

Ф
Х
Т
Т

Фізика і
хімія
твердого
тіла

№ 3

2009

Том
Vol. 10



P
C
S
S

Physics and
Chemistry of
Solid
State

Міністерство освіти і науки України
Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника
Фізико-хімічний інститут
Асоціація „Вчені Прикарпаття”
Люблінський технічний університет (Польща)

Ministry of Education and Science of Ukraine
‘Vasyl Stefanyk’ Precarpathian National University
Physical-Chemical Institute
Association “The Scientists of the Precarpathian”
Lublin Technical University (Poland)

ISSN 1729-4428

ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE



Прикарпатський національний університет
імені Василя Стефаника
код 02125266
НАУКОВА БІБЛІОТЕКА
Інв. № 746409

№ 3
2009
Том 10
Vol. 10

Журнал “Фізика і хімія твердого тіла” визнаний Рішенням ВАК України № 2-05/9 від 14.11.2001
фаховим виданням із фізико-математичних, хімічних та технічних наук

Рекомендовано до друку Вченою радою Прикарпатського національного університету
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

© Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, 2007
Фізико-хімічний інститут, 2007

Адреса редакції:
Прикарпатський національний університет,
вул. Шевченка, 57,
Івано-Франківськ,
76000, Україна

Editorial address:
Precarpathian National University,
57, Shevchenko Str.,
Ivano-Frankivsk,
76000, Ukraine

Тел.: +380 (342) 50-37-52
Факс.: +380 (3422) 3-15-74
E-mail: fcss@pu.if.ua
http://www.pu.if.ua/inst/phys_che/start/pcss



746489

Tel.: +380 (342) 50-37-52
Fax.: +380 (3422) 3-15-74
E-mail: fcss@pu.if.ua
http://www.pu.if.ua/inst/phys_che/start/pcss

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника
Фізико-хімічний інститут
Асоціація „Вчені Прикарпаття”
Люблінський технічний університет (Польща)

Науковий журнал
“Фізика і хімія твердого тіла”

РЕДАКЦІЙНА КОЛЕГІЯ

ГОЛОВНИЙ РЕДАКТОР

Фреїк Д.М. (д.х.н. Івано-Франківськ, Україна)

РЕДАКТОРИ

Миронюк І.Ф. (д.х.н. Івано-Франківськ, Україна)

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

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

ЧЛЕНИ РЕДАКЦІЙНОЇ КОЛЕГІЇ

Ащеулов А.А. (д.т.н., Чернівці), Борисова А.Л. (д.т.н., Київ), Галушак М.О. (д.ф.-м.н., Івано-Франківськ), Гладишевський Р.Е. (д.х.н., Львів), Гладких М.Т. (д.ф.-м.н., Харків), Давидюк Г.Є. (д.ф.-м.н., Луцьк), Дмитрук М.Л. (д.ф.-м.н., Київ), Зінченко В.Ф. (д.х.н., Одеса), Ігнатенко П.І. (д.ф.-м.н., Донецьк), Кіндрачук М.В. (д.т.н., Київ), Крючин А.А. (член-кор. НАНУ, Київ), Лакомський В.Й. (член-кор. НАНУ, Київ), Мельник П.І. (д.т.н., Івано-Франківськ, Україна), Неділько С.А. (д.х.н., Київ), Новосядлий С.П. (д.т.н., Івано-Франківськ), Олексеюк І.Д. (д.х.н., Луцьк), Панчук О.Е. (д.х.н., Чернівці), Переш Є.Ю. (д.х.н., Ужгород), Проценко І.Ю. (д.ф.-м.н., Суми), Раренко І.М. (д.ф.-м.н., Чернівці), Ромака В.А. (д.т.н., к.ф.-м.н., Львів), Сизов Ф.Ф. (член-кор. НАНУ, Київ), Сіренко Г.О. (д.т.н., Івано-Франківськ), Стасюк З.В. (д.ф.-м.н., Львів), Томашик В.М. (д.х.н., Київ), Фодчук І.М. (д.ф.-м.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)

МІЖНАРОДНА РЕДАКЦІЙНА КОЛЕГІЯ

ГОЛОВА МІЖНАРОДНОЇ РЕДАКЦІЙНОЇ КОЛЕГІЇ

Фреїк Д. (Україна)

РЕДАКТОРИ МІЖНАРОДНОЇ РЕДАКЦІЙНОЇ КОЛЕГІЇ

Буйцік В. (Польща)

Сукач Г. (Україна)

ЧЛЕНИ МІЖНАРОДНОЇ РЕДАКЦІЙНОЇ КОЛЕГІЇ

Анатичук Л. (Україна), Бродин М. (Україна), Булавін Л. (Україна), Волков С. (Україна), Гранде Д. (Франція), Грігоніс А. (Литва), Гуревич Ю. (Мексика), Жуковскі П. (Польща), Зломанов В. (Росія), Калінкін І. (Росія), Литовченко В.Г. (Україна), Мазуренко Є. (Україна), Матолін В. (Чехія), Мачулін В. (Україна), Міттова І. (Росія), Мовчан Б. (Україна), Находкін М. (Україна), Фістуль В. (Росія), Шпак А. (Україна)

ВІДПОВІДАЛЬНІ СЕКРЕТАРІ

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

Соколов О.Л. (Івано-Франківськ)

ТЕХНІЧНИЙ РЕДАКТОР

Пасічняк В.Ф. (Івано-Франківськ)

‘Vasyl Stefanyk’ Precarpathian National University
Physical-Chemical Institute
Association “The Scientists of Precarpathian”
Lublin Technical University (Poland)

Scientific Journal
“Physics and Chemistry of Solid State”

EDITORIAL BOARD

EDITOR-IN-CHIEF

Freik D. (Dr.Chem.Sci., Ivano-Frankivsk, Ukraine)

EDITORS

Myronyuk I. (Dr.Chem.Sci., Ivano-Frankivsk, Ukraine)

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

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

EDITORIAL BOARD MEMBERS

Ascheulov A. (Dr.Techn.Sci., Chernivtsy), Borisova A. (Dr.Techn.Sci., Kyiv), Chuyko G. (Dr.Phys.Math.Sci., Kherson), Davydyuk G. (Dr.Phys.Math.Sci., Lutsk), Dmytruk M. (Dr.Phys.Math.Sci., Kyiv), Fodchuk I. (Dr.Phys.Math.Sci., Chernivtsi), Galuschak M. (Dr.Phys.Math.Sci., Ivano-Frankivsk), Gladkykh M. (Dr.Phys.Math.Sci., Kharkiv), Gladyshevskii R. (Dr.Chem.Sci., Lviv), Ignatenko P. (Dr.Phys.Math.Sci., Donetsk), Kindrachuk M. (Dr.Techn.Sci., Kyiv), Kryuchyn A. (Corr.-Member NASU, Kyiv), Lakomsky V. (Corr.-Member NASU, Kyiv), Melnyk P. (Dr.Techn.Sci., Ivano-Frankivsk, Ukraine), Nedilko S. (Dr.Chem.Sci., Kyiv), Novosyadlyy S. (Dr.Techn.Sci., Ivano-Frankivsk), Olekseyuk I. (Dr.Chem.Sci., Lutsk), Panchuk O. (Dr.Chem.Sci., Chernivtsi), Peresh E. (Dr.Chem.Sci., Uzhgorod), Protsenko I. (Dr.Phys.Math.Sci., Sumy), Rarenko I. (Dr.Phys.Math.Sci., Chernivtsi), Romaka V.A. (Dr.Techn.Sci., Cand.Phys.-Math.Sci., Lviv), Schtemenko O. (Dr.Chem.Sci., Dnipropetrovsk), Shyichuk O. (Dr.Chem.Sci., Ivano-Frankivsk), Sirenko G. (Dr.Techn.Sci., Ivano-Frankivsk), Stasyuk Z. (Dr.Phys.Math.Sci., Lviv), Syzov F. (Corr.-Member NASU, Kyiv), Tomashyk V. (Dr.Chem.Sci., Kyiv), Zinchenko V. (Dr.Chem.Sci., Odessa)

INTERNATIONAL EDITORIAL BOARD

INTERNATIONAL EDITOR-IN-CHIEF

Freik D. (Ukraine)

EDITORS OF INTERNATIONAL EDITORIAL BOARD

Sukach G. (Ukraine)

Wojcik W. (Poland)

INTERNATIONAL EDITORIAL BOARD MEMBERS

Anatychuk L. (Ukraine), Brodyn M. (Ukraine), Bulavin L. (Ukraine), Fistulj V. (Russia), Grande D. (France), Grigonis A. (Lithuania), Gurevich Yu. (Mexico), Kalinkin I. (Russia), Litovchenko V. (Ukraine), Machulin V. (Ukraine), Matolin V. (Czech Republic), Mazurenko E. (Ukraine), Mittova I. (Russia), Movchan B. (Ukraine), Nakhodkin M. (Ukraine), Shpak A. (Ukraine), Volkov S. (Ukraine), Zlomanov V. (Russia), Zukowski P. (Poland)

EXECUTIVE SECRETARIS

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

Sokolov O. (Ivano-Frankivsk)

TECHNICAL EDITOR

Pasichnyak V. (Ivano-Frankivsk)

Фізика і хімія твердого тіла
2009. – Т. 10. – № 3

Зміст

Фізико-математичні науки

Нанопотокаталізатори на основі титану (IV) оксиду: синтез та властивості (Огляд) <i>А.Я. Бариляк, Х.С. Бесага, Я.В. Бобицький, Я.І. Вахула</i>	515
Властивості багатоелектронних сферичних квантових точок <i>В.І. Бойчук, І.В. Білинський, Р.Я. Лешко</i>	524
Високочастотна внутрішньозонна провідність прямолінійної смужки графену <i>М.А. Рувінський, Б.М. Рувінський</i>	529
Прояви міжрівневої екситон-фононої взаємодії в екситонному спектрі іонного напівпровідника <i>О.В. Дерев'янчук, Н.К. Крамар, В.М. Крамар</i>	538
Поріг пластичної течії в напівпровідниковому кремнії. Чинники впливу <i>В.А. Сминтина, О.А. Кулініч, О.В. Свірідова, М.А. Глауберман</i>	542
Низькорозмірні структури кремнію та германію: екситонні стани, способи формування та фотолюмінесцентні властивості <i>Д.В. Корбутяк, Ю.В. Крюченко, І.М. Купчак, Е.Б. Каганович, Е.Г. Манойлов, А.В. Саченко, О.М. Среселі</i>	547
Індукований спін-переорієнтаційний фазовий перехід у двошаровій ферит-гранатовій плівці <i>О.В. Безус, Ю.О. Мамалуй, Ю.А. Сірюк</i>	555
Дослідження особливостей електронної структури нанопорошків BaTiO₃ <i>Я.В. Зауличний, О.О. Фоя, В.Л. Бекенів</i>	559
Отримання та дослідження магнітних властивостей наночастинок γ-Fe₂O₃ <i>В.О. Коцюбинський, В.В. Мокляк, І.Ф. Миронюк, В.Л. Челядин, К.Б. Остафійчук, Н.І. Нагірна, І.В. Урубков</i>	565
Залежність коефіцієнта Зеебека від температури та товщини пліткових кристалів <i>Я.С. Буджак, М.О. Галуцак, Р.О. Дзумедзей, О. Зуб</i>	573
Раман-спектри і структура аморфних плівок Bi₂S₃ та As₂S₃ <i>О.Б. Кондрат, Р.М.Голомб, Н.І. Попович, В.М. Міца, О.С.Петраченко</i>	576
Приповерхневі шари та профілі електричних параметрів епітаксійних плівок плюмбум селеніду PbSe <i>М.А. Лоп'яно, Ю.В. Кланічка, Б.С. Дзундза, Л.Т. Харун</i>	582
Межі застосовності теорій квантового переносу в ультратонких плівках простих металів <i>Р.І. Бігун, З.В. Стасюк</i>	586
Наноструктуровані плівки діселеніду міді та індію, виготовлені методом електрохімічного осадження <i>Г.І. Копач, Н.Д. Волкова, Н.П. Клочко, В.Р. Копач</i>	588
Епітаксійні шари GaAs отримані газозаочною хлоридною епітаксією з використанням галієвого джерела легovanого ітербієм <i>С.І. Круковський, Д.М. Заячук, І.О. Мрихін, Ю.С. Михащук</i>	594
Хімічні науки	
Фазовий склад та спектральні характеристики систем LnF₃-Ln₂S₃ (Ln-La, Sm, Gd, Tm) <i>В.Ф. Зінченко, О.В. Стамікосто, Н.М. Компаніченко</i>	598
Особливості інтерметалічного напівпровідника n-ZrNiSn. II. Електрокінетичні та магнітні дослідження <i>В.А. Ромака, Р.С. Гладішевський, Д. Фрушарт, В.В. Ромака, Д. Гігноукс, А.М. Горинь, Б.С. Кужель</i>	602
Утворення твердих розчинів впровадження – заміщення в борвмісних сплавах <i>Н.Ю. Філоненко, І.М. Спиридонова</i>	609
Кристалохімічні моделі дефектної підсистеми у нестехіометричного самарій сульфіді SmS <i>Д.М. Фрейк, М.О. Шевчук, Л.В. Туровська, Л.Й. Межиловська</i>	612
Вплив методів і режимів насичення на типи та кількість дефектів боридного шару <i>І.М. Спирідонова, О.В. Саввич, В.П. Федаш, В.І. Мостовий</i>	618
Еволюція фазового складу при термічному розкладанні гідроксидів ітрію та європію <i>С.В. Габелков, Р.В. Тарасов, М.С. Полтавцев, М.О. Одейчук, Л.М. Литвиненко, Ф.В. Белкин</i>	622
Електричні властивості монокристалів CdTe:P при високих температурах <i>Ю.Ю. Обедзинська, П.М. Фочук, О.Е. Панчук</i>	629
Статичні діелектричні, п'єзоелектричні і пружні властивості антисегнетоелектриків NH₄H₂PO₄ і ND₄D₂PO₄ <i>Р.Р. Левицький, І.Р. Зачек, А.С. Вдович</i>	635
Електрохімічна інтеркаляція іонів літію в нанопористий вуглецевий матеріал <i>В.І. Мандзюк, Б.І. Рачій, Р.П. Лісовський, Р.І. Мерена</i>	647
Технічні науки	
Фізична модель напружень в аморфних сплавах <i>М.Ю. Барабани, Л.Ю. Куницька, Ю.А. Куницький</i>	660
Структура та властивості сталі 12x18n10t після комплексного лазерного легування <i>З.А. Дурягіна, Г.В. Лазько</i>	665
Стабілізація проплавлення поверхневого шару низьковуглецевих сталей <i>В.І. Цоцко, І.М. Спиридонова, Б.Г. Пелешенко</i>	670

Вплив тиску пресування керамічних матеріалів системи Cr₂O₃-Cr та Al₂O₃-Cr на їх властивості <i>І.В. Цап, І.Л. Шабалін</i>	674
Зношування твердих тіл при наявності на їх поверхнях наноплівок полігліколів <i>Г.О. Сіренко, О.В. Кузишин, В.П. Свідерський, Р.В. Гриневич</i>	678
Механізми перерозподілу елементів та модифікація властивостей в приповерхневому прошарку дюралюмінію, переплавленому імпульсним релятивістським електронним пучком <i>М.І. Базалєєв, В.В. Брюховецький, Ю.О. Касаткін, В.Ф. Клепиков, В.В. Литвиненко, В.Т. Уваров, А.Г. Пономарьов</i>	685
Електропровідність фторопласту <i>А.А. Беженар, В.С. Копань</i>	689
Нові нанопористі термостійкі полііанурати для трекових мембран <i>О.М. Файнлейб, О.П. Григор'єва, К.Г. Гусакова, В.І. Сахно, А.Г. Зелінський, Д. Гранде</i>	692
Особливості формування адгезійного контакту при нанесенні конденсаційних покриттів <i>О.В. Ляпіна, Р.А. Подолян</i>	697
Дослідження фотоелектрохімічних властивостей фотоанодів на основі моноселеніду індію <i>Д.Б. Данько, Л.Г. Щербакова, Ю.М. Солонін</i>	702
Комп'ютерне моделювання електронної і йоннопроменевої літографії наноструктур <i>Г.М. Младенов, К.Ж. Вютова, Е.Г. Колева</i>	707
До питання про природу струмових нестабільностей у світлодіодах GaP <i>Ю.Г. Гришин, В.І. Кочкін, П.Г. Литовченко, В.Я. Оплат, В.П. Тартачник</i>	715
Адаптація ядерного реактора ИР-100 для визначення вмісту важких металів в мікрооб'єктах <i>І.В. Мазєна, С.Б. Смірнов, О.В. Андрєєва, В.М. Подтинних</i>	720

Персоналії

<i>Матвєєва Людмила Олександрівна – до 70-ти річчя від дня народження</i>	726
<i>Зінченко Віктор Федосійович – до 60-ти річчя від дня народження</i>	728
<i>Лоп'яно Михайло Антонович – до 50-ти річчя від дня народження</i>	730

Інформація

Інформація для авторів

732

Physics and Chemistry of Solid State
2009. – V. 10. – N 3

Content

Physical-Mathematical Sciences

Nanophotocatalysts on the Basis of TiO₂: Synthesis and Properties <i>A.Y. Barilyak, K.S. Besaga, Y.V. Bobitckiy, Y.I. Vakhula</i>	515
Properties of Multi-Electron Spherical Quantum Dots <i>V.I. Boichuk, I.V. Bilynskyi, R.Ya. Leshko</i>	524
High-Frequency Intraband Conductivity of Straight-Line Graphene Ribbon <i>M.A. Ruvinskii, B.M. Ruvinskii</i>	529
Manifestations of the Interband Exciton-Phonon Interaction in the Excitation Spectrum of Polar Semiconductor <i>A.V. Derevyanchuk, N.K. Kramar, V.M. Kramar</i>	538
A Threshold of Plastic flow in Semiconductor Silicon. Factors of Influencing <i>V.A. Smyntyna, O.A. Kulnich, O.V. Sviridova, M.A. Glauberman</i>	542
Low-Dimensional Silicon and Germanium Structures: Exciton States, Formation Methods and Photoluminescence Properties <i>D.V. Korbutyak, Yu.V. Kryuchenko, I.M. Kupchak, E.B. Kaganovich, E.G. Manoilo, A.V. Sachenko, O.M. Sreselii</i>	547
Induced Spin-Reorientation Phase Transition in Two-Layer Ferrite-Garnet Film <i>A.V. Bezus, Ju.A. Mamalui, Ju.A. Siryuk</i>	555
Investigation of Particularities Electronic Structure Nanopowders BaTiO₃ <i>Ja.V. Zaulichny, A.A. Foya, V.L. Bekenov</i>	559
Superparamagnetic γ-Fe₂O₃: Synthesis and Properties <i>V.O. Kotsyubynsky, V.V. Mokliak, I.F. Muronyuk, K.B. Ostafiychuk, V.L. Chelyadyn, N.I. Nagirna, I.V. Urubkov</i>	565
Dependences Zeebek's Coefficient From Temperature and Thickness Film Crystals <i>Ya.S. Budzhak, M.O. Galuschak, R.O. Dzumedzey, O. Zub, D.M. Freik</i>	573
Raman Spectra and Structure of Bi₂S₃ and As₂S₃ Amorphous Films <i>A. Kondrat, R. Holomb, N. Popovich, V. Mitsa, A. Petrachenkov</i>	576
Near-Surface Layers and Profile Electric Parameters Nanofilms of Lead Sulfide PbS <i>D.M. Freik, Y.V. Klanichka, B.S. Dzundza, L.T. Harun</i>	582
The Application Edge of Quantume Transport Theories in Ultra Thin Simple Metal Films <i>R.I. Bihun, Z.V. Stasyuk</i>	586
Nanostructured Copper Indium Diselenide Films Prepared by Electrodeposition Technique <i>G.I.Kopach, N.D. Volkova, N.P. Klochko, V.R.Kopach</i>	588
The Epitaxial Layers GaAs Obtained by Vapor Phase Epitaxy with Using the Gallium Source Dopped by Ytterbium	594

