Бажаємо, дорогий Володимире Михайловичу, міцного здоров'я і благополуччя, сімейної і родинної злагоди, творчих успіхів, підтримки і щирості друзів!

Редакційна колегія

Кланічка Володимир Михайлович

Народився 28 січня 1949 р. в селі Довге Тисменецького району Івано-Франківської області. Закінчив фізико-математичний факультет Івано-Франківського педагогічного інституту у 1969 р. Працював на посаді вчителя фізики Краснолітської середньої школи Верховинського району Івано-Франківської області. Навчався в аспірантурі з 1970 р. по 1973 р. при кафедрі рентгенометалофізики Львівського національного університету імені Івана Франка. Дисертацію на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук захистив у 1973 р. З 1973 р. – викладач, старший викладач, доцент кафедри фізики фізико-математичного факультету, заступник декана, з 1982 р. По 2004 р. – декан фізико-математичного і фізичного факультетів. З 1991 по 2014 рік завідувач кафедри теоретичної і експериментальної фізики університету. З 2004 по 2017 рік – директор Інституту природничих наук Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

За період роботи деканом факультетів, директором Інституту виявив великі організаторські здібності при відкритті і становленні університетських спеціальностей: фізика, математика, хімія, радіофізика і електроніка, образотворче мистецтво, креслення і художня праця, фінанси і кредит, облік і аудит, які формувались на базі фізико-математичного факультету. Під його керівництвом і безпосередньо з його участю відкриті і успішно функціонують нові кафедри – фізики і методики викладання, агрохімії і ґрунтознавства, лісівництва та ін. Обладнано сучасні комп'ютерні лабораторії, навчально-методичні кабінети, відкрито нові науково-дослідні лабораторії з перспективних напрямків природничих наук, створено науково-навчально-виробничий комплекс, який інтегрує діяльність Інституту природничих наук, підприємств, навчальних закладів I і II рівнів акредитації, гімназій, ліцеїв регіону в справі підготовки кваліфікованих фахівців.

За заслуги у розвитку вищої освіти нагороджений відзнакою Президента України орденом "За заслуги" III ступеня.

Наукові інтереси проф. Кланічки В.М. знаходяться в галузі фізики металів, фізики і технології тонких напівпровідникових плівок, хімії твердого тіла.

Керує науково-дослідною роботою студентів. Результати студентських наукових досліджень захищаються як дипломні і магістерські проекти та публікуються у наукових журналах. Опублікував більше 100 наукових праць, у тому числі монографії і навчальні посібники. Він є постійним членом і співголовою оргкомітетів ряду міжнародних наукових конференцій з фізики і технології тонких плівок, які періодично проводяться на базі університету і відомі в наукових колах як України так і зарубіжжя.

Проф. Кланічка В.М. є членом науково-методичної комісії з фізики університетів України. Він бере активну участь у розробці стандартів вищої освіти – освітньо-кваліфікаційних характеристик, освітньо-професійних програм підготовки бакалаврів фізики, як член робочої групи з розробки галузевих стандартів вищої освіти з напрямку «Фізика». Доклав багато зусиль для розробки професійних завдань, розподілу змісту освітньо-професійної програми, формування системи змістових модулів, вимог до системи освіти та професійної підготовки фахівців. Володимир Михайлович, віддаючись педагогічній, організаторській та виховній роботі, заслужив велику повагу у студентів та колег. Він визнаний організатор освіти педагогічними колективами як нашого ВНЗ, так і інших навчальних закладів України. Зараз знаходиться у творчому піднесенні. То ж нехай так продовжується ще довго!

Доброго здоров'я і наснаги Вам, Володимире Михайловичу! Щастя і добра!

Друзі, колеги.

Інформація для авторів

Увага! Змінено правила оформлення статей!!!

ЗАГАЛЬНА ІНФОРМАЦІЯ

Журнал “*Фізика і хімія твердого тіла*” визнаний фаховим виданням із фізико-математичних, хімічних та технічних наук. Журнал видається один раз на квартал зі статтями українською та англійською мовами.