Chemical Sciences	
Phase Composition and Spectral Characterization of Systems LnF₃-Ln₂S₃ (Ln-La, Sm, Gd, Tm) <i>V.F. Zinchenko, O.V. Stamikosto, N.M. Kompanichenko</i>	598
Features of n-ZrNiSn Intermetallic Semiconductor. II. Electrotransport and Magnetic Investigated <i>V.A. Romaka, R.E. Gladyshevskii, D. Fruchart, V.V. Romaka, D. Gignoux, A.M. Goryn, B.S. Kuzhel</i>	602
Formation of Solid Solutions of Introduction-Substitution in Boron Alloys <i>N.Yu. Filonenko, I.M. Spiridonova</i>	609
Crystal-Chemical Models of Nonstoichiometric Samarium Sulfide Defective Subsystem <i>D.M. Freik, M.O. Shevchuk, L.V. Turovska, L.Yo. Mezhylovska</i>	612
Influence of Methods and Modes of Satiation is on Types and Amount of Defects of Borate Layer <i>I.M. Spiridonova, O.V. Saevich, V.P. Fedash, V.I. Mostovyi</i>	618
Evolution of Phase Composition at Thermal Decomposition of Yttrium and Europium Hydroxides <i>S.V. Gabelkov, R.V. Tarasov, M.S. Poltavtsev, M.O. Odeychuk, L.M. Litvinenko, F.V. Belkin</i>	622
Electrical Properties of CdTe:P Single Crystals at High Temperatures <i>Yu.Yu. Obedzynska, P.M. Fochuk, O.E. Panchuk</i>	629
Static Dielectric, Piezoelectric and Elastic Properties of Antiferroelectrics NH₄H₂PO₄ and ND₄D₂PO₄ <i>R.R. Levitsky, I.R. Zachek, A.S. Vdovych</i>	635
Electrochemical Intercalation of Lithium Ions into Nanoporous Carbon Material <i>V.I. Mandzyuk, B.I. Rachiy, R.P. Lisovskiy, R.I. Merena</i>	647
Technical Sciences	
Physical Model of Strain Rate in Amorphous Alloys <i>M.Yu. Barabash, L.Yu. Kunitska, Yu.A. Kunitskiy</i>	660
A Structure and Properties of Steel 12X18H10T After Complex Laser Alloying <i>Z.A. Durjagina, H.V. Lazko</i>	665
Stabilization of Melting of the Surface Layer of Low-Carbon Steels <i>V.I. Tsotsko, I.M. Spiridonova, B.I. Peleshenko</i>	670
Influence of Pressure of Pressing the Ceramic Materials of the System Cr₂O₃-Cr and Al₂O₃-cr on Their Properties <i>I.V. Zhap, I.L. Shabalin</i>	674
Wear Ability of Solid States with Nanofilms of Polyglycols on Theirs Surfaces <i>H.A. Sirenko, O.V. Kuzyshyn, V.P. Sviderskiy, R.V. Grinevych</i>	678
Mechanisms of Element Redistribution and Modification of Duraluminum Properties in Near-Surface Layer Remelted by Impulse Relativistic Electron Beam <i>M.I. Bazaleev, V.V. Bryukhovetsky, Yu.O. Kasatkin, V.F. Klepikov, V.V. Lytvynenko, V.T. Uvarov, A.G. Ponomarev</i>	685
Electroconductivity of Fluoroplastic <i>A.A. Bezhenar, V.S. Kopan</i>	689
Novel Nanoporous Thermostable Polycyanurates for Track Membranes <i>O.M. Fainleib, O.P. Grigoryeva, K.G. Gusakova, V.I. Sakhno, A.G. Zelinsky, D. Grande</i>	692
Features of Formation of Adhesive Contact at Drawing Condensation Coverings <i>E.V. Liapina, R.A. Podolian</i>	697
The Photoelectrochemical Properties of Photoanodes Based on Indium Selenide <i>D.B. Dan'ko, L.G. Shcherbakova, Yu.M. Solonin</i>	702
Computer Simulation of Electron and Ion Beam Lithography of Nanostructures <i>G.M. Mladenov, K.J. Vutova, E.G. Koleva</i>	707
To a Question about the Nature Currently Not Stability in Lightdiode GaP <i>J.G. Grishin, V.I. Kочкин, P.G. Litovchenko, V.J. Opilat, V.P. Tartachnik</i>	715
Adaptation of Nuclear Reactor IR-100 for Determination of Heavy Metals Content in Microobjec <i>I.V. Mazepa, S.B. Smirnov, O.V. Andreyeva, V.M. Podtynnyh</i>	720
Personnel	
<i>Matveeva Lyudmyla Oleksandrivna – 70</i>	726
<i>Zinchenko Victor Fedosiovych – 60</i>	728
<i>Lopyanko Mykhaylo Antonovych – 50</i>	730
Information	
Information for Authors	732

УДК 661.881.22-122:66.046.51

ISSN 1729-4428

А.Я. Барияк¹, Х.С. Бесага², Я.В. Бобицький, Я.І. Вахула²**Нанопотокаталізатори на основі титану (IV) оксиду: синтез та властивості (Огляд)**¹Львівський національний медичний університет ім. Данила Галицького,²Національний університет «Львівська політехніка», вул. Степана Бандери, 12, м. Львів: tusja@c-mail.ua

Проведено огляд літературних даних, що стосуються, різновидностей, методів синтезу, фізико-хімічних властивостей та фотокаталітичної здатності нанопотокаталізатора TiO₂. Проаналізовано відомі можливі способи допування TiO₂ неметалами з метою підвищення його фотокаталітичної здатності у видимому діапазоні спектру.

Ключові слова: титану (IV) оксид; титану (IV) оксид, допований сіркою; нанопотокаталізатори.

Стаття постуила до редакції 03.04.2009; прийнята до друку 15.06.2009.

Вступ

В останні роки значну увагу дослідників привертають нанокристалічні оксидні матеріали. Серед них, насамперед, домінує титану (IV) оксид (ТО), високодисперсні порошки якого успішно використовуються для виготовлення газових сенсорів, функціональної діелектричної кераміки, барвників і ін. Такий інтерес до шораз ширшого застосування оксиду титану зумовлено його нерозчинністю у кислотах та високою хімічною стабільністю. Проте велику перспективу TiO₂ пов'язують з його високою фотокаталітичною здатністю, яка дозволяє реалізувати низку фізико-хімічних процесів, з утворенням нетоксичних продуктів [1].

Майбутні технології очищення навколишнього середовища, також передбачають використання ТО як фотокаталізатора, що здатний утилізувати органічні забруднювачі із води, повітря та інших середовищ за рахунок утворення вільних ОН-радикалів впродовж реакції перетворення [2-5]. Відомо, що порошок оксиду титану здатні діяти бактерицидно [6,7] і навіть пригнічувати ракові клітини [8,9] під впливом УФ світла.

Ті чи інші властивості оксиду титану залежать від його структурно-морфологічних особливостей та хімічних різновидностей. Це в свою чергу залежить від технологічних умов синтезу та поверхневих модифікацій.

Дана робота присвячена огляду найважливіших аспектів синтезу, основних властивостей, методів модифікації та пошуку нових сфер застосування квазінанорозмірного фотокаталізатора TiO₂.

I. Методи синтезу нанопорошків титану (IV) оксиду

Відомі дослідження багатьох авторів, серед яких [10-15, 18-22], де були отримані нанопорошки ТО. Саме ці дослідження варті аналізу, позаяк методи одержання, вихідні компоненти та кінцеві властивості синтезованих продуктів були різними.

1.1. Нанопорошки TiO₂, отримані золь-гель методом

Найпоширенішою технологією отримання нанопорошків TiO₂ є золь-гель технологія [1, 10-15], яка дозволяє синтезувати наночастинки високої чистоти при відносно низьких температурах, з однорідним гранулометричним складом та високою питомою поверхнею [16]. Золь-гель процес може відбуватися в середовищі двох типів: водному, який містить солі металів, і спиртовому, який містить алкоголяти металів [17].

Так в роботі [1] синтезовано нанокристалічні порошки ТО золь-гель технологією із наступним надкритичним сушінням гелю. Проведено дослідження їх фотокаталітичних властивостей у взаємозв'язку із умовами синтезу, фазовим складом, величиною питомої поверхні, електрофізичними властивостями. ТО синтезували із водних розчинів різних сполук титанату: нітрату, сульфату, комплексної титан шавлевої кислоти, а також гелів ТО (аморфного і отриманого золь-гель методом). В таблицях 1, 2, 3 представлені характерні властивості нанопорошків ТО, отриманих із вище перерахованих сполук. Діаграма (рис.1) ілюструє фотокаталітичну

Таблиця 1
Властивості нанопорошків TiO₂, отриманих високотемпературним гідролізом водних розчинів H₂[TiO(C₂H₄)₂] [1]

Зразок	Вихідна сполука	Умови синтезу, T, t	Розмір частинок, нм (±10%)		Площа питомої поверхні, м ² /г (±5%)	Фазовий склад
			РФА	ПЕМ		
4-C-1	0.07 M	150°C, 10 хв	13	120*	65	a-TiO ₂ -70%
	H ₂ [TiO(C ₂ O ₄) ₂]					p-TiO ₂ -30%
4-C-2		150°C, 6 год	14	150*	57	a-TiO ₂ -60%
						p-TiO ₂ -40%
4-C-3		250°C, 6 год	30	25x70	42	p-TiO ₂ -100%
4-C-4	0.28 M	150°C, 10 хв	35	120*	166	a-TiO ₂ -100%
4-C-5	H ₂ [TiO(C ₂ O ₄) ₂]	150°C, 1 год	40	150*	135	a-TiO ₂ -100%
4-C-6		150°C, 6 год	20	42	79	p-TiO ₂ -100%
4-C-7		250°C, 10 хв	35	320*	43	a-TiO ₂ -95%
						p-TiO ₂ -5%
4-C-8		250°C, 1 год	45	310*	30	a-TiO ₂ -90%
						p-TiO ₂ -10%
4-C-9		250°C, 6 год	50	60-120	25	a-TiO ₂ -100% (мезопористий)

Таблиця 2
Властивості нанопорошків TiO₂, отриманих високотемпературним гідролізом водних розчинів TiOSO₄ [1]

Зразок	Вихідні сполуки	Умови синтезу T, t	Розмір частинок, нм (±10%)		Площа питомої поверхні, м ² /г (±5%)	Фазовий склад
			РФА	ПЕМ		
4-S-1	0.25 M	250°C, 10 хв	16	20	100	a-TiO ₂ -100%
4-S-2	TiOSO ₄	250°C, 6 год	18	24	79	a-TiO ₂ -100%
4-S-3		150°C, 10 хв	10	8	211	a-TiO ₂ -100%
4-S-4		150°C, 6 год	14	16	134	a-TiO ₂ -100%
4-S-5	0.44 M	250°C, 6 год	20	28	98	a-TiO ₂ -100%
	TiOSO ₄					
4-S-6	0.25 M	250°C, 10 хв	24	26	43	a-TiO ₂ -100%
	TiOSO ₄					
4-S-7	в 1 M H ₂ SO ₄	250°C, 6 год	анатаз-20 рутил-30	-10	78	a-TiO ₂ -85%
						-100

Таблиця 3

Властивості нанопорошків TiO₂, отриманих високотемпературним гідролізом водних розчинів TiO(NO₃)₂ [1]

Зразок	Вихідна сполука	Умови синтезу T, t	Розмір частинок, нм (±10%)		Площа питомої поверхні, м ² /г (±5%)	Фазовий склад
			РФА	ПЕМ		
4-N-1	0.25 M	250°C, 10 хв	10	12	150	a-TiO ₂ -100%
4-N-2	TiO(NO ₃) ₂	250°C, 6 год	50	70	—	a-TiO ₂ -5%
						p-TiO ₂ -95%
4-N-3	0.5 M p-p	250°C, 6 год	65	100-200	22	p-TiO ₂ -100%
4-N-4	TiO(NO ₃) ₂	250°C, 30 хв	70	100	—	p-TiO ₂ -100%
		4.0 ГПа				

здатність нанопорошків TiO₂, одержаних із водних розчинів різних сполук.

Нанопорошок TiO₂ (розмір зерен ~ 38 нм, питома поверхня 359 м²/г) із високою фотоактивністю отриманий золь-гель методом з прекурсора – тетрабутилтитанату. Одержаний нанопорошок складається лише з фази анатазу і показує суттєве зміщення спектру поглинання з УФ у видиму область [10].

Авторами [11] отримані стабільні наночастинки TiO₂ шляхом гідролізу тетрабутилтитанату золь-гель методом у зворотніх міцелях і додецилбензолсульфонат натрію – з петролейним ефіром в якості розчинника. Наночастинки TiO₂ залишаються стійкими в зворотніх міцелях більш ніж 180 днів, а їх розміри складають 15-60 нм.

Нанопорошки TiO₂ зі структурою ядро-оболонка і порожнисті наночастинки TiO₂ із різним співвідношенням діаметр/довжина синтезовані золь-гель методом і осадженням шарами, використовуючи нанониткоподібні кристали целюлози як шаблону. У процесі росту покривного шару форма наночастинки не зберігала форму шаблону із строгим співвідношенням діаметр/довжина. Форма частинок суттєво залежала від товщини покриття. Показано, що кінцеву форму частинок і відношення діаметр/довжина частинки можна змінити шляхом підбору відповідного шаблону і товщини покриття при пошаровому і золь-гель синтезі [12].

В роботі [13] нанопорошок TiO₂ отримано шляхом гідролізу в кип'ячій воді розчину Ti(OBu)₄ в етанолі з додатком поверхнево-активної речовини (ПАР). Дослідження характеристик порошку показали, що ПАР відіграє важливу роль у процесі його одержання. Кристалічною фазою порошку при відсутності випалу є анатаз. Розміри частинок порошку, приготованого в кислому розчині, більші, ніж приготованого в лужному.

Для одержання мезопористих порошків TiO₂ з високою питомою поверхнею і високою

каталітичністю використовували модифікований золь-гель метод, використовуючи гідрохлорид лауриламін, алкоксид металу і ацетил ацетон [14]. Розмір кристалітів у отриманих порошків складав 5-15 нм, питома поверхня 44-80 м²/г. Порошки мали вузький розподіл пор за розмірами при середньому діаметрі пор 3-6 нм. Даний метод синтезу дозволяє одержувати наноструктуровані матеріали при м'яких умовах.

В свою чергу, темплатний золь-гель метод з нагріванням дозволив синтезувати продукт у вигляді наностержнів, які складаються із наночастинок TiO₂ рутилу і анатазу [15].

1.2. Нанопорошки TiO₂, отримані гідротермальним методом

У роботах [18-22] застосовувався гідротермальний метод синтезу порошків оксиду титану, який базується на обробці вихідних компонентів у гідротермальних умовах і включає селективне осадження. Це забезпечує більш широкі можливості контролю властивостей кінцевих продуктів [23].

Так вперше були отримані дисперговані правильні двійникові кристали рутилу за гідротермальної обробки ниткоподібних кристалів гексатитанату калію розчином 1 M HCl, що привело в результаті до зміни просторового розміщення структурних одиниць. Доведено, що початкова структура вихідних матеріалів значно впливає на процес зародкоутворення, ріст кристалів і їх морфологію в ході гідротермального процесу [18].

Нанотрубки на основі гідратованого TiO₂ є новим і перспективним матеріалом в плані функціональних можливостей, який залишається на сьогоднішній день мало вивченим. В роботі [19] подано умови формування арпанографічних наностержнів і нанопорошків гідратованого TiO₂ в термальних умовах. Властивості матеріалу суттєво змінюються із умовами його одержання. Підкреслюється, що

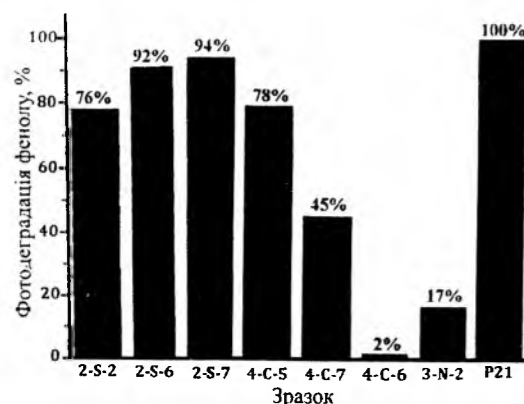


Рис. 1. Ступінь фотодеградації фенолу після 90 хв УФ опромінення з використанням зразків ТО, отриманих з різних сполук.

визначальним параметром в процесі синтезу нанотрубок TiO_2 є тривалість гідротермальної обробки.

Можна стверджувати, що гідротермальний синтез із поліетиленгліколем є порівняно недорогим і простим методом отримання мезопористого порошку TiO_2 із водного розчину [20]. Мезопористий порошок диоксиду титану із структурою анатазу був отриманий гідротермальним синтезом із недорогого водного розчину $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ і нетоксичного поліетиленгліколю як темплатного агента. Темплатний метод передбачає використання реакції заміщення між гідрофільною поверхнею гнучкої стержне- чи черв'якоподібної міцели і гідротермальним продуктом $\text{Ti}(\text{OH})_4$, в результаті якої утворюється неорганічний оксидний каркас. Мезопориста канална структура з діаметром пор від 3 до 18 нм була отримана завдяки додавання невеликої кількості поліетиленгліколю (200). Отриманий порошок показав хороший результат при фотокаталітичному розкладі газоподібного формальдегіду.

Автори роботи [21] мезопористий TiO_2 отримали темплатним методом, який дозволяє синтезувати оксид титану з високою питомою поверхнею із-за наявності пор заданого розміру і форми. Для синтезу оксиду титану використовують неіонну ПАР – триблок-сополімер P123, титановмісний прекурсор – ізопропілат титану, розчинник – дистильовану воду, підвищувач ефективності поліконденсації – NH_4F . За даними РФ-аналізу, всім зразкам властива кристалічна структура, яка складається із суміші анатазу і брукіту. Отримані зразки піддавали ультразвуковій обробці, внаслідок якої частинки кристалічної фази набували менших розмірів. Питомою поверхнею одержаного порошку складала 210-320 m^2/g . Підтверджено, що найбільшу фотокаталітичну здатність проявляють зразки з максимальною питомою поверхнею.

Придатні для фотокаталізу TiO_2 нанопорошки з високою кристалічністю і великою питомою площею поверхні були синтезовані гідротермальним методом у присутності цетилдиметилбромідів і подальшою обробкою аміаком. Одержані нанокристаліти були

досить стійкі до термічного спікання. Збільшення температури випалу до 900 °С показало підвищення вмісту кристалів анатазу без будь-якої фази рутилу. Питомою поверхнею зразків складає 196 і 125 m^2/g , при випалі за температури 700 і 800 °С відповідно. Фотокаталітична здатність одержаного продукту була явно вище, ніж у комерційного Degussa P25 при фотодеградації метиленового синього і фенолу у воді при опроміненні ультрафіолетовим світлом. Зразок випалений при 800 °С показав найвищу фотокаталітичну активність [22].

Таким чином, аналізуючи результати різних груп дослідників, можна зробити висновок, що структурні властивості порошку ТО в меншій мірі залежать від методу синтезу: розмір, форма частинок, вид кристалічної фази, величина площі питомої поверхні зразків в основному залежить від типу вихідних реагентів, технологічних умов процесу одержання, режимів сушіння і випалу.

Як вже було зазначено, діоксид титану окрім своєї хімічної і біологічної стабільності набуває щораз більшої популярності як перспективний фотокаталізатор. Однак ефективне його практичне використання вимагає подальшого покращення його фотокаталітичної активності. Пріоритетним завданням у даному напрямку є розширення області поглинання TiO_2 у видимій ділянці спектру та підвищення питомої поверхні наночастинок.

II. Нанопорошки титану (IV) оксиду для фотокаталізу, доповані неметалами

Висока фотокаталітична активність у видимому діапазоні спектру безперечно дасть можливість використати, як ініціатори, джерела сонячної та альтернативної енергії у подібних реакціях розкладу. З цією метою активно ведуться дослідження можливості модифікації наночастинок шляхом доування диоксиду титану перехідними і благородними металами, а також неметалами.

Досить цікавими, на наш погляд, є результати низки наступних робіт [24-38], автори яких займалися розробкою технологічних умов одержання нанодисперсних порошків TiO_2 для фотокаталізу, допованих неметалами.

2.1. Нанопорошок TiO_2 , допований вуглецем

Ефективний мезопористий нанокристалічний фотокаталізатор – С-допований TiO_2 , був синтезований шляхом прямого регулювання карбонізації із використанням титану тетрахлориду і діетаноламіну як прекурсорів. Результати рентгенодіагностичної фотоелектронної спектроскопії показали, що атоми кисню у гратці TiO_2 були замінені атомами вуглецю і сформували С-Ті-ОС структури [24]. В результаті область оптичного поглинання отриманих зразків порошків була зміщена у видиму область спектру.

2.2. Нанопорошок TiO_2 , допований бором

Автори робіт [25,26,27] одержували і досліджували діоксид титану, допований бором. На відміну від азоту, вуглецю і катіону сірки, атом бору заміщує атом кисню у просторовій структурі TiO_2 . Вихідними матеріалами для одержання В- TiO_2 служили ізопропоксид титану та борна кислота [27]. Процес отримання продукту здійснюється методом вакуумного розпилювання розчину у спеціальному реакторі. Атоми бору вбудовуються у гратку оксиду титану, утворюють нові хімічні зв'язки, в результаті чого В- TiO_2 значно поглинає видиме світло, захоплюючи червону область спектру, порівняно із чистим TiO_2 (рис. 2).

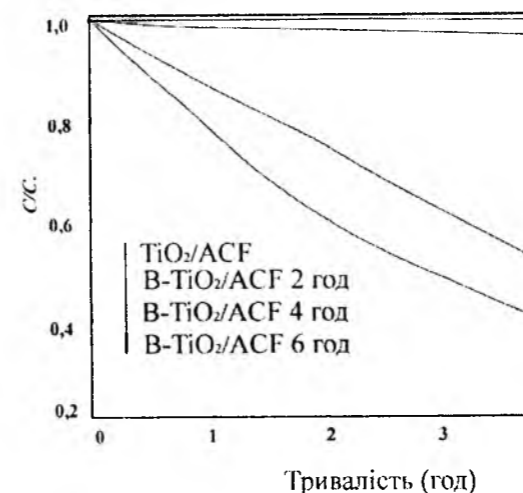


Рис. 2. Оцінка фотокаталітичної здатності зразків чистого TiO_2 і В- TiO_2 [27] (ACF – активоване вуглецеве волокно).

2.3. Нанопорошок TiO_2 , допований азотом

Крім вище приведених варіантів доування, значну увагу привертають роботи, присвячені одержанню нанопорошку TiO_2 , допованого азотом [28-31].

Мультитипні наночастинки ТО, допованого азотом були приготовані в результаті стимулювання розпаду суміші гідроксиду титану та карбаміду за обробки при температурі 400 °С протягом 2 год. Отримані дані свідчать про те, що такі порошки проявляють сильну здатність до поглинання видимого світла в результаті різномісних зв'язків азоту у N-допованому TiO_2 (N-Ti-O та Ti-O-N). Фотокаталітична здатність оцінювалася фотодеградацією газоподібного толуолу при опроміненні видимим світлом. Дія зразку порошку, приготованого із рідинного гідроксиду титану і сечовини (очевидна реакція із константою швидкості $K = 0.045^{-1}$) була значно вища, ніж в інших зразках, включаючи P25 ($K = 0.0013^{-1}$). Високу активність можна пояснити синергетичним ефектом від поглинання видимого світла, значним ступенем кристалізації, великою поверхнею та значною кількістю гідроксильних груп [28].

Дві серії зразків TiO_2 , допованих азотом, з різним співвідношенням фаз анатазу і рутилу були

приготовані подрібненням суміші TiO_2 (P25) і $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ на повітрі та в газоподібній атмосфері NH_3 відповідно. У порівнянні з повітрям, NH_3 атмосфера відіграє важливу роль у затримці перетворення кристалів анатазу у рутил у механохімічній реакції між TiO_2 і $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$. На відміну від теоретичних прогнозів про TiO_2 , виявлено, що N- TiO_2 з підвищеним вмістом рутилу демонструє високу фотокаталітичну здатність під час розкладу забруднювача Родаміна Б під дією УФ- та видимого світла ($\lambda > 420$ нм). Разом з тим кількість води і гідроксильних груп, адсорбованих поверхнею N- TiO_2 , мало корелює з їх кристалічними фазами та фотокаталітичною здатністю. Більш розвинена поверхня разом із зниженим максимумом валентної зони рутилу через доування TiO_2 азотом вважаються ключовими чинниками, що спричинили більш високу фотоактивність N- TiO_2 із підвищеним вмістом рутилу [29].

Авторами [30] були отримані зразки N-допованого TiO_2 , використовуючи прекурсор TiCl_4 або TiOSO_4 . Їх фотокаталітична дія була перевірена за допомогою фотодеградації 4-нітрофенолу під дією УФ і видимого світла. Зміщення поглинання у область із меншою енергією і більше поглинання у видимому діапазоні світла спостерігалися в зразках, отриманих із TiCl_4 . Дві області поглинання були помічені в зразках, отриманих з TiOSO_4 , та їх випалі при 400 °С: основний край TiO_2 , і другий, ще пов'язаний з присутністю локальних розривів у смугах, що викликають активність у видимому світлі.

Нанорозмірний азот-легований TiO_2 був приготований золь-гель методом з тетрабутоксититану (ТБТ) та етилдiamiну (ЕДА) як прекурсорів, етанолу як розчинника і крижаної оцтової кислоти як інгібітора. Отримані результати свідчили про те, що кристалічна фаза отриманого N- TiO_2 є анатаз, а край поглинання виразно зміщений в червону область спектру. Співвідношення ЕДА / ТБТ та температура випалу мають однозначний вплив на спектральні залежності поглинання отриманих зразків. Коли відношення ЕДА / ТБТ складає 1: 10, а температура випалу – 600 °С, коефіцієнт поглинання

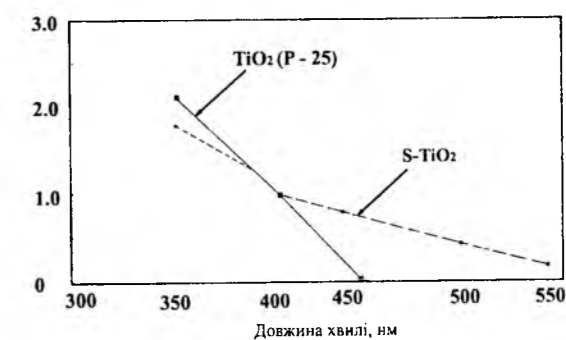


Рис. 3. Оцінка фотокаталітичної активності S- TiO_2 під дією видимого світла [35].

у видимій частині спектру підготовлених зразків є найбільшим [31].

Отже, всі зразки оксиду титану, допованого азотом, що отримували різними способами, характеризуються високою фотокаталітичною здатністю під дією видимого світла, яка є значно більшою порівняно з чистим TiO_2 .

2.4. Нанопорошок TiO_2 , допований сіркою, для фотокаталізу

Спостерігається більша активність дослідників, які працюють у напрямку підвищення фотокаталітичності у видимому діапазоні спектру TiO_2 за рахунок його допування сіркою [32-38]. Це пов'язано, як буде зазначено нижче, із доступністю сірковмісної сировини, і з високою результуючою фотокаталітичною здатністю готового продукту.

Так авторам [32] вдалось отримати діоксид титану, легований сіркою, який проявляє також сильний антибактеріальний ефект під дією видимого світла. Новий фотокаталізатор здатен ефективно пригнічувати бактерії *Micrococcus lylae* і основні грам-позитивні бактерії. Результати диференціально-термічного аналізу (ДТА) підтверджують утворення під час опромінення видимим світлом в структурі сполуки гідроксильних радикалів, які є чинником утворення значної бактерицидної активності

Заслуговує також на увагу робота [33], в якій S-TiO_2 виступає частиною фотоелектрода S-допований TiO_2/Ti . Результати досліджень показали, що S^{4+} та S^{6+} , були розосереджені на поверхні наночастинок TiO_2 . Допування сіркою у відповідній кількості дозволяє використати фотоелектроди $\text{S-TiO}_2/\text{Ti}$ у видимому діапазоні спектру. Проведені тести показали, що оптимальними умовами для виготовлення фотоелектродів $\text{S-TiO}_2/\text{Ti}$ є такі: концентрація Na_2SO_3 – 750 мг/л; напруга 160 В; джерело опромінення - ксенонова лампа.

Унікальним, у технологічному відношенні, є TiO_2

модифікований сіркою, що отриманий шляхом обробки прекурсорів (ксерогелів) TiO_2 в надкритичних умовах у рідині CS_2 /етанол. Проведені аналізи показали, що сірка входить у ґратку TiO_2 з утворенням S-Ti-O зв'язків. У ході рідкофазного фотокаталітичного розкладу метиленового синього (МБ) при опроміненні видимим світлом ($\lambda > 420$ нм), одержаний S-допований TiO_2 проявляє набагато більшу здатність до фотокаталізу, ніж нелегований TiO_2 , отриманий при надкритичних умовах і спрямованому випалі, і, навіть, ніж N-допований TiO_2 , теж отриманий за надкритичних умов. Сприятливий ефект на фотокаталітичну здатність крім надкритичних умов і S-модифікації здійснює високоефективна поверхня. Вона являє собою пористі канали у добре закристалізованій фазі анатазу. Окрім того зразки відрізняються відмінною термостабільністю і сильним поглинанням видимого світла при високій квантовій ефективності. Максимальна активність була отримана при молярному співвідношенні S / Ti 1,8 %, що майже в 8 разів є вищою, ніж у комерційно доступному P25 [34].

Найбільш вичерпними з наукової точки зору в області допування сіркою оксиду титану є публікації авторів [35-38].

У роботі [35] синтезовано порошок TiO_2 , допований сіркою (S^{4+}), який володіє фотокаталітичною активністю під дією видимого світла (рис. 3). Для синтезу такого порошку використовували титан ізопропоксид, тіосечовину і етанол. Тіосечовину і титанізопропоксид розчиняли в етиловому спирті. Отриманий розчин піддавали випарюванню, сушінню та випалу, в результаті чого одержано жовтий дрібнодисперсний порошок.

Встановлено, що із збільшенням температури від 400 до 700 °C і тривалості випалу від 3 до 10 год питома поверхня одержаного порошку зменшується від 88 до 7,5 м²/г, а вміст анатазу у структурі зменшується від 100 до 0 %.

Структурне розташування атомів сірки, які увійшли у ґратку оксиду титану досліджені з допомогою РФА, який показав, що атоми S^{2-} присутні у невипалених зразках; суміш атомів S^{4+} і S^{6+} розташовані у структурній ґратці порошку S-TiO_2 , випаленого за температури вище 400 °C; лише атоми S^{4+} присутні у порошок після промивання його деіонізованою водою і HCl.

У роботі також оцінена фотокаталітична активність S-TiO_2 під дією видимого світла з довжиною хвиль більш ніж 500 нм при окисненні метилену блакитного, розпаді 2-пропанолу та адамантину (рис. 4). Як видно з наведених діаграм, S-TiO_2 , який випалений за 400 °C протягом 3 год, показує найбільшу фотокаталітичну активність.

Отже, авторами успішно отримано порошок S-TiO_2 , в кристалічній сітці якого чотиривалентні атоми сірки заміщують атоми титану, а відносно висока фотокаталітична активність під дією світла із довжиною хвиль більш ніж 500 нм є передумовою ширшого застосування.

У роботі [36] використано гідротермальний метод синтезу фотокаталізатора – допованого сіркою TiO_2 структури анатазу, На відміну від попередніх, у даній роботі титановмісним прекурсором для синтезу S-TiO_2 служив бутил титанат, а сірковмісним – тролоамін.

Нанопорошок S-TiO_2 , який також відрізняється високою фотокаталітичною здатністю під дією видимого світла, одержано в роботі [37]. Титановмісним прекурсором служив TiCl_4 , сірковмісним – тіосечовина, ПАР - поліетиленгліколь (6000). Порошок S-TiO_2 отримували випалюванням висушених зразків за температури 550 °C протягом 0,5 год.

Основною кристалічною фазою в одержаному порошок є анатаз. За даними РФА піки TiS_2 присутні у зразках, які витримані 6 год в автоклаві за температури 180 °C, а вже у випалених зразках такі піки зникають. Середній розмір кристалів S-TiO_2 становить 9,8 нм.

Доведено, що порошок TiO_2 має набагато гірше поглинання (лише до 350 нм) порівняно з отриманим S-TiO_2 (до 650 нм).

Автори [38] досліджували фотокаталітичну здатність одержаного S-допованого і N-допованого TiO_2 підчас розкладу води на кисень і водень під дією видимого світла, використовуючи етанол і іони заліза Fe^{3+} як донори і акцептори електронів. S- і N-допований порошок TiO_2 із структурою анатазу чи рутилу був приготований наступним чином. Тіосечовина (для допування сіркою) чи сечовина (для допування азотом) змішувалась у агатовій ступці із будь-яким видом порошку TiO_2 , який має структуру анатазу чи рутилу. Змішаний порошок поміщався у корундовий тигель і випалювався за температури 400-600 °C протягом 3 год. Після випалу порошок промивався дистильованою водою. Одержаний порошок був жовтого кольору. Встановлено, що порошок, випалений за температури вище 600 °C, не поглинає видиме світло. У роботі проведений аналіз залежності питомої поверхні порошоків, отриманих

різними дослідниками, від температури, при якій він випалений: питома поверхня S- і N-допованого порошку TiO_2 , який має структуру анатазу, випаленого за температури 400 °C, складає 120 м²/г і 90 м²/г; питома поверхня S-допованого порошку TiO_2 із структурою рутилу, випаленого за температури 500 °C, складає 52,5 м²/г, 32,2 м²/г і 5,4 м²/г; питома поверхня N-допованого порошку TiO_2 , який має структуру рутилу, випаленого за температури 600 °C, складає 26,3 м²/г і 4,9 м²/г. Як видно, питома поверхня порошоків зменшується із підвищенням температури випалу. Розклад води, що здійснений за участі S-допованого і N-допованого TiO_2 , показав, що більшу фотокаталітичну здатність має порошок із структурою анатазу.

Отже, у роботах [35] і [37] одержані порошки S-TiO_2 , які відрізняються достатньо високими експлуатаційними характеристиками: високим значенням площі питомої поверхні, мінімальним розміром кристалів, переважаючою кристалічною фазою зразків є анатаз. А головне, готові продукти показують високі результати при фотокаталітичному розкладі окремих шкідливих сполук. Якщо ж порівнювати технології синтезу у розглянутих роботах, то вони є принципово різні і в плані вихідних компонентів, і в плані режимів самого процесу отримання. Але, як свідчать результати РФА, у порошок S-TiO_2 , одержаного дослідниками [37], присутня сполука TiS_2 . Разом з тим встановлено, що порошок TiO_2 , допований катіонами сірки, поглинає видиме світло набагато більше ніж порошок TiO_2 , допований азотом, вуглецем і аніонами сірки [35]. Крім того, технологія одержання S-TiO_2 , запропонована у роботі [35], є простішою і доступнішою.

Висновки

Вибір технології одержання продукту, в даному випадку нанопорошку фотокаталізатора TiO_2 , слід пов'язати не тільки з його кінцевими властивостями, але і з енергоздатністю процесу отримання. Встановлено, що найбільш придатною для синтезу TiO_2 є золь-гель технологія, що підтверджують роботи багатьох авторів, в яких одержані наночастинки високої чистоти при відносно низьких температурах з однорідним гранулометричним складом та великою питомою поверхнею.

Крім того, вагомим моментом є те, що структура вихідних матеріалів значно впливає на процес зародкоутворення, ріст кристалів, і в кінцевому результаті на властивості TiO_2 і його фотокаталітичну здатність в тому числі. Зокрема з-поміж вихідних сполук TiOSO_4 , $\text{H}_2[\text{TiO}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$, $\text{TiO}(\text{NO}_3)_2$, на основі першої отримано нанопорошок з найкращими фотокаталітичними властивостями.

Підтверджено те, що найвищу фотокаталітичну здатність проявляє TiO_2 , у структурі якого переважаючою кристалічною фазою є анатаз. Навіть незначний вміст рутилу (5 мас. %) спричиняє різкий спад фотокаталітичної здатності.

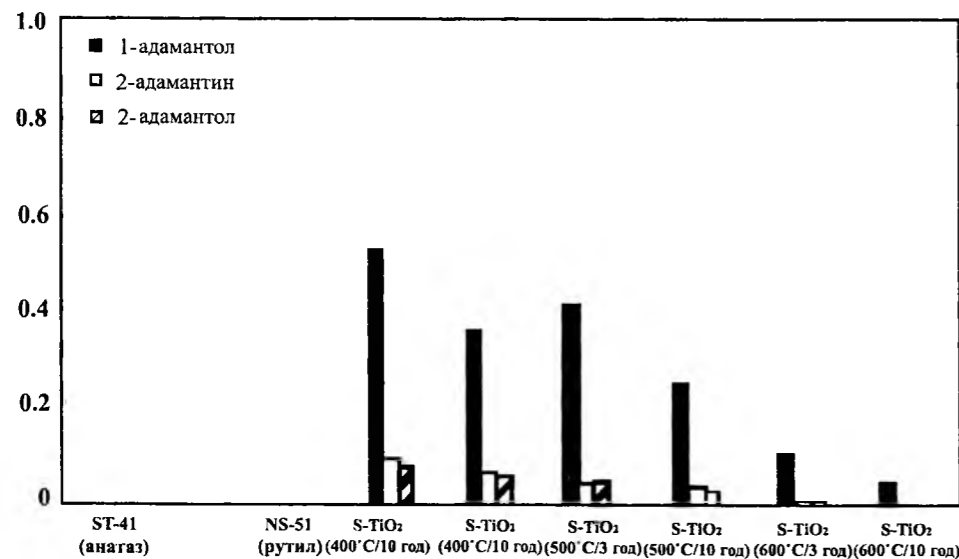


Рис. 4. Оцінка фотокаталітичної активності S-TiO_2 при окисненні адамантину.

Прослідковується тенденція, що із збільшенням температури і тривалості випалу зразків, зменшується їх питома поверхня і вміст анатазу (навіть до 0 мас. %), тому процес випалу найкраще вести за мінімально можливих температур і мінімальною тривалістю.

Перспективним рішенням є використання УЗ обробки для досягнення заданих розмірів кристалічної фази.

Проте вище перерахованих аспектів недостатньо для того, щоб заставити «працювати» ТО у видимій області спектру. Перевіреною методом є допування ТО хімічними елементами. Є підстави твердити, що найкращим допуючим агентом служить сірка. ТО, допований сіркою простий у одержанні і проявляє

високу результуючу фотокаталітичну здатність. Важливим при синтезі S-TiO₂ є те, щоб іони, які увійшли у ґратку ТО були S⁴⁺, а не S⁶⁺ і S²⁻, оскільки перші в найбільшій мірі сприяють підвищенню фотокаталітичної здатності. Щоб у кінцевому продукті залишались лише іони S⁴⁺ необхідно випалений порошок промити HCl і деіонізованою водою.

Таким чином, нескладні хімічні методи синтезу вискоєфективних у видимому діапазоні спектру фотокатализаторів на основі нанодисперсного TiO₂ є перспективним і потребує подальшого вдосконалення і впровадження.