Журнал індексується у міжнародних базах даних:

- Index Copernicus
- Ulrich's Periodicals Directory
- Directory of Research Journal Indexing;
- Cross Ref
- Google Scholar
- MIAR
- Український реферативний журнал «Джерело»
- Перелік українських індексованих журналів (<http://usj.org.ua/>)

Зверніть увагу!!!

Починаючи із 2018 року реєстрація всіх матеріалів буде відбуватися тільки автоматично через систему електронної реєстрації:

<http://journals.pu.if.ua/index.php/pcss/about/submissions#onlineSubmissions>

Починаючи з 2017 року, журнал “Фізика і хімія твердого тіла” виходить одночасно у двох версіях:

1) Українською мовою з анотацією англійською мовою (ISSN 1729-4428 (Print), ISSN 2309-8589 (Online));

2) Англійською мовою (копія української версії) з анотацією українською мовою (ISSN 2309-8589 (Online));

Редакція прагне якнайширше представити Ваші оригінальні наукові результати серед світової наукової спільноти через їх поширення у провідних міжнародних наукометричних базах.

В журналі “*Фізика і хімія твердого тіла*” (ФХТТ) друкуються статті, які містять відомості про наукові дослідження та технічні розробки у напрямках:

1. Кристалохімія і термодинаміка твердого тіла;
2. Фізика, хімія і технологія кристалів та тонких плівок;
3. Фізика і хімія поверхні;
4. Наноструктури і нанотехнології;
5. Вимірювання властивостей матеріалів;
6. Фазові діаграми рівноваги;
7. Гетерогенні системи та міжфазні взаємодії;
8. Композитні та конструкційні матеріали;
9. Інформаційні та електронні технології;
10. Фізика і техніка НВЧ.

При подачі статті до розгляду необхідно вказати напрямок (з вище перерахованих), а також до яких наук (фізико-математичних, хімічних чи технічних) відноситься стаття.

Всі наукові статті, що надійшли до редакції, підлягають обов'язковому рецензуванню. Рецензування проводиться анонімно (детальні умови – на сайті журналу).

ПРАВИЛА ОФОРМЛЕННЯ СТАТТІ

Структура поданої статті оформляється наступним чином.

1. **Коди PACS** або УДК.

2. **Ініціали та прізвище** (а) автора (ів).

3. **Назва статті** має бути лаконічною і відображати суть статті, відзначається напівжирним шрифтом (16 кегль), у назві статті не допускається запис скорочень, навіть загальноприйнятих.

4. **Установа**, де виконано роботу (повна поштова адреса, адреса електронної пошти). Якщо колектив авторів включає співробітників різних установ, то слід вказати місце роботи та електронну адресу кожного автора.

5. **Анотація**: об'єм – до 200 слів (написана мовою статті). Ключові слова: їх кількість не повинна перевищувати десяти одиниць. Допускається використання нероздільних термінів, що складаються з двох-трьох слів.

6. Текст статті. Послідовність подачі матеріалу у статті - вступ, головна частина (з можливим розбиттям на розділи і підрозділи), висновок. Набирати шрифтом Times New Roman 10 кеглем з одиничним міжрядковим інтервалом (всі поля: зверху, знизу, зліва і справа – по 2 см). а також заголовки підрозділів (11 кегль). Текст набирати в одну колонку. Всі одиниці вимірювання повинні бути у Міжнародній системі одиниць (СІ).

Загальний обсяг статті, включаючи рисунки, таблиці, не повинен перевищувати 8 сторінок, укладених згідно вимог журналу; обсяг оглядових статей – до 25 стор. Текст статті приймається у форматі MS Word (*.rtf; *.doc; *.docx).

Рівняння необхідно друкувати у редакторі формул MS Equation Editor. Необхідно давати визначення величин, що з'являються в тексті вперше.

Таблиці повинні бути виконані на окремих сторінках у табличних редакторах. Використання символів псевдографіки для оформлення таблиць не дозволяється.

Рисунки приймаються у форматах: TIFF, GIF, BMP, JPEG. Розмір файлу кожного рисунка не повинен перевищувати 1 Мб. Всі графічні зображення подаються окремим файлом із зазначенням підпису до рисунка, шириною до 8 см або до 16 см кожен. Файли з малюнками нумерують згідно з їх появою в тексті статті, наприклад, рис. 1. і т.д. Товщина осі на графіках повинна складати 0,5 pt, товщина кривої – 1,0 pt. Рисунки повинні бути якісні, розміри підписів до осей та шкали – 10 pt при вказаних вище розмірах рисунка.

Ілюстрації приймаються до друку тільки високоякісні. Підписи і символи повинні бути вдруковані.

7. Відомості про авторів: прізвище, ім'я, по-батькові, науковий ступінь, вчене звання, посада та електронна адреса кожного з співавторів. Слід вказати адресу для листування з відповідальним автором поданої статті (бажано вказати мобільний телефон).

8. Посилання на літературу: повинні нумеруватись послідовно у порядку їх появи в тексті статті. Література повинна подаватись на мові оригіналу та транслітеровано латиницею окремим файлом.

Для посилань використовуються наступні формати:

Книги: Автор(и) (ініціали, потім прізвища), Назва книги (Видавництво, місто, рік видання).

Приклад:

[1]. В.К. Ridley, Quantum Processes in Semiconductors (Clarendon Press, Oxford, 1999).

Журнали: Автор(и) (ініціали, потім прізвища), Назва журналу (використовуються аббревіатури тільки для відомих журналів), номер тому (номер випуску в дужках), номер початкової сторінки (рік видання в дужках).

Приклад:

[2]. N. Blutzer, A.S. Jensen, Opt. Eng. 26(3), 241 (1987).

Матеріали конференцій: Автор(и) (ініціали, потім прізвища), Назва конференції (видавництво, місто, рік), номер сторінки.

Приклад:

[3]. L. Stanko, XIV International Conference on Physics and Technology of Thin Films and Nanostructures (Vyshha shkola, Lviv, 2013), p. 120.

9. Анотація англійською мовою. В кінці статті вказати ініціали та прізвище (а) автора (ів), назву статті, установа, де виконано роботу, а також анотацію з ключовими словами англійською мовою (для статті, що подається англійською мовою – наведені дані вказати українською мовою).

Основні критерії якості анотації англійською мовою до україномовних статей:

1. Інформативними (не містити загальних слів).
2. Оригінальними (не бути калькою україномовної анотації).
3. Змістовними (відображати основний зміст статті і результати досліджень).
4. Структуровані (слідувати логіці опису результатів у статті).
5. «Англомовними» (написані якісною англійською мовою).
6. Компактними (укладатися в об'єм від 100 до 250 слів).

10. До статті додаються:

1. Угода про передачу авторських прав.
2. Перелік можливих 2-х рецензентів, вказавши їх електронну адресу та заклад.

11. Статті подаються лише через систему електронної реєстрації:

<http://journals.pu.if.ua/index.php/pcss/about/submissions#onlineSubmissions>

12. Контактні адреси редакції журналу “Фізика і хімія твердого тіла”: journal.pcss@gmail.com; fcss@pu.if.ua

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	1
--	----------------------	----------

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	1
	перееадресування	грн.	коп		

на 201_ рік по місяцях

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

поштовий індекс		місто _____
		село _____
код вулиці		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 штампа 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)

Всеукраїнський науковий журнал
ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА

Ukrainian Scientific Journal
PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE

Том 20, № 1
Volume 20, № 1

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 15.03.2019 р. Формат 60×84/8.
Гарн. Times New Roman. Умовн. друк. аркушів 6,5
Тираж 100 екземплярів.

Друк: підприємець Голіней О.М.
вул. Галицька, 128, м. Івано-Франківськ, 76008
Тел. +38(0342) 58-04-32