- [1] Ю.В. Коленько. Синтез нанокристаллических материалов на основе диоксида титана с использованием гидротермальных и сверхкритических растворов // *автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук: спец. 02.00.01 „Неорганічна хімія“*, Москва, 26с (2004).
- [2] Tae Young Kim [and alls]. A study of photocatalysis of TiO₂ coated onto chitosan beads and activated carbon // *Chem. Intermed*, 4-6 (31), pp.343-358(2005).
- [3] D. M. Blake. *Bibliography of work on the photocatalytic removal of hazardous compound from water and air*. National Renewable Energy Laboratory, Golden, CO (United States). 76 p. (1994).
- [4] M. M. Halmann, *Photodegradation of Water Pollutants*. CRC Press, Florida, USA, pp. 213-217 (1996).
- [5] D. F. Ollis and H. El-Akabi (Eds), *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*. Elsevier, Amsterdam (1993).
- [6] H. N. Pham, T. McDowell and E. Wilkins. *Toxic Hazard*. J. Environ. Sci, Eng. Health **A30** p. 627. (1995).
- [7] R. W. Wills, J. T. Gray, P. J. Fedorka-Cray, K. J. Yoon, S. Ladely and J. J. Zimmerman, J. Synergism between porcine reproductive and respiratory syndrome virus (PRRSV) and salmonella choleraesuis in swine // *Vet. Med. Sci*. **71**, pp. 177-192 (2000).
- [8] R. Cai, Y. Kubota, T. Shuin, H. Sakai, K. Hashimoto and A. Fujishima. Induction of Cytotoxicity by Photoexcited TiO₂ Particles // *Cancer Research*, **52**, pp. 2346-2348 (1992).
- [9] Y. Kubota, T. Shuin, C. Kawasaki, M. Hosaka, H. Kitamura, R. Cai, H. Sakai, K. Photokilling of T-24 Human Bladder Cancer Cells with Titanium Dioxide // *Br. J. Cancer*, **70**, pp. 1107-1111 (1994).
- [10] Mao Liqun, Li Qinglin, Dang Hongxin, Zhang Zhijun. Synthesis of nanocrystalline TiO₂ with high photoactivity and large specific surface area by sol-gel method // *Mater. Res. Bull.*, **40** (2), pp. 201-208 (2005).
- [11] Wan Tao, Wang Yuechuan. Получение наночастиц оксида титана «золь-гель» - медотом в обратных мицеллах // *Technol*, **34**(5), pp. 464-469 (2005).
- [12] Nelson Kimberly, Deng Yulin. The shape dependence of core-shell and hollow titania nanoparticles on coating thickness during layer-by-layer and sol-gel synthesis // *Nanotechnology*, **13** (17), pp. 3219-3225 (2006).
- [13] Xing Guang-jian, Yao Wang, Chen Guang-hua, Li Ying, Yan Hong. Получение нанопорошка TiO₂ путем гидролиза титаната в присутствии поверхстно-активного вещества // *J. Beijing Univ. Technol*, **30** (3), pp. 354-358 (2004).
- [14] Pavasupree Sorapong, Suzuki Yoshikazu, Pivsa-Art Sommai, Yoshirfwa Susumu Preparation and characterization of mesoporous MO₂ (M = Ti, Ce, Zr and Hf) nanopowders by modified sol-gel method // *Ceram. Int.*, **31** (7), pp. 959-963 (2005).
- [15] L. Miao, S. Tanemura, S. Toh, M. Tanemura. Heating-sol – gel template process for the growth of TiO₂ nanorods with rutile and anatase structure // *Appl. Surf. Sci.*, **238** (1-4), pp. 175-179 (2004).
- [16] S. Sakka, T. Yokko. Ceramic prodotti da metallor-ganici // *Ceramurgia*, **21** (1), pp. 24-31 (1991).
- [17] C. W. Turner. Sol-gel process – principles and applications // *Amer.ceram. Soc. Bull.*, **70** (9), pp. 1287-1490 (1991).
- [18] He Ming, Lu Lei, Lu Xiaohua, Feng Xin. Large-scale hydrothermal sybthesis of twinned rutile titania // *J. Amer. Ceram. Soc.*, **90** (1), pp. 319-321 (2007).
- [19] Каталитические и сенсорные свойства нанотрубок диоксида титана / А.В. Григорьева, Е.А. Гудилин, Л.Е. Дерлюкова, Т.А. Ануфриева, С.М. Бадалян, М.Н. Румянцева, Ю.Д. Третьяков: Всеукраинская конференция молодых ученых «Современное материаловедение: материалы и технологии», Киев, Ноябрь 2008. – 4с.

- [20] Tan Ruiqin, He Yu, Zhu Yongfa, Xu Boqing, Lili Cao. Hydrothermal preparation of mesoporous TiO₂ from Ti(SO₄)₂ with poly(ethylen glycol) as template // *Journal of Materials science*, **38**, pp. 3973-3978 (2003).
- [21] М.В. Харламова, И.В. Колесник, А.С. Шаповров [и др.] Модификация структуры мезопористого оксида титана путем экстракции темплата растворителем // *Межд. науч. Журнал «Альтернативная энергетика и экология»*, **57** (1), С. 43-48 (2008).
- [22] Tian G, Fu H, Jing L, Tian C. Synthesis and photocatalytic activity of stable nanocrystalline TiO(2) with high crystallinity and large surface area // *J Hazard Mater*, **161**(2-3), pp. 1122-1130, (2008).
- [23] A. J. Monhemius, B. C. M. Steele. Powders by Hydrothermal Synthesis // *Novel. Ceram. Fabr. Process and Appl. Met: Basic Sci. Inst. Ceram., Cambridge*, **9-11**, pp. 35.
- [24] Yu Huang, Wingkei Ho, Shuncheng Lee, Lizhi Zhang, Guisheng Li, Jimmy C Yu Langmuir. Effect of carbon doping on the mesoporous structure of nanocrystalline titanium dioxide and its solar-light-driven photocatalytic degradation of NOx // *The ACS journal of surfaces and colloids*, **24** (7), pp. 3510-3516 (2008).
- [25] S.C.Moon, H. Mametsuka, S. Tabata, E. Suzuli. Photocatalytic production of hydrogen from water using TiO₂ and B/TiO₂ // *Catalysis Today*, **58** (2-3), pp.125-132(2000).
- [26] W.Zhao, W.H. Ma, C.C. Chen, J.C. Zhao, Z.G Shuai. Efficient degradation of toxic organic pollutants with Ni₂O₃/TiO₂-xBx under visible irradiation // *Journal of American Chemical Society*, **12**(15), pp. 4782-4783 (2004).
- [27] Xing-wang Zhang, Le-cheng Lei. Development of supported boron-doping TiO₂ catalysts by chemical vapor deposition // *Journal of Zhejiang University*, **1** (9), pp. 109-112 (2008).
- [28] Fan Donga, Weirong Zhaoa, Zhongbiao Wu and Sen Guoa. Band structure and visible light photocatalytic activity of multi-type nitrogen doped TiO(2) nanoparticles prepared by thermal decomposition // *J.Hazard Mater*, **162**(2-3), pp. 763-770 (2009).
- [29] R Jin, Z Wu, Y Liu, B Jiang, H Wang. The role of crystal phase in determining photocatalytic activity of nitrogen doped TiO₂ // *J Colloid Interface Sci*, **329** (2), C. 331-338 (2009).
- [30] M Sathish, RP Viswanath, CS Gopinath. Preparation of N-doped TiO(2): characterization and photocatalytic performance under UV and visible light // *Phys Chem Chem Phys*, **11**(20), pp. 4084-4093 (2009).
- [31] Pu Guang, Yu Xue, Guang Pu, Xi Fen. Preparation of N-doped nanosize TiO₂ and spectral analysis // *English Abstract, Journal Article*, **28**(2), pp. 370-373 (2008).
- [32] C Yu Jimmy, Ho Wingkei, Yu Jiaguo, Yip Hoyin, Po Keung Wong, Jincai Zhao Efficient visible-light-induced photocatalytic disinfection on sulfur-doped nanocrystalline titania // *Environmental science & technology*, **39**(4), pp.1175-1179 (2005).
- [33] F Wei, L Ni, P Cui. Preparation and characterization of sulfur-doped TiO(2)/Ti photoelectrodes and their photoelectrocatalytic performance // *J Hazard Mater*, **156** (1-3), pp. 135-140 (2008).
- [34] G Liu, X Wang, Z Chen, HM Cheng, GQ Lu. Supercritical preparation of a highly active S-doped TiO₂ photocatalyst for methylene blue mineralization // *Environ Sci Technol*, **41** (12), pp. 4410-4414 (2007).
- [35] Teruhisa Ohno, Miyako Akiyoshi, Tsutomu Umebayashi, Keisuke Asai [and others]. Preparation of S-doped TiO₂ photocatalysts and their photocatalytic activities under visible light // *Applied Catalysis*, **265**, C. 115-121 (2004).
- [36] Pat. 101053839 Republic of Chine, EC: IPC: B01J27/04; B01J27/04. Sulfur doped titanium dioxide photocatalyst with anatase structure water-heating preparation method / Wang Zhiyu Zhao; inventor. - №200710068653; appl. 2007.05.18; publ. 17.10.2007.
- [37] Yu Jiaoxian, Liu Suwen, Xiu Zhiliang, Yu Weina, Feng Guangjian. Synthesis of sulfur-doped TiO₂ by solvothermal method and visible-light photocatalytic activity // *Journal of Alloys and Compounds*, **471** (1-2), 23-25 (2008).
- [38] Kazumoto Nishijima, Takaaki Kamai, Naoya Murakami, Toshiki Tsubota, Teruhisa Ohno. Photocatalytic Hydrogen or Oxygen Evolution from Water over S- or N-Doped TiO₂ under Visible light // *International Journal of Photoenergy*, **3**(14), C. 517-524 (2008).

A.Y. Barilyak¹, K.S. Besaga², Y.V. Bobitckiy², Y.I. Vakhula²

Nanophotocatalysts on the Basis of TiO₂: Synthesis and Properties

¹ Lviv national medical university named after Danylo Galytskyy,

² Nacional University of «Lviv polytechnic», Bandery Str., 12, Lviv, e-mail: tusia@e-mail.ua

The review of literary information which touch, varieties, methods of synthesis, physical and chemical properties and photocatalytic ability of TiO₂ photocatalysts is conducted. The known possible methods of doping of TiO₂ by non-metals are analysed with the purpose of increase of him photocatalytic ability in the visible range of spectrum.

Key words: titanium (IV) oxide; S-doped titanium (IV) oxide; photocatalysts.

В.І. Бойчук, І.В. Білінський, Р.Я. Лешко

Властивості багатоелектронних сферичних квантових точок

Дрогобицький державний педагогічний університет імені Івана Франка,
Інститут фізики, математики та інформатики, кафедра теоретичної фізики,
вул. Стрийська 3, м. Дрогобич, 82100, Львівська обл., E-Mail: leshkoroman@mail.ru

Для сферичної наногетероструктури β -HgS/CdS у наближенні ефективної маси встановлено кількість зв'язаних станів, які можуть бути заповнені у квантовій точці. На основі цих результатів та варіаційного методу Томаса-Фермі обчислено розподіл концентрації електронів, а також одержано енергію, що припадає на один електрон. Маючи відомий розподіл густини заряду у наногетеросистемі, визначено потенціал системи електронів, а також обчислено енергію електрона, що знаходиться у КТ і в електричному полі, що створене рештою електронів.

Ключові слова: квантова точка, кількість станів, концентрація електронів, потенціал

Стаття постуила до редакції 14.06.2008; прийнята до друку 15.06.2009.

Вступ

Для передбачення нових якостей приладів, що побудовані на основі квантових точок (КТ), необхідний детальний аналіз енергетичних спектрів частинок у них. Варіювання розмірів та форми і легування – це два з багатьох можливих способів зміни властивостей КТ.

У різних фундаментальних та прикладних роботах для опису властивостей КТ використовується континуальна модель КТ, на основі якої можна одержати добре узгодження між теоретичними та експериментальними даними. У межах цієї моделі проведено перші теоретичні дослідження домішкових станів у КТ [1-4]. Отримано розв'язки рівняння Шредінгера для водневоподібної домішки.

Теоретичні та експериментальні дослідження показали [5-9], що у КТ можуть знаходитися декілька заряджених частинок. Зважаючи на це, було визначено залежність основних енергетичних рівнів донорів D^0 та D у сферичній КТ від радіуса та від різних обмежуючих потенціалів (прямокутний, параболічний, трикутний) [7].

Для розв'язання задач про багаточастинкову взаємодію у КТ поряд з різними наближеними методами, в основі яких лежать методи квантової механіки, використовуються, особливо для великого числа частинок, і статистичні методи, основи яких закладені роботами Томаса і Фермі.

Обчислення властивостей квантових точок вимагає самоузгодженого розв'язку рівняння Шредінгера і Пуассона для електронного газу.

Автори [10-11] одержали аналітичні розв'язки для рівняння Томаса-Фермі (Т-Ф) для двовимірної параболічної КТ, де електрони взаємодіють за допомогою логарифмічного потенціалу у присутності і відсутності магнітного поля. А в роботі [12] застосовано двовимірне наближення Томаса-Фермі для задачі про параболічну квантову точку, що складається з N електронів і домішки у центрі. У зв'язку з тим, що, згідно 2D-теорії Томаса-Фермі, квадрат імпульсу Фермі пропорційний концентрації електронів ($p_f^2 = 2\pi n$), то рівняння Томаса-Фермі розв'язується в аналітичному вигляді, на відміну від тривимірного (3D) випадку. У цій роботі вивчено зміну електронної густини, хімічного потенціалу, що викликані домішкою. Встановлено, що наявність домішки вносить значні зміни у названі характеристики, а особливо для малого числа електронів та сильного обмеження.

Реалістичною моделлю наногетероструктури є 3D КТ, яка знаходиться у матриці. Зважаючи на це, у запропонованій роботі на основі одночастинкового наближення визначено максимально можливу кількість станів у сферичній КТ як функцію її радіуса. Використовуючи ці результати, за допомогою варіаційного методу Томаса-Фермі визначено розподіл концентрації електронів та енергію, що припадає на один електрон, у залежності від розмірів КТ та кількості електронів. Тоді вже за відомим розподілом електронів одержано точний розв'язок рівняння Пуассона і визначено енергію взаємодії одного електрона із заданим розподілом зарядів. За допомогою варіаційного методу визначено енергію основного стану електрона, що

Таблиця

Залежність кількості станів у КТ від її радіуса

Діапазон радіусів (a , Å)	[7; 22]	[23; 34]	[35; 46]	[47; 56]	57
Кількість станів (N)	2	8	18	34	58

знаходиться у КТ і в електричному полі системи зарядів. Конкретні розрахунки проведено для наногетеросистеми β -HgS/CdS.

I. Постановка задачі та її розв'язок

I.1. Одноелектронна задача

Розглядається квантова точка кристалу радіуса a . Діелектрична проникність КТ дорівнює ϵ_1 , ефективна маса електрона в ній m_1^* . Вона поміщена у матрицю з діелектричною проникністю ϵ_2 , ефективна маса електрона у якій m_2^* . Для зручності в обчисленнях використано атомну систему одиниць ($e = m_e = \hbar = 1$).

Щоб провести розрахунок властивостей багатоелектронної КТ, необхідно визначити кількість одночастинкових станів у системі. Тому спочатку розглядається проста сферична КТ з одним електроном. Гамільтоніан такої системи запишеться так:

$$\mathbf{H}_0 = -\frac{1}{2} \nabla \frac{1}{m^*(r)} \nabla + U(r), \quad (1)$$

$$m^*(r) = \begin{cases} m_1^*, & r < a, \\ m_2^*, & r \geq a \end{cases} \quad (2)$$

– ефективна маса електрона у відповідному кристалі. Потенціальна енергія, що зумовлена розривом зон (потенціал обмеження), у квантовій точці представляється формулою:

$$U(r) = \begin{cases} -U_0, & r < a, \\ 0, & r \geq a, \end{cases} \quad U_0 > 0. \quad (3)$$

Врахування сферичної симетрії задачі дозволяє розв'язати рівняння Шредінгера з гамільтоніаном (1) у сферичних координатах. Розв'язок запишеться наступним чином:

$$\psi(r, \theta, \varphi) = Y_l^m(\theta, \varphi) \begin{cases} A \cdot j_l(kr), & r < a, \\ B \cdot h_l^{(1)}(i\chi r) & r \geq a, \end{cases} \quad (4)$$

де $Y_l^m(\theta, \varphi)$ – сферичні функції, $j_l(x)$ – сферична функція Бесселя 1-го роду, $h_l^{(1)}(x)$ – сферична функція Ханкеля першого роду, $k^2 = 2m_1^*(E^0 + U_0)$, $\chi^2 = -2m_2^*E^0$.

Сталі A, B та енергія частинки E^0 знаходяться з граничних умов і умови нормування:

$$A j_l(kr)|_{r=a} = B h_l^{(1)}(i\chi r)|_{r=a},$$

$$\frac{A}{m_1^*} \frac{d}{dr} j_l(kr) \Big|_{r=a} = \frac{B}{m_2^*} \frac{d}{dr} h_l^{(1)}(i\chi r) \Big|_{r=a}, \quad (5)$$

$$\int d\vec{r} |\psi(r, \theta, \varphi)|^2 = 1.$$

Отже, з рівнянь (5) можна знайти кількість дискретних енергетичних рівнів, які існують при заданому радіусі КТ. Розв'язки при сталому l пронумеровано числами n , тому маємо $E^0 \equiv E_{l,n}^0$. Також враховано, що магнітне квантове число $m = -l, \dots, l$, а спін електрона $s = \pm 1/2$. Таким чином було визначено кількість зв'язаних станів, які можуть бути заповнені електронами з квантовими числами $\{l, n, m, s\}$. Результати подано у таблиці.

I.2. Метод Томаса-Фермі

Далі зроблено наближення, яке використовується у варіаційному методі Томаса-Фермі. Вибрано варіаційну функцію, що описує розподіл концентрації Z частинок ($Z \leq N$) у наногетероструктурі. Нехай

$$n(r, \alpha) = A \begin{cases} e^{-\alpha r} & r < a \\ e^{-\beta r^2} & r \geq a \end{cases}, \quad (6)$$

де параметр β можна знайти з умови неперервності функції концентрації на межі КТ: $\beta = \alpha/a$. Сталу величину A можна знайти з умови нормування на повне число розглядуваних електронів:

$$Z = \int d\vec{r} n(r, \alpha). \quad (7)$$

Якщо $n(r)$ – густина електронів, то середня кінетична енергія електрона, що перебуває на відстані r від центра КТ, запишеться так:

$$\bar{E}_k(r, \alpha) = \frac{3}{5} E_f = \frac{3}{5} \frac{1}{2m^*(r)} (3\pi^2 n(r, \alpha))^{2/3}. \quad (8)$$

Звідси повна кінетична енергія всіх електронів системи:

$$E_k(\alpha) = \int d\vec{r} \bar{E}_k(r, \alpha) n(r, \alpha). \quad (9)$$

Вираз для міжелектронної взаємодії одержується безпосередньо з формул електростатики:

$$E_p^{(1)}(\alpha) = \frac{1}{2\epsilon} \iint d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \frac{n(r_1, \alpha) n(r_2, \alpha)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}, \quad \epsilon = \sqrt{\epsilon_1 \epsilon_2}. \quad (10)$$

Також враховано, що електрони у КТ перебувають у потенціальній ямі, тому:

$$E_p^{(2)}(\alpha) = \int d\vec{r} n(r, \alpha) U(r). \quad (11)$$

Враховуючи формули (8)-(11) можна визначити повну енергію, як функцію варіаційного параметра.

$$E(\alpha) = E_k(\alpha) + E_p^{(1)}(\alpha) + E_p^{(2)}(\alpha). \quad (12)$$

Мінімізація дозволить знайти повну енергію системи, параметр α , а також визначити концентрацію електронів.

I.3. Потенціал системи електронів

За відомою концентрацією електронів, можна знайти потенціал, що створений ними. Розподіл заряду гетеросистеми представиться виразом:

$$\rho(r) \equiv -n(r) = \begin{cases} -Ae^{-\alpha r}, & r < a, \\ -Ae^{-\frac{\alpha}{a}r^2}, & r \geq a. \end{cases} \quad (13)$$

Тут вважається, що величини α і A вже відомі. Тоді можна записати рівняння Пуассона, врахувавши сферичну симетрію задачі:

$$\frac{d^2}{dr^2} \Phi_1(r) + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} \Phi_1(r) = \frac{4\pi}{\epsilon_1} Ae^{-\alpha r}, \quad r < a, \quad (14)$$

$$\frac{d^2}{dr^2} \Phi_2(r) + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} \Phi_2(r) = \frac{4\pi}{\epsilon_2} Ae^{-\frac{\alpha}{a}r^2}, \quad r \geq a.$$

Розв'язки цих рівнянь відповідно матимуть вигляд:

$$\Phi(r) = \begin{cases} \Phi_1(r) = \frac{8A\pi e^{-\alpha r}}{\alpha^3 \epsilon_1 r} + \frac{4A\pi e^{-\alpha r}}{\alpha^2 \epsilon_1} \frac{C_1}{r} + C_2, & r < a, \\ \Phi_2(r) = \frac{A\pi^{3/2} a \sqrt{\frac{a}{\alpha}} \operatorname{Erf}\left(\frac{\alpha r}{\sqrt{\alpha a}}\right)}{\alpha \epsilon_2 r} - \frac{C_3}{r} + C_4, & r \geq a. \end{cases} \quad (15)$$

З умови рівності потенціалу нулю на ∞ можна вибрати сталу $C_4 = 0$. Враховуючи неперервність потенціалу і нормальної складової вектора індукції електричного поля, сталі C_2 і C_3 можна виразити через C_1 , а з теореми Гауса визначено сталу C_1 :

$$C_2 = \frac{2A\pi(2+\alpha a)(\epsilon_1(2+\alpha a) - 2\epsilon_2)e^{-\alpha a}}{\alpha^3 \epsilon_1 \epsilon_2 a} + \frac{\epsilon_2 - \epsilon_1}{\epsilon_2 a} C_1, \quad (16)$$

$$C_3 = \frac{-1}{\epsilon_2 \alpha} \left(A \left[2\pi(2+\alpha a)^2 e^{-\alpha a} + (\pi \alpha a)^{3/2} \operatorname{Erf}\left(\sqrt{\alpha a}\right) \right] - \alpha^3 \epsilon_1 C_1 \right), \quad (17)$$

$$C_1 = \frac{Z}{\epsilon_1} + \frac{2\pi A(2+\alpha a)^2 e^{-\alpha a}}{\epsilon_1 \alpha^3} - \frac{A\pi^{3/2} \left(\frac{a}{\alpha}\right)^{3/2} \operatorname{Erfc}\left(\sqrt{\alpha a}\right)}{\epsilon_1}. \quad (18)$$

Отже, знайдено всі невідомі величини, а значить повністю визначено потенціал, що створений розподілом електронів у КТ.

1.4. Багатоелектронна КТ.

Розглядаються КТ таких розмірів, при яких можна, згідно з одноелектронним наближенням, вважати, що у КТ є не менше двох одноелектронних станів. Нехай у КТ є $(Z+1)$ електронів, причому $(Z+1) \leq N$. Електрони описуються розподілом зарядів $\rho(r)$. Енергія взаємодії одного електрона з решетою частинок визначатиметься за допомогою (15): $W(r) = -\Phi(r)$. Тут, як і всюди, використано атомну систему одиниць. Отже, гамільтоніан електрона, що знаходиться у КТ і у полі, що створене іншими зарядами у КТ запишеться так:

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_0 + W(r), \quad (19)$$

де \mathbf{H}_0 визначається виразом (1). Енергію основного стану визначено за допомогою варіаційного методу Рітца. Для цього пробну функцію вибрано у вигляді:

$$\Psi(r, \theta, \varphi; \delta, \gamma) = Y_l^m(\theta, \varphi) \begin{cases} D_1 \frac{\sin(\delta r)}{r}, & r < a, \\ D_2 \cdot \exp(-\gamma r), & r \geq a, \end{cases} \quad (20)$$

де $\gamma > 0$. Параметр D_2 та γ можна виразити через δ та D_1 , використовуючи умови неперервності хвильової функції (20) і потоку густини ймовірності на межі КТ. Енергію електрона в основному стані знайдено, використовуючи варіаційний принцип.

II. Аналіз одержаних результатів

Всі розрахунки проведено для наногетероструктури $\beta\text{-HgS}/\text{CdS}$, для якої $m_1^* = 0.036$, $m_2^* = 0.2$, $\epsilon_1 = 11.36$, $\epsilon_2 = 5.5$, $U_0 = 1.2$ eV. Результати обчислень залежності енергії, що припадає на один електрон, за формулою (12) від кількості електронів та радіуса КТ подано на рис. 1. Оскільки для заданого радіуса КТ у

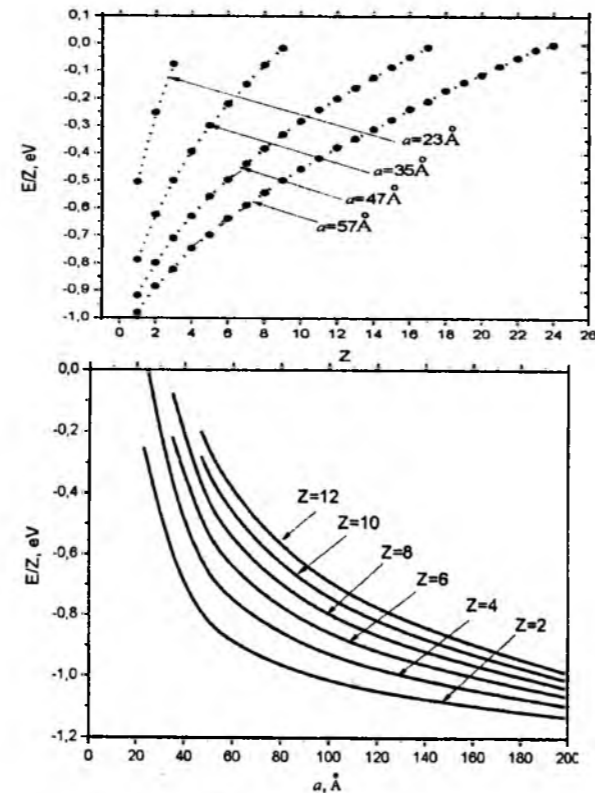


Рис. 1. Залежність енергії, що припадає на один електрон, визначеної за варіаційним методом Томаса-Фермі, від кількості електронів (зліва) і радіуса КТ (справа).

ній може знаходитись не більше N електронів, тому на рис. 1 графік залежності $E(Z)/Z$ при конкретному радіусі знаходиться в діапазоні значень $Z = 1, \dots, N$. З графіка видно, що при збільшенні кількості електронів енергія, що припадає на один електрон, збільшується. Це зумовлено зростанням кулонівського відштовхування між

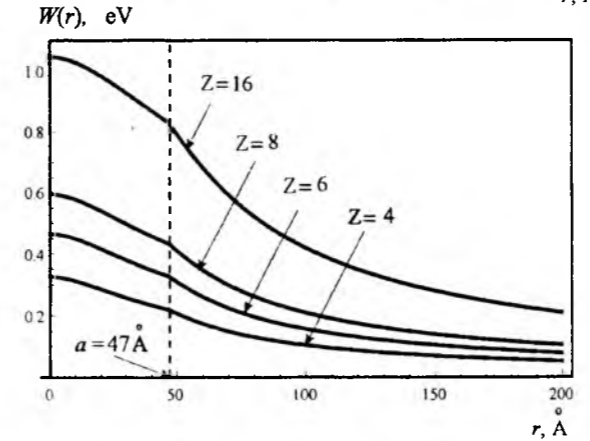
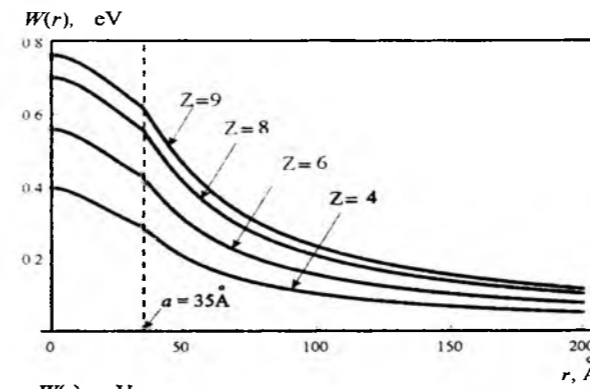


Рис. 2. Потенціальна енергія взаємодії даного електрона з Z електронами, які описуються густиною заряду (13), для різної кількості електронів Z і різних радіусів КТ.

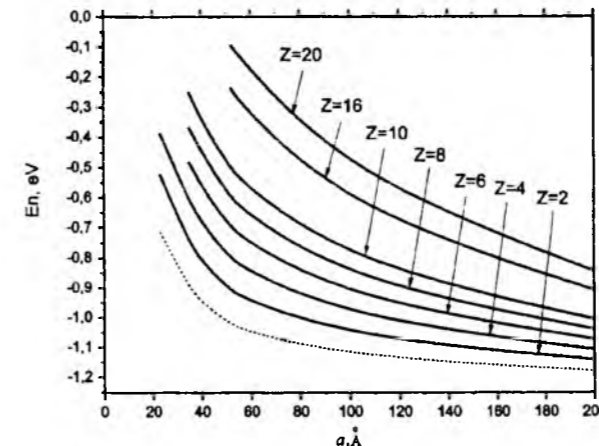


Рис. 3. Енергія основного стану електрона у КТ з Z електронами.

негативно зарядженими частинками. З рис. 1 також видно, що при однаковій кількості електронів у КТ величина (E/Z) зменшується при зростанні радіуса КТ. Причиною такої поведінки є зменшення впливу потенціалу обмеження при збільшенні радіуса.

Саме використання варіаційного методу Томаса-Фермі дозволило визначити розподіл зарядів у КТ, який використано для знаходження потенціалу системи зарядів. Тому на основі точного розв'язку рівняння Пуассона визначено потенціальну енергію взаємодії електрона з густиною зарядів, що створена Z електронами у КТ. Графіки цієї потенціальної енергії зображено на рис. 2. З графіків видно, що збільшення числа електронів збільшує потенціальну енергію їх взаємодії з даним електроном. Тут, як і всюди, враховано, що кількість електронів не перевищує кількість станів при заданому радіусі: $(Z+1) \leq N$.

Енергію основного стану одного електрона (E_n), що знаходиться в КТ разом з Z іншими електронами, які створюють потенціал (15), для різних радіусів КТ визначено варіаційним методом. На рис. 3 подано залежності енергії електрона від радіуса КТ і від кількості електронів у КТ. Пунктирною лінією позначено основний (E_0) стан електрона у „незбурений” КТ. Збільшення числа електронів спричинює зростання енергії одного розглядуваного електрона у наноструктурі. Це зумовлено збільшенням величини потенціалу (15). А збільшення радіуса КТ понижує енергію електрона, що пояснюється зменшенням впливу потенціалу обмеження (3).

Висновки

У роботі за допомогою одночастинкового наближення визначено кількість станів, які можуть бути зайняті електронами у сферичній КТ при заданому радіусі. Використання варіаційного методу Томаса-Фермі дало можливість визначити залежність розподілу концентрації електронів від їх кількості та розмірів КТ. Також за визначеним розподілом зарядів у КТ на основі точного розв'язку рівняння Пуассона визначено потенціал, що створений заданою кількістю електронів. Встановлено, що збільшення числа електронів збільшує потенціальну енергію взаємодії електрона з решетою електронів у КТ. Використовуючи варіаційним метод Рітца, визначено енергію основного стану одного електрона, що знаходиться у багатоелектронній КТ, показано, що збільшення числа електронів у КТ зумовлює зростання енергії основного стану одного електрона, а збільшення радіуса КТ понижує енергію системи, внаслідок зменшення впливу потенціальної ями і міжелектронної взаємодії.

[1] J.Z. Zhu. Exact solution of hydrogenic donor states in a spherically rectangular quantum well // *Phys. Rev. B*, 39(12), pp. 8780-8783 (1989).
 [2] J.Z. Zhu. Confined electron and hydrogenic donor states in a spherical quantum dot of $GaAs - Ga_{1-x}Al_xAs$ // *Phys. Rev. B*, 41(9), pp. 6001-6007 (1990).

- [3] C.C. Yang, L.C. Liu, and S.H. Chang. Eigenstates and fine structure of a hydrogenic impurity in a spherical quantum dot // *Phys. Rev. B*, **58**(4), pp. 1954-1961 (1998).
- [4] М.В. Ткач, В.А. Головацький, Я.М. Березовський. Спектр і хвильові функції водневоподібної домішки, розміщеної в центрі квантової точки // *Фіз. і хім. тверд. тіла*, **4**(2), сс. 213-220 (2003).
- [5] J.L. Zhu D.L. Lin, Y. Kawazoe. Energy levels of D^0 and D^- in graded quantum-well structures of GaAs/Ga_{1-x}Al_xAs under magnetic fields // *Phys. Rev. B*, **54**(23), pp. 16786-16791 (1996).
- [6] S. Huant and S.P. Najda. Two-dimensional D^- centers // *Phys. Rev. Lett.* **65**(12), pp. 1486-1489 (1990).
- [7] R.K. Pandey, M.K. Harbola, V.A. Singh. Shallow Deep Transitions of Neutral and Charged Donor States in Semiconductor Quantum Dots // *Phys. Rev. B*, **70**(19), pp. 193308-193312 (2004).
- [8] F. Guffarth, R. Heitz, and other. Few-particle interactions in charged $In_xGa_{1-x}As/GaAs$ quantum dots // *Phys. Rev. B*, **67**(23), pp. 235304-235313 (2003).
- [9] E. Anisimovas, A. Matulis. Energy spectra of few-electron quantum dots // *J. Phys. Condens. Matter*, **10**(3), pp. 601-615 (1998).
- [10] R. Pino. Exact solution of the Thomas-Fermi two-dimensional N -electron parabolic quantum dot // *Phys. Rev. B*, **58**(8), pp. 4644-4648 (1998).
- [11] R. Pino. Two-dimensional Thomas-Fermi parabolic quantum dot in a weak magnetic field // *Eur. Phys. J. B*, **13**, pp. 723- 730 (2000).
- [12] B. Gulveren, U. Atav, M. Sahin, M. Tomak. Parabolic quantum dot with N electrons and an impurity // *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, **30**(1-2), pp. 143-149 (2005).

V.I. Boichuk, I.V. Bilynskyi, R.Ya. Leshko

Properties of Multi-Electron Spherical Quantum Dots

Ivan Franko Drohobych State Pedagogical University, Institute of Physics, Mathematics and Computer Science, Department of Theoretical Physics, 3 Stryiska St., Drohobych, Lviv Region, 82100 E-mail: leshkoroman@mail.ru

For a spherical β -HgS/CdS nanoheterostructure in the effective mass approximation the number of bound states which can be filled in a quantum dot was defined. On the basis of these results and the Thomas-Fermi variation method the distribution of electron concentration was calculated, and also the energy per electron was obtained. Since the distribution of charge density in the nanoheterostructure is known, the potential of the electron system was determined as well as the energy of an electron in a quantum dot and in the electric field made by the other electrons was calculated.

Key words: quantum dot, number of states, concentration of electrons, potential.

PACS numbers: 78.67.-n, 78.66.-w

ISSN 1729-4428

М.А.Рувінський¹, Б.М.Рувінський²

Високочастотна внутрішньозонна провідність прямолінійної смужки графену

¹ Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, вул.Шевченка, 57, м.Івано-Франківськ, 76000, Україна,² Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу, вул.Карпатська, 15, м.Івано-Франківськ, 76000, Україна, bruvinsky@gmail.com

Розраховано високочастотну внутрішньозонну провідність плоского прямолінійного графенового дроту. Розглянуто випадок, коли довжина дроту набагато більша за його ширину. Враховано крайову умову задачі, пов'язану з механізмом дифузного відбивання електронів.

Ключові слова: прямолінійна смужка графену, високочастотна внутрішньозонна провідність, дифузне відбивання носіїв струму.

Стаття поступила до редакції 09.02.2009; прийнята до друку 15.06.2009.

Вступ

Відомо [1-4], що мезоскопічні і наноструктурні матеріали істотно відрізняються за своїми електричними, оптичними і акустичними властивостями від масивних зразків. Ця відмінність може бути обумовлена як квантовими, так і класичними розмірними ефектами. В останні роки з'явилась нова інтенсивна область досліджень [5-7], в якій значну кількість робіт присвячено унікальним властивостям безмежного графену як двовимірного газу безмасових діраківських ферміонів. В роботах [8,9] розглянуто електронні стани в обмежених смужках графену і різні моделі графенового дроту. В [10-12] визначені квантово-розмірні обмеження для акустичних фононів і електронів при розгляді електронного механізму поглинання гіперзвуку в межах моделі [8] плоскої прямолінійної смужки графену, в якій існують зв'язані діраківські електронні стани завдяки одновимірній симетричній потенціальній ямі.

Квантовими розмірними ефектами для електронів можна нехтувати, якщо характерний лінійний розір системи набагато перевищує середню "теплову" довжину хвилі де Бройля носіїв струму. При цьому класичні розмірні ефекти необхідно обов'язково враховувати, коли лінійний розмір системи є сумірним або меншим за довжину вільного пробігу носіїв струму. В цьому випадку локальні рівняння макроскопічної електродинаміки є незастосовними і є необхідним кінетичний підхід.

Метою даної роботи є визначення

високочастотної внутрішньозонної провідності плоскої прямолінійної смужки графену n -типу (або p -типу). До кінців такого графенового дроту прикладено змінну напругу частоти ω . Напрямок електричного поля E співпадає з віссю дроту, довжина якого вважається значно більшою за його ширину. Обмежень на співвідношення між шириною дроту і довжиною вільного пробігу носіїв заряду не накладаємо. Розглянуто дифузійний механізм відбивання носіїв заряду від бічних меж дроту. За допомогою кінетичного рівняння Больцмана отримано функцію розподілу в наближенні лінійного відгуку носіїв заряду на змінне електричне поле. За знайденою функцією розподілу розраховано точно для довільної температури залежність інтегральної внутрішньозонної провідності від частоти зовнішнього поля, розмірів дроту і довжини вільного пробігу електронів. Слід зауважити [6], що внутрішньозонна провідність є домінуючою при частотах $\omega < (k_B / \hbar)T$, де k_B – стала Больцмана, $\hbar = h/2\pi$ – стала Планка, T – абсолютна температура. При більш високих частотах (або низьких температурах), внаслідок відсутності енергетичної щільності між зонами графену, переважає міжзонна провідність.

I. Модель графенового дроту і густина струму при внутрішньозонних переходах

Розглянемо модель плоского прямолинійного графенового дроту (рис. 1) з великою довжиною L в напрямку осі x і шириною $2d$ в напрямку осі y

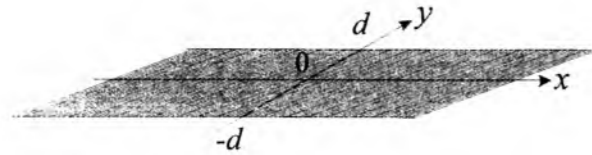


Рис. 1. Модель графенового дроту.

$(-L/2 \leq x \leq L/2, -d \leq y \leq d, L \gg 2d)$. Однорідне періодичне в часі t електричне поле

$$\mathbf{E}(t) = \mathbf{E}_0 \exp(-i\omega t) \quad (1)$$

направлено вздовж осі x дроту. Скін-ефект не враховуємо (вважається, що глибина скін-шару перевищує товщину моноатомного шару графену). Оскільки ширина дроту $2d$ може бути сумірною з довжиною вільного пробігу електрона (дірки) ℓ , зв'язок між густиною струму \mathbf{j} і \mathbf{E} має нелокальний характер. В цьому випадку далі застосуємо кінетичне рівняння (замість макроскопічної електродинаміки, придатної при $2d \gg \ell$).

За своїми електронними властивостями графен [5-7] є двовимірним напівпровідником з нульовою забороненою зоною і нульовими ефективними масами носіїв заряду. Електронні підзони, утворені симетричною і антисиметричною комбінацією хвильових функцій на двох вуглецевих підгратках, перетинаються на краю зони Бріллюена, що призводить до конусоподібного енергетичного спектра поблизу "діраківських" точок \mathbf{K} і \mathbf{K}' . В околі цих точок квазічастинки в графені, подібно до безмасових релятивістських частинок, мають лінійний закон дисперсії $\varepsilon = u|\mathbf{p}| = u\mathbf{p}$, де роль швидкості світла відіграє фермієвська швидкість $u \approx 10^6$ м/с. Внаслідок лінійності спектра можна чекати, що поведінка квазічастинки в графені може суттєво відрізнятися від поведінки квазічастинки, подібних до вільних електронів у звичайних металах і напівпровідниках, які мають параболічний закон дисперсії. Під дією змінного електричного поля $\mathbf{E}(t)$ можуть відбутись внутрішньозонні та міжзонні електронні переходи (рис. 2). Внутрішньозонна провідність, яка є аналогом провідності Друде, є предметом нашого розгляду. Обмежимо викладом результатів для випадку допованого прямолинійного графенового дроту n -типу (рис. 2а) з хімічним потенціалом електронів $\mu \geq 0$. Концентрацію носіїв заряду та їх тип можна змінювати або допуванням, або за допомогою постійного електричного поля (в умовах ефекту поля), при цьому хімічний потенціал визначається заданою концентрацією носіїв.

Густина височастотного струму, який виникає

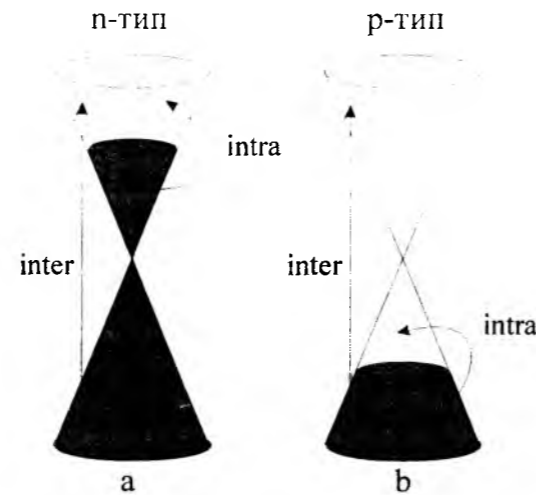


Рис. 2. Внутрішньозонні та міжзонні електронні переходи в графені: а) n -типу, б) p -типу.

під дією змінного електричного поля (1), дорівнює

$$\mathbf{j} = g_s g_v \frac{e}{(2\pi\hbar)^2} \int \mathbf{v} f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) d^2 \mathbf{p}, \quad (2)$$

де e – заряд електрона, g_s, g_v – спінове і долинне виродження ($g_s = g_v = 2$), $f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$ – нерівноважна функція розподілу електронів. Для $f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$ маємо кінетичне рівняння Больцмана у наближенні часу релаксації τ [13]:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} + e(\mathbf{v} \mathbf{E}) \frac{\partial f}{\partial \varepsilon} = -\frac{f - f_0}{\tau}, \quad (3)$$

$$f_0 = (\exp[(\varepsilon - \mu)/k_B T] + 1)^{-1} \quad (4)$$

– рівноважна фермієвська функція розподілу електронів з енергією $\varepsilon = u\mathbf{p}$; \mathbf{r} – радіус-вектор, \mathbf{v} – швидкість електрона.

Функцію $f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$ шукаємо у вигляді

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) = f_0(\varepsilon) + f_1(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t), \quad (5)$$

де $f_1(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$ – нерівноважне відхилення від $f_0(\varepsilon)$. Після підстановки (5) і виразу для $\mathbf{v} = (\partial \varepsilon / \partial \mathbf{p}) = u\mathbf{p}/p$ в (2) маємо

$$\mathbf{j} = g_s g_v \frac{eu}{(2\pi\hbar)^2} \int \frac{\mathbf{p}}{p} f_1(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) d^2 \mathbf{p}. \quad (6)$$

Враховуючи (5) в (3) і припускаючи гармонічну залежність f_1 від часу, $f_1 \propto \exp(-i\omega t)$, отримаємо в лінійному наближенні за зовнішнім полем кінетичне рівняння для функції f_1 :

$$-i\omega f_1 + \mathbf{v} \frac{\partial f_1}{\partial \mathbf{r}} + e(\mathbf{v} \mathbf{E}) \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} = -\frac{f_1}{\tau}. \quad (7)$$

Крайові умови, які відповідають механізму дифузного відбивання електронів від бічних меж прямолинійного дроту, мають вигляд:

$$f_1 = 0 \text{ при } \begin{cases} y = d \text{ або } y = -d, \\ u p_y < 0. \end{cases} \quad (8)$$

Розв'язок рівняння (7) при умовах (8) знаходимо методом характеристик [14]:

$$f_{1k} = C[\exp(-vt_k) - 1]/v, \quad t_k \geq 0, \quad k = 1, 2, \quad (9)$$

$$\mathbf{v} = \frac{1}{\tau} - i\omega, \quad (10)$$

$$C = e(\mathbf{v} \mathbf{E}) \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} = ev_x E_x \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}, \quad (11)$$

Величини v і C постійні вздовж характеристики (траєкторії). Параметри t_k в (9) мають зміст часу руху електрона вздовж траєкторії від меж дроту, на якій відбувається розсіяння, до точки \mathbf{r} зі швидкістю v . У відповідності з крайовими умовами (8)

$$t_1 = \frac{y-d}{v_y} \text{ при } 0 \leq y \leq d, \quad p_y < 0; \quad (12)$$

$$t_2 = \frac{y+d}{v_y} \text{ при } -d \leq y \leq 0, \quad p_y > 0; \quad (13)$$

В (11) враховано напрям електричного поля \mathbf{E} вздовж осі x дроту. З (6), (9)-(13) одержимо

$$G = \frac{g_s g_v (eu)^2}{(2\pi\hbar)^2 L v} \sum_{k=1}^2 \int_{-d}^d dy \int \left(\frac{p_x}{p} \right)^2 \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} [\exp(-vt_k) - 1] \gamma(t_k) d^2 \mathbf{p}. \quad (16)$$

Враховуючи (4), (12), (13) і (15), одержимо при $g_s = g_v = 2$:

$$G = \frac{e^2 k_B T d}{\pi \hbar^2 L v} \ln[1 + \exp(\mu/k_B T)] \left\{ 1 - \frac{4u}{\pi v d} \left[\frac{1}{3} - \int_1^{\infty} \frac{(\xi^2 - 1)^{1/2}}{\xi^4} \exp\left(-\frac{vd}{u} \xi\right) d\xi \right] \right\}. \quad (17)$$

Хімічний потенціал μ електронного газу графену концентрації n (без урахування дірок) визначається з умови

$$n = \frac{2}{\pi(\hbar u)^2} \int_0^{\infty} \varepsilon f_0(\varepsilon) d\varepsilon \quad (18)$$

у наближенні необмеженого графену [6], оскільки $|f_1| \ll f_0$:

$$n = \frac{2}{\pi(\hbar u)^2} \left\{ \frac{\mu^2}{2} + (k_B T)^2 \left[\frac{\pi^2}{6} + \sum_{m=1}^{\infty} \frac{(-1)^m}{m^2} \exp(-m\mu/k_B T) \right] \right\}. \quad (19)$$

При достатньо низьких температурах $k_B T \ll \mu$ маємо

$$\mu = \hbar u \sqrt{\pi n}, \quad (20)$$

а при високих температурах, коли $0 \leq \mu \ll k_B T$,

$$\mu = \frac{\pi}{2 \ln 2} \frac{1}{(k_B T)} \left[(\hbar u)^2 n - \frac{\pi}{6} (k_B T)^2 \right]. \quad (21)$$

При розгляді інтегральної провідності (17) зручно ввести безрозмірні величини

$$F(\eta) = \frac{1}{\eta} \left\{ 1 - \frac{4}{\pi \eta} \left[\frac{1}{3} - \int_1^{\infty} \frac{(\xi^2 - 1)^{1/2}}{\xi^4} \exp(-\eta \xi) d\xi \right] \right\}. \quad (25)$$

При $k_B T \ll \mu$

$$G_0 = \frac{e^2}{h} \cdot \frac{\mu d^2}{\pi \hbar u L}, \quad (26)$$

а при $0 \leq \mu \ll k_B T$

$$G_0 = \frac{e^2}{h} \cdot \frac{k_B T d^2}{\pi \hbar u L} \ln 2. \quad (27)$$

У випадку стаціонарного електричного поля, коли $\Omega = 0$ і $\eta = q = (d/\ell)$, інтеграл в (25) визначається через G-функцію Мейера [15,16] і,

$$F_s(q) = \frac{1}{q} \left[1 - \frac{4}{\pi q} \left[\frac{1}{3} - \frac{q^3}{32} G_{13}^{30} \left(\frac{q^2}{4} \left| \begin{matrix} - \\ -\frac{1}{2}, -1, -\frac{3}{2} \end{matrix} \right. \right) \right] \right]. \quad (28)$$

$$\int_1^{\infty} \frac{(\xi^2 - 1)^{1/2}}{\xi^4} \cos(\Omega \xi) d\xi = \frac{\pi}{32} \Omega^3 G_{13}^{20} \left(\frac{1}{4} \Omega^2 \left| \begin{matrix} - \\ -\frac{1}{2}, -\frac{3}{2}, -1 \end{matrix} \right. \right), \quad (31)$$

а інтеграл в (30)

$$\int_1^{\infty} \frac{(\xi^2 - 1)^{1/2}}{\xi^4} \sin(\Omega \xi) d\xi = \frac{\pi}{4} \Omega \left[1 - \Omega + \frac{1}{3} \Omega^2 - 2 \sum_{k=0}^{\infty} (-1)^k A_k \Omega^{2k+3} \right], \quad (32)$$

де

$$A_k = [2^{1+2k} k! (1+k)! (2k+1)(2k+2)(2k+3)(2k+4)]^{-1}. \quad (33)$$

Вираз (32), (33), який містить суму ряду, може бути точно представлений через функції Бесселя $J_0(\Omega)$,

$$\frac{\pi}{4} \Omega \left\{ \frac{1}{3} \Omega^2 + 1 - \frac{1}{3} \Omega (4 + \Omega^2) J_0(\Omega) + \frac{2}{3} \left(1 + \frac{1}{2} \Omega^2 \right) J_1(\Omega) + \frac{\pi}{2} \Omega \left[\left(1 + \frac{1}{3} \Omega^2 \right) (J_0(\Omega) \mathbf{H}_1(\Omega) - J_1(\Omega) \mathbf{H}_0(\Omega)) \right] \right\}. \quad (34)$$

При довільному співвідношенні між Ω і q

слід використовувати формули (23)-(25). Тоді

$$\text{Re } G = G_0 \cdot \left[\frac{q}{q^2 + \Omega^2} - \frac{4}{3\pi} \frac{q^2 - \Omega^2}{(q^2 + \Omega^2)^2} + \frac{4}{\pi} \frac{q^2 - \Omega^2}{(q^2 + \Omega^2)^2} \int_1^{\infty} \frac{(\xi^2 - 1)^{1/2}}{\xi^4} \exp(-q\xi) \cos(\Omega \xi) d\xi - \frac{8}{\pi} \frac{q\Omega}{(q^2 + \Omega^2)^2} \int_1^{\infty} \frac{(\xi^2 - 1)^{1/2}}{\xi^4} \exp(-q\xi) \sin(\Omega \xi) d\xi \right], \quad (35)$$

$$\text{Im } G = G_0 \cdot \left[\frac{\Omega}{q^2 + \Omega^2} - \frac{8}{3\pi} \frac{q\Omega}{(q^2 + \Omega^2)^2} + \frac{8}{\pi} \frac{q\Omega}{(q^2 + \Omega^2)^2} \int_1^{\infty} \frac{(\xi^2 - 1)^{1/2}}{\xi^4} \exp(-q\xi) \cos(\Omega \xi) d\xi + \frac{4}{\pi} \frac{q^2 - \Omega^2}{(q^2 + \Omega^2)^2} \int_1^{\infty} \frac{(\xi^2 - 1)^{1/2}}{\xi^4} \exp(-q\xi) \sin(\Omega \xi) d\xi \right]. \quad (36)$$

Для високочастотного поля при $\Omega \gg q$

($\omega \gg \frac{1}{\tau}$) в (23), (25) $\eta = -i\Omega$. При цьому дійсна

частина інтегральної провідності

$$\text{Re } G = G_0 \frac{4}{\pi \Omega^2} \left(\frac{1}{3} - \int_1^{\infty} \frac{(\xi^2 - 1)^{1/2}}{\xi^4} \cos(\Omega \xi) d\xi \right), \quad (29)$$

уявна частина

$$\text{Im } G = G_0 \frac{1}{\Omega} \left(1 - \frac{4}{\pi \Omega} \int_1^{\infty} \frac{(\xi^2 - 1)^{1/2}}{\xi^4} \sin(\Omega \xi) d\xi \right). \quad (30)$$

Інтеграл в (29) визначається через іншу G-функцію Мейера

III. Обговорення отриманих результатів

На рис. 3 показано залежність стаціонарної інтегральної безрозмірної провідності $(G_s/G_0) = F_s(q)$ від $q = d/\ell$ – відношення півширини графенового дроту d до довжини вільного пробігу електронів ℓ , згідно отриманої формули (28). Величина G_0 залежить від геометричних розмірів дроту, температури і хімічного потенціалу. Рис. 4 містить розраховану за формулою (19) температурну залежність хімічного потенціалу $\mu(T)$ для різних концентрацій електронів n . Оцінку G_0 і G_s можна зробити за формулами (24), (26)-(28) та

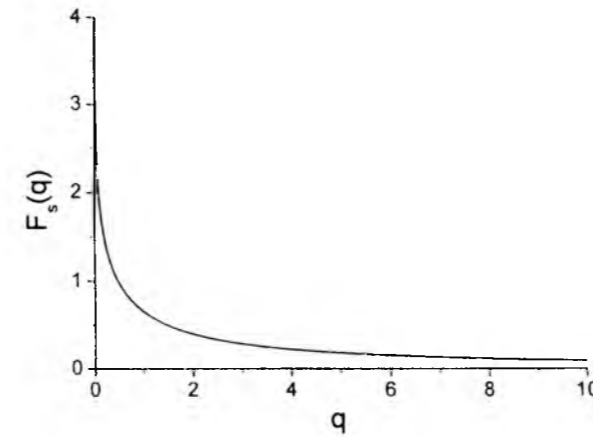


Рис. 3. Внутрішньозонна стаціонарна інтегральна провідність $(G_s/G_0) = F_s(q)$, де $q = d/\ell$, d – півширина графенового дроту, $\ell = u\tau$ – довжина вільного пробігу електронів.

рис. 3 і 4. Так, при $d = 2 \cdot 10^{-4}$ см, $L = 1$ см, $\tau = 2 \cdot 10^{-12}$ с, $q = 1$, $n = 5 \cdot 10^{11}$ см $^{-2}$, $T = 100$ К маємо, що $G_0 \approx 0.02(e^2/h)$ і $G_s \approx 0.013(e^2/h)$ при $F_s(1) = 0.65$. З рис. 3 випливає, що стаціонарна провідність монотонно спадає з ростом q і суттєво визначається розмірними ефектами обмеженого дроту.

Особливу цікавість становить високочастотна провідність при $\Omega \gg q$ ($\omega \gg \frac{1}{\tau}$) для обмеженого графену. В цьому випадку, завдяки врахуванню дифузійного механізму розсіяння електронів від межі дроту, відмінною від нуля виявляється дійсна частина внутрішньозонної провідності ($\text{Re } G \neq 0$), в той час як для необмеженого графену $\text{Re } \sigma_{\text{intra}} = 0$ [6]. На рис. 5 наведено графічні залежності безрозмірних величин

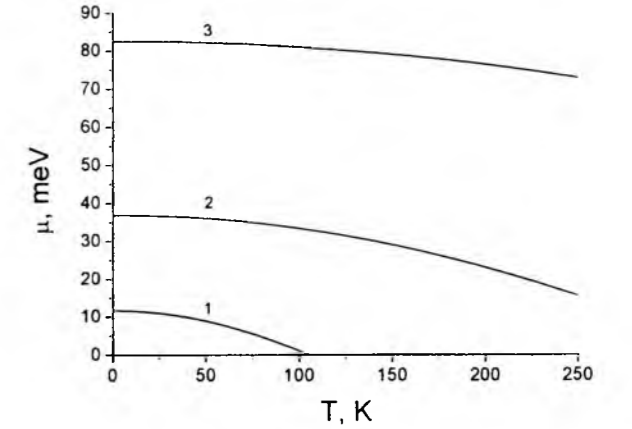


Рис. 4. Залежність хімічного потенціалу $\mu(T)$ від температури для графену n-типу провідності при значеннях концентрації n електронів: 1 – $1 \cdot 10^{10}$ см $^{-2}$, 2 – $1 \cdot 10^{11}$ см $^{-2}$, 3 – $5 \cdot 10^{11}$ см $^{-2}$.

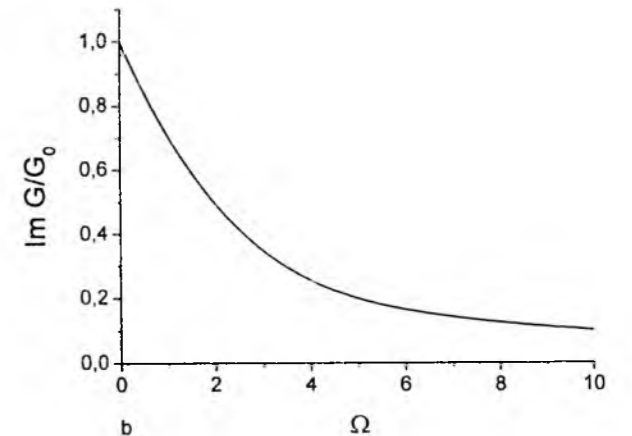
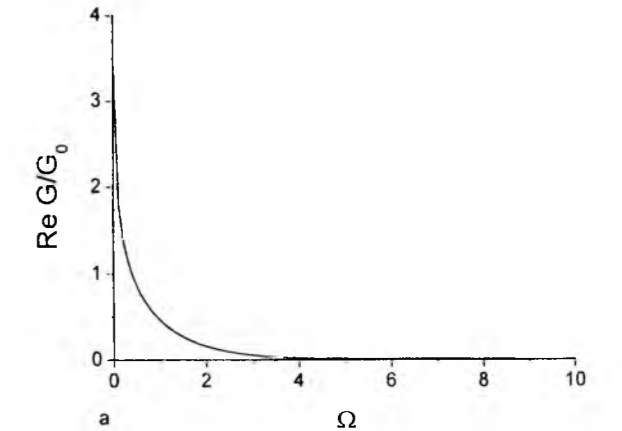


Рис. 5. Дійсна (а) та уявна (б) частини внутрішньозонної інтегральної провідності в одиницях G_0 в залежності від безрозмірної частоти змінного електричного поля $\Omega = (\omega d/u)$ при $\omega \gg (1/\tau)$.

$\text{Re } G/G_0$ та $\text{Im } G/G_0$ від безрозмірної частоти Ω змінного електричного поля, згідно формул (29)-(34). Чисельний розрахунок модуля $|G/G_0| = \sqrt{(\text{Re } G)^2 + (\text{Im } G)^2} / G_0$ і аргумента

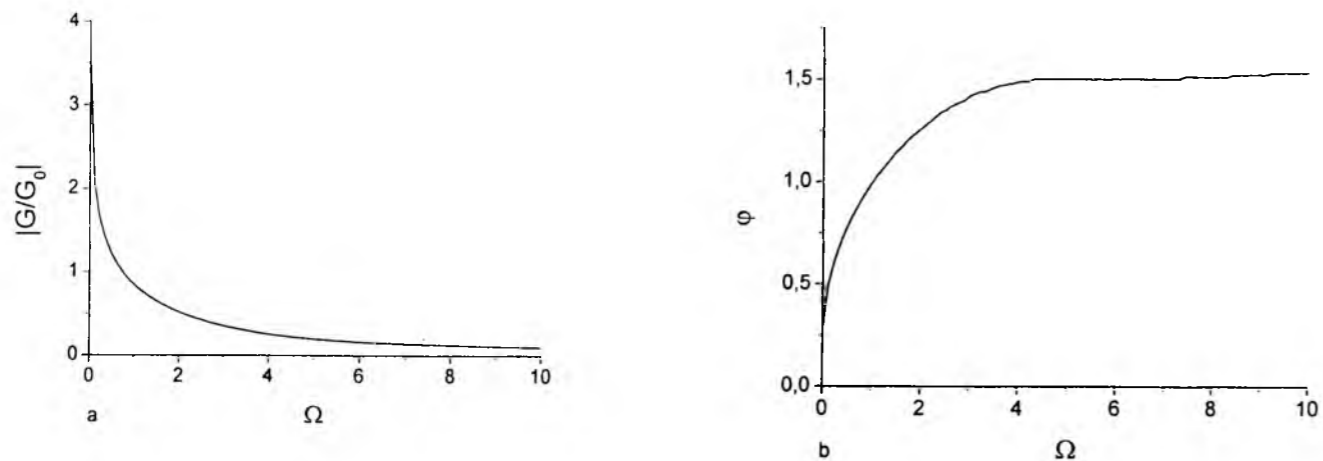


Рис. 6. Залежність модуля $|G/G_0|$ і фази $\varphi = \arctg(\text{Im } G / \text{Re } G)$ (b) від безрозмірної частоти поля Ω ($\omega \gg (1/\tau)$, $q = 0$).

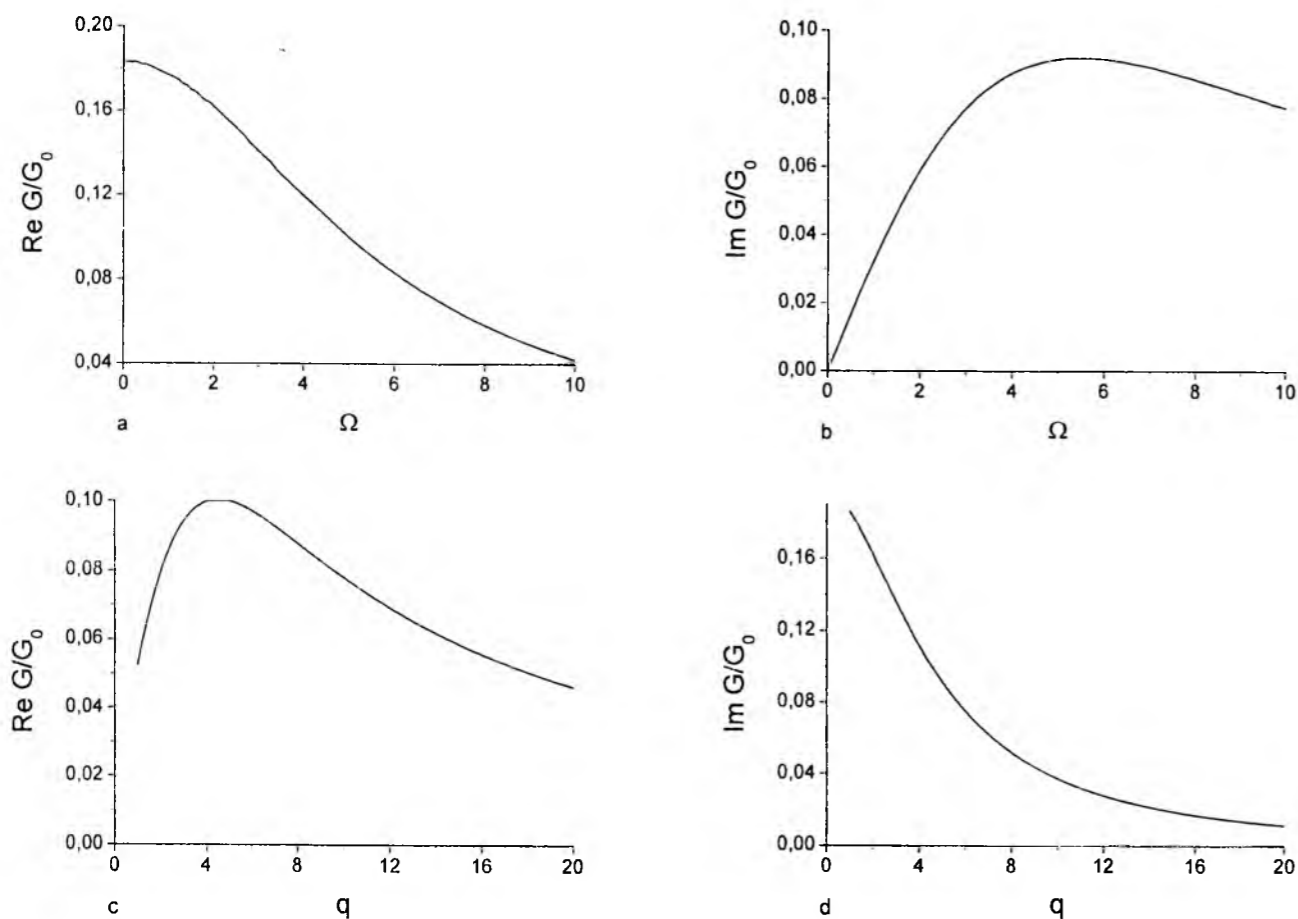


Рис. 7. Частотні залежності дійсної (a) та уявної (b) частин G в одиницях G_0 при $q = 5$. Залежності дійсної (c) та уявної (d) частин G в одиницях G_0 від безрозмірної оберненої довжини вільного пробігу електронів q при $\Omega = 5$.

(фази) $\varphi = \arctg(\text{Im } G / \text{Re } G)$ представлено на рис. 6. З аналізу рис. 6а випливає, що величина $|G/G_0|$ монотонно спадає із збільшенням частоти Ω , а величина φ (рис. 6b) монотонно зростає і при великих значеннях Ω досягає насичення, тобто струм випереджує за фазою

напрягу на $\pi/2$ і в границі $\text{Re } G \rightarrow 0$.

Найбільш загальний випадок внутрішньозонної інтегральної провідності при довільному співвідношенні між безрозмірною частотою поля Ω і безрозмірною оберненою довжиною вільного пробігу електронів $q = d/\ell$ чисельно розраховано, згідно (35), (36), і показано

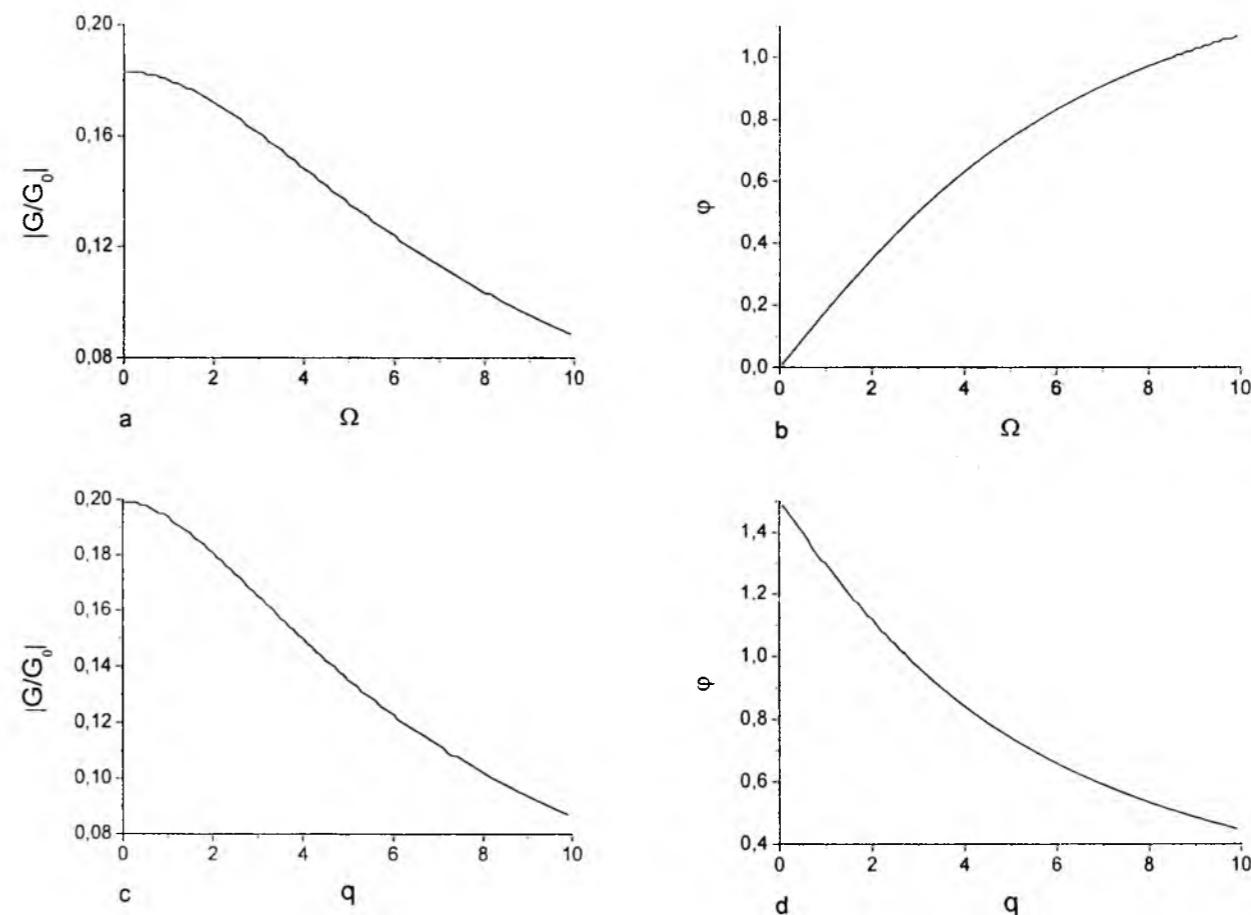


Рис. 8. Залежності модуля $|G/G_0|$ (a) і фази φ (b) від Ω при $q = 5$. Залежності $|G/G_0|$ (c) і фази φ (d) від q при $\Omega = 5$.

на рис. 7-9. Частотні залежності $\text{Re } G/G_0$ та $\text{Im } G/G_0$ наведено на рис. 7а,б для випадку $q = 5$, а залежності $\text{Re } G/G_0$ та $\text{Im } G/G_0$ від оберненої довжини вільного пробігу електронів q – на рис. 7с,д для випадку $\Omega = 5$. При цьому $\text{Re } G/G_0$ спадає із ростом Ω , а $\text{Im } G/G_0$ зростає з Ω , досягає максимуму і спадає при збільшенні Ω ($q = 5$). При фіксованій частоті $\Omega = 5$ залежність $\text{Re } G/G_0$ від q є немонотонною (спочатку зростає з q , досягає максимуму і потім спадає (рис. 7с)), в той час як $\text{Im } G/G_0$ монотонно спадає з q (рис. 7д). На рис. 8а,б показано розраховані частотні залежності модуля $|G/G_0|$ і фази φ при $q = 5$, які суттєво кількісно відрізняються від випадку $\Omega \gg q$, хоча і якісно подібні ($|G/G_0|$ спадає з ростом Ω , а $\text{Im } G/G_0$ зростає, але повільніше, ніж при $\Omega \gg q$ і, зокрема, $\text{Im } G/G_0$ повільніше досягає насичення). При довільному Ω і $q \neq 0$ величина $|G/G_0|$ є меншою, ніж при $\Omega \gg q$, оскільки одночасно діють механізми розсіяння на межі і всередині графенового дроту. Рис. 8с,д містить

розраховані чисельно залежності модуля $|G/G_0|$ і фази φ внутрішньозонної провідності від оберненої безрозмірної довжини q вільного пробігу електронів при фіксованій безрозмірній частоті змінного поля $\Omega = 5$. При цьому обидві величини монотонно спадають із збільшенням q та істотно кількісно відрізняються від стаціонарного випадку рис. 3 (коли $\Omega = 0$, $\text{Im } G_s = 0$ і $\varphi_s = 0$).

На двовимірній діаграмі рис. 9а,б наведено поверхні модуля $|G/G_0|$ і фази φ інтегральної провідності при довільних співвідношеннях Ω і q . Для внутрішньозонної провідності ці поверхні мають гладкий характер.

Висновки

Отримані результати при визначенні внутрішньозонної інтегральної провідності прямолинійної смужки графену (з довжиною, значно більшою за її ширину; без обмежень на співвідношення між шириною дроту і довжиною вільного пробігу електронів при довільній температурі і частоті змінного електричного поля) свідчать про важливу роль класичних розмірних

М.А. Ruvinskii¹, В.М. Ruvinskii²

High-Frequency Intraband Conductivity of Straight-Line Graphene Ribbon

¹ Vasyl Stefanyk' Precarpathian National University,
57 Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine
² Ivano-Frankivsk National Technical University of Oil and Gas,
15, Carpatska Str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine,
bruvinskiv@gmail.com

The high-frequency intraband conductivity of plane straight-line wire has been calculated. The case has been considered when the wire length was much larger than its width. The edge condition of problem has been accounted in connection with the mechanism of diffusive electron reflection.

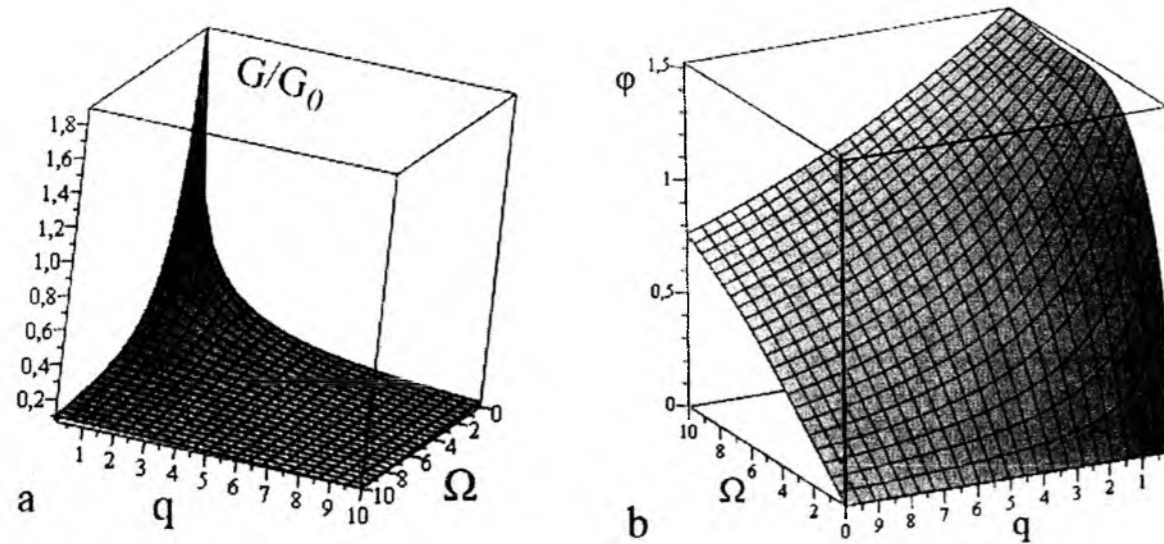


Рис. 9. Двовимірні діаграми для модуля $|G/G_0|$ (а) і фази ϕ (б) в залежності від Ω і q .

ефектів, зумовлених механізмом дифузійного відбивання носіїв заряду від бічних меж плоскої смужки графену. Так, при $\omega \gg \frac{1}{\tau}$ дійсна частина внутрішньозонної провідності виявляється відмінною від нуля. Крайові умови графенового прямолинійного дроту суттєво зменшують величину стаціонарної та високочастотної

провідності порівняно з випадком необмеженого графену.

Рувінський М.А. – д.ф.-м.н., професор кафедри фізики і хімії твердого тіла.
Рувінський В.М. – к.ф.-м.н., доцент кафедри фізики новітніх технологій.

- [1] Й.Имри. *Введение в мезоскопическую физику*. Физматлит, М., 304с. (2002).
- [2] И.А.Кузнецова, А.А.Юшканов, Р.Р.Хадчукаев. Высокочастотная проводимость тонкой полупроводниковой цилиндрической проволоки при произвольной температуре // *ФТП*, 43(5), сс.645-650 (2009).
- [3] В.П.Курбацкий, А.В.Коротун, В.В.Погосов, Е.В.Васютин. Размерная зависимость коэффициента пропускания нанометровых металлических пленок в инфракрасном диапазоне// *ФТТ*. 50(5), сс.909-915 (2008).
- [4] М.А.Рувинский, В.М.Рувинский. Поглощение гиперзвука фононами в прямоугольной квантовой проволоке // *ФТТ*, 49(11), сс.2076-2082 (2007).
- [5] K.S.Novoselov, A.K.Geim, S.V.Morozov et al. Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene // *Nature (London)*, 438, pp.197-200 (2005).
- [6] Л.А.Фальковский. Оптические свойства допированных графеновых слоев // *ЖЭТФ*, 133(3), сс.663-669 (2008).
- [7] Ю.Е.Лозовик, С.П.Меркулова, А.А.Соколик. Коллективные электронные явления в графене // *УФН*, 178(7), сс.757-776 (2008).
- [8] Т.Я.Тудоровский, А.В.Чаплик. Пространственно неоднородные состояния носителей заряда в графене // *Письма в ЖЭТФ*, 84 (11), сс. 735-739 (2006).
- [9] F.Sols, F.Guinea and A.H.Castro Neto. Coulomb Blockade in Graphene Nanoribbons // *Phys. Rev. Lett.*, 99, pp.166803-1-166803-4 (2007).
- [10] М.А.Рувінський, В.М.Рувінський. Акустичні фонони у прямолинійних смужках графену // *Фізика і хімія твердого тіла*, 9(2), сс. 309-311 (2008).
- [11] М.А.Рувінський, В.М.Рувінський. Електронний механізм поглинання гіперзвуку в прямолинійних смужках графену // *Фізика і хімія твердого тіла*, 9(3), сс. 472-478 (2008).
- [12] М.А.Рувінський, В.М.Рувінський. Міжзонне поглинання гіперзвуку в прямолинійних смужках графену // *Фізика і хімія твердого тіла*, 10(1), сс. 31-35 (2009).
- [13] А.А.Абрикосов. *Основы теории металлов*. Наука, М., 520с. (1987).
- [14] В.И.Смирнов. *Курс высшей математики*. Т.4. ГИИТЛ, М., 812с. (1957).
- [15] Г.Бейтмен и А.Эрдейи. *Высшие трансцендентные функции*. Т.1. Наука, М., 296с. (1965).
- [16] И.С.Градштейн и И.М.Рыжик. *Таблицы интегралов, сумм, рядов и произведений*. Физматгиз, М., 1100с. (1962).

УДК 538.915, 958; 537.874.72

ISSN 1729-4428

О.В. Деревянчук, Н.К. Крамар, В.М. Крамар

Прояви міжрівневої екситон-фононої взаємодії в екситонному спектрі іонного напівпровідника

Чернівецький національний університет ім. Юрія Федьковича, вул. Коцюбинського 12, м. Чернівці, 58000, Україна,
E-mail: kramar@iif.cv.ua

У наближенні діелектричного континууму для фононої системи та ефективних мас – для електронної, методами теорії функцій Гріна вивчено вплив поздовжніх оптичних фононів на формування спектрів поглинання, пов'язаних з прямими фотопереходами у nS -стани ($n = 1, 2, 3$) екситона Ваньє-Мотта з урахуванням міжрівневої взаємодії. Розрахунки виконані на прикладі напівпровідникового кристалу β -CdS при 0 К. Показано, що екситон-фононна взаємодія за участі станів сусідніх екситонних зон приводить до зростання величини довгохвильового зміщення смуг поглинання порівняно з аналогічними розрахунками у рамках однозонної моделі. Викликані нею зміщення можуть бути причиною порушення серіальних закономірностей екситонних спектрів у іонних напівпровідниках.

Ключові слова: екситон, спектр поглинання, напівпровідник, екситон-фононна взаємодія.

Стаття поступила до редакції 02.04.2009; прийнята до друку 15.06.2009.

Вступ

Екситонна спектроскопія дозволяє одержати обширну інформацію про кристалічну і зонну структуру напівпровідників, стаціонарні стани теплових та електромагнітних збуджень, їх взаємодію, а також вплив на них різноманітних зовнішніх чинників [1]. Зокрема, дослідження характеристик смуг поглинання світла, що реалізується за різними механізмами, у т.ч. й внаслідок переходів у основний та збуджені екситонні стани, дозволило довести співіснування прямих і непрямих вертикальних екситонних переходів у селеніді індію [2]. Для цього авторами [2] була використана теорія Елліота-Гоязави [3, 4] (без урахування можливості екситон-фононої взаємодії за участі станів сусідніх екситонних зон) та ряд емпірично встановлених співвідношень і параметрів. Проте, у кристалах, енергія фонона у яких перевищує відстань між екситонними зонами, використання однозонної моделі виглядає необґрунтованим.

У цій статті продемонстровано можливості методу функцій Гріна для дослідження смуг екситонного поглинання у рамках багатозонної моделі. Використовуючи модель діелектричного континууму для фононої системи та наближення ефективних мас для електронної, на прикладі іонних напівпровідників зі слабким електрон-фононним зв'язком отримано явний вигляд дійсної і уявної частин масового оператора функції Гріна $M(\omega) = \Delta(\omega) - i\pi\Gamma(\omega)$ [5], що дозволяє встановити

форму смуги екситонного поглинання та її характеристики. Показано, що екситон-фононна взаємодія за участі станів сусідніх екситонних зон (міжрівнева або конфігураційна взаємодія) приводить до зміщення максимумів екситонних смуг у бік менших енергій, порівняно з визначеними за формулою Елліота

$$E_n = E_g - \frac{R_{ex}}{n^2} \quad (1)$$

(тут n – квантове число, $R_{ex} = \mu^2 e^4 / (2\hbar^2 \epsilon^2)$ – екситонний рідберг, $\mu^{-1} = m_e^{-1} + m_h^{-1}$, а m_e (m_h) – маса електрона (дірки) у напівпровіднику з шириною забороненої зони E_g). Величини зміщень та розширення смуг у цьому випадку суттєво зростають порівняно з аналогічними розрахунками у рамках однозонної моделі.

1. Постановка задачі та досліджувана модель

Спектри оптичного поглинання на довгохвильовій межі фундаментальної смуги формуються взаємодією трьох систем квазічастинок – фотонів, екситонів та фононів. В околі абсолютного нуля температур у прямозонному напівпровіднику така взаємодія може реалізуватися за схемою прямого фотопереходу – збудження екситона (внаслідок взаємодії фотона з електронним станом $\vec{k} = 0$ валентної зони) та подальшою його

релаксацією, наприклад шляхом випромінювання фонона. Частотна залежність коефіцієнта поглинання за таким механізмом визначається формулою

$$\alpha(\omega) = \frac{2\pi |D_0|^2 \Gamma(\omega)}{[\omega - \omega_0 - \Delta(\omega)]^2 + \Gamma^2(\omega)} = 2\pi |D_0|^2 S(\omega), \quad (2)$$

де D_0 – матричний елемент дипольного моменту переходу, а $S(\omega)$ – функція форми смуги поглинання, яка визначається дійсною і уявною частинами масового оператора $M(\omega, \vec{k}) = \Delta(\omega, \vec{k}) - i\Gamma(\omega, \vec{k})$ функції Гріна екситонів [5].

Розглядається взаємодія поздовжніх оптичних фононів з екситонами в основному (1S) та двох наступних nS -станах ($n = 2, 3$) у іонному напівпровіднику зі слабким електрон-фононним зв'язком (ЕФЗ). Припущення про слабкість ЕФЗ дозволяє обмежитись однофононним наближенням і розглядом взаємодії, лінійної за фононними операторами. Тоді для дослідження функції форми смуги екситонного поглинання, пов'язаного з переходом у nS -стан, при абсолютному нулі температур масовий оператор подається [6] у вигляді

$$M_n(\omega) = \frac{1}{N\hbar} \sum_{n', \vec{q}} \frac{|F_{nn'}(\vec{q})|^2}{\hbar\omega - E_{n'\vec{q}} - \hbar\Omega + i\gamma}, \quad (3)$$

де

$$F_{nn'}(\vec{q}) = \sqrt{\frac{2\pi\hbar e^2 \Omega}{V_0 \epsilon}} \cdot \frac{1}{q} [I_{nn'}^{(h)}(\vec{q}) - I_{nn'}^{(e)}(\vec{q})] -$$

функція зв'язку екситона з n -ої зони, енергія якого

$$E_{n\vec{k}} = E_g - \frac{R_{ex}}{n^2} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_{ex}},$$

та оптичного фонона, енергія якого $\hbar\Omega$ не залежить від хвильового вектора \vec{q} , за участі станів n' -ої зони;

$$I_{nn'}^{(p)}(\vec{q}) = \iiint \varphi_n^*(\vec{r}) e^{i(\vec{q}p\vec{r})} \varphi_{n'}(\vec{r}) d^3r; \quad (4)$$

γ – величина, що враховує поздовжню релаксацію екситонів у кристалі з діелектричною проникністю ϵ , який налічує N елементарних комірок об'єму V_0 кожна; індекс p розрізняє характеристики електрона ($p = e$) та дірки ($p = h$); $\vec{q}_e = m_h \vec{q} / m_{ex}$, $\vec{q}_h = m_e \vec{q} / m_{ex}$ [5], $m_{ex} = m_e + m_h$.

Використовуючи набір ортонормованих хвильових функцій $\varphi_n(\vec{r})$ водневоподібної системи у nS -станах ($n = 1, 2, 3$) [7], розвинення

$$e^{i(\vec{q}, \vec{r})} = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) i^l j_l(qr) P_l(\cos \theta_{qr}) \quad (5)$$

у ряд за сферичними функціями Бесселя $j_l(x)$ ($P_l(\cos \theta)$ – поліноми Лежандра l -го порядку, θ_{qr} – кут між векторами \vec{q} і \vec{r}), та враховуючи сферичну симетрію функцій S -станів, отримуємо аналітичний вигляд функцій ЕФЗ (4):

$$I_{11}^{(p)}(\vec{q}) = \frac{1}{[1 + \alpha_p^2/4]^2},$$

$$I_{12}^{(p)}(\vec{q}) = \frac{64\sqrt{2}(2\alpha_p/3)^2}{27[1 + (2\alpha_p/3)^2]^3},$$

$$I_{13}^{(p)}(\vec{q}) = \frac{3\sqrt{3}(3\alpha_p/4)^2}{16} \frac{1 + 3(3\alpha_p/4)^2}{[1 + (3\alpha_p/4)^2]^4},$$

$$I_{22}^{(p)}(\vec{q}) = \frac{1 - 3\alpha_p^2 + 2\alpha_p^4}{(1 + \alpha_p^2)^4},$$

$$I_{23}^{(p)}(\vec{q}) = \frac{192\sqrt{6}(6\alpha_p/5)^2}{15625} \times$$

$$\frac{115 - 194(6\alpha_p/5)^2 + 75(6\alpha_p/5)^4}{[1 + (6\alpha_p/5)^2]^5},$$

$$I_{33}^{(p)}(\vec{q}) = \frac{1}{[1 + (3\alpha_p/2)^2]^6} \cdot \left[1 - \frac{28(3\alpha_p/2)^2}{3} + 24(3\alpha_p/2)^4 - 16(3\alpha_p/2)^6 + 3(3\alpha_p/2)^8 \right],$$

де $\alpha_p = q_p a_{ex}$.

Далі зручно перейти до безрозмірних змінних $y = qa/\pi$ (a – постійна ґратки), записавши

$$F_{nn'}(y) = \frac{\sqrt{f_0 \Omega}}{y} [I_{nn'}^{(h)}(y) - I_{nn'}^{(e)}(y)] \quad (6)$$

($f_0 = 4\hbar e^2 a^2 / (V_0 \epsilon)$ – константа ЕФЗ) пронор-мувати усі енергетичні характеристики на ширину екситонної зони $L = \hbar^2 \pi^2 / (2m_{ex} a^2)$ та визначати їх у шкалі, початок якої збігається з найнижчим екситонним рівнем $E_0 = E_g - R_{ex}$.

Переходячи у масовому операторі (3) від суми за квазіімпульсом \vec{q} до інтегрування за змінною y , його реальної та уявної частини подаємо у вигляді

$$\Delta_n(\omega) = f_0 \Omega \int_0^1 \frac{i_n(y)}{y^2 - q_n^2(\omega)} dy \quad (7)$$

та

$$\Gamma_n(\omega) = \Gamma_{n0} + \pi f_0 \Omega \sum_{n'} \frac{i_{nn'}[q_{n'}(\omega)]}{2q_{n'}(\omega)}, \quad (8)$$

відповідно. Тут $i_{nn'}(y) = [I_{nn'}^{(h)}(y) - I_{nn'}^{(e)}(y)]^2$, $q_n(\omega) = \omega - R_{ex}(1 - 1/n^2) - \Omega$, $\omega = (\hbar\omega - E_0)/L$, Γ_{n0} – стала, що враховує поздовжню релаксацію відповідного екситонного стану [5], а інтеграл у (7) береться у розумінні головного значення.

Частотна залежність функції форми смуги поглинання, пов'язаного з екситонним переходом у n -й стан, встановлюється за відомими значеннями дійсної і уявної частин масового оператора:

$$S_n(\omega) = \frac{\Gamma_n(\omega)}{[\omega - R_{ex}(1 - 1/n^2) - \Delta_n(\omega)]^2 + \Gamma_n^2(\omega)} \quad (9)$$

II. Результати розрахунків

Конкретні розрахунки виконані на прикладі кристалу β -CdS енергія оптичного фонона у якому перевищує відстані між сусідніми екситонними зонами ($\hbar\Omega = 57,2$ меВ, $R_{ex} = 25,6$ меВ) з використанням параметрів $a = 5,818$ Å; $\epsilon_0 = 9,1$; $\epsilon_\infty = 5,5$; $m_e = 0,20m_0$; $m_h = 0,70m_0$; $E_g = 2,5$ еВ. У якості Γ_{n0} взято величину природного розширення екситонної лінії, однакову для усіх n .

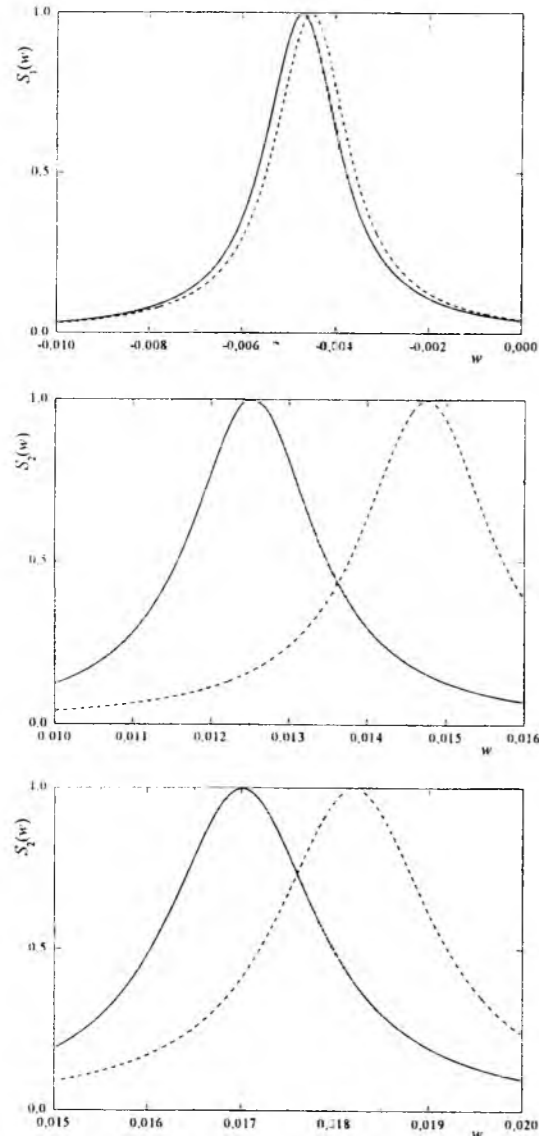


Рис. 1. Залежність функцій форми смуг поглинання від енергії (в одиницях $w = (\hbar\omega - E_0)/L$) переходу у nS -стани. (Розривні криві – результати однозонної моделі).

Графіки функцій форми смуг поглинання, пов'язаних з екситонними переходами у nS -стани (суцільні криві) наведені на рис. 1 разом з результатами однозонної моделі (розривні лінії). Видно, що максимуми смуг зміщені відносно положень, визначених формулою (1). Величина зміщення смуг, пов'язаних з переходом в основний і збуджені стани – різна. Найбільш зміщеною

виявляється основна смуга ($n = 1$). Приріст величини зміщення порівняно з результатами однозонної моделі також різний – у основної смуги найменший.

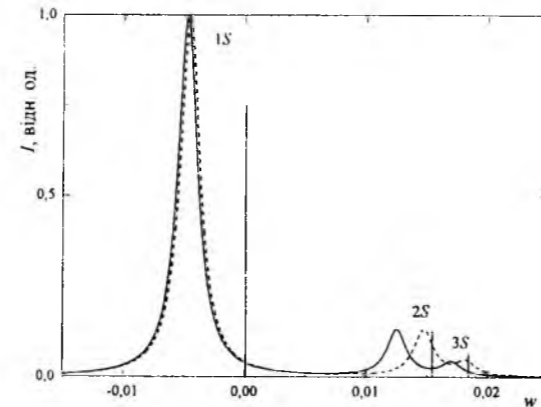


Рис. 2. Положення спектральних ліній, одержані згідно формули (1) (вертикальні прямі), без (розривна крива) та з урахуванням ЕФВ за участі 1S, 2S та 3S-станів (суцільна крива).

Спектр екситонного поглинання, побудований у припущенні, що сила осцилятора екситонного переходу обернено пропорційна до n^3 [3], показано на рис. 2. Видно, що спектральні смуги $n = 1, 2, 3$ у β -CdS мають бути добре розділені, що і спостерігається експериментально [8]. Відношення розрахованої величини відстані між їхніми піками $n = 1$ та $n = 2$ до визначеної за різницею довжин хвиль відповідних ліній 4854 Å та 4814 Å, спостережуваних у спектрі β -CdS [8] становить 1,02 проти результатів однозонної моделі (1,12) та формули Елліотта (0,9). Аналогічні, відношення для піків $n = 1$ і $n = 3$ (4806 Å) становлять, відповідно, 1,07, 1,1 та 0,89. Це свідчить про те, що а) відстані між експериментально спостережуваними екситонними піками перевищують значення, отримані за допомогою формули (1); б) найкраще узгоджений з експериментом результат дає теорія, що враховує екситон-фононну взаємодію за участі усіх екситонних станів.

Висновки

У рамках багатозонної моделі екситон-фононної взаємодії, де взято до уваги виключно прямі екситонні переходи в околі абсолютного нуля температур, розраховано положення смуг екситонного поглинання.

Урахування вказаної взаємодії приводить до збільшення, порівняно з результатами однозонної моделі, величини зміщення максимумів екситонних смуг у довгохвильову область спектра.

Величина зміщення смуг, сформованих переходами у основний та збуджені екситонні стани, різна внаслідок особливостей залежності відповідних функцій ЕФЗ від квазіімпульсу. Цей факт може бути причиною експериментально спостережуваного

порушення серіальних закономірностей у екситонних спектрах.

Деревянчук О.В. – асистент кафедри оптики і спектроскопії;
Крамар Н.К. – кандидат фізико-математичних наук, асистент кафедри оптики і спектроскопії;
Крамар В.М. – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри оптики і спектроскопії.

- [1] *Экситоны*. Под ред. Э.И. Рашба, М.Д. Струджа, Наука, М. 616 с. (1985).
- [2] Yu.I. Zhirko, I.P. Zharkov. Light absorption by excited exciton states in layered InSe crystals // *Semicond. Phys., Quant. Electr. & Optoelectr.*, 5 (2), pp. 156-162 (2002).
- [3] R.J. Elliott. Intensity of Optical Absorption by Excitons // *Phys. Rev.*, 108 (6), pp. 1384-1389 (1957).
- [4] Y. Toyozawa. Theory of line-shapes of the exciton absorption bands // *Progr. Theor. Phys.*, 20, pp. 53-81 (1958).
- [5] А.С. Давыдов. *Теория твердого тела*. Наука, М. 676 с. (1976).
- [6] М.В. Ткач. *Квазічастинки у наногетеросистемах. Квантові точки і дроти*. Вид-во ЧНУ, ім. Ю. Федьковича: Чернівцію 311 с. (2003).
- [7] Вакарчук І.О. *Квантова механіка*. Вид-во ЛДУ ім. І. Франка, Львів. 616 с. (1998).
- [8] Е.Ф. Гросс. Экситон и его движение в кристаллической решетке // *УФН*, 76(5), сс. 433-442 (1962).

A.V. Derevyanchuk, N.K. Kramar, V.M. Kramar

Manifestations of the Interband Exciton-Phonon Interaction in the Exciton Spectrum of Polar Semiconductor

Chernivtsi National University, 2 Kotsybinsky Str., Chernivtsi, 58012, Ukraine,
 E-mail: kramar@itf.cv.ua

The influence of the longitudinal optical phonons on the absorption spectrum caused by direct transitions to nS -states ($n = 1, 2, 3$) of Mott-Vannier exciton there is studied. The calculations were carried out by Green's function method in the approximation of dielectric continuum for phonons, and of the effective mass for electrons for semiconductor β -CdS as example. Interaction of optical phonon with excitonic states from the several bands at 0 K was taken into account. It was shown that such interaction is a cause of increasing the value of the exciton absorption bands shift to long-wave region in comparison with results of one-band model calculations. Shifts caused by this interaction can be a reason of the breach serial regularities of the exciton absorption spectra in polar semiconductors.

Key words: exciton, absorption spectrum, semiconductor, exciton-phonon interaction.

УДК 537.311.33:622.382.33

ISSN 1729-4428

В.А. Сминтина, О.А. Кулініч, О.В. Свірідова, М.А. Глауберман

Поріг пластичної течії в напівпровідниковому кремнії. Чинники впливу

Одеський національний університет імені І.І. Мечникова.
Фізичний факультет, кафедра експериментальної фізики.
Вул. Пастера, 42, Одеса, 65082, Україна, тел. 8-048-723-62-34 eltech@elaninet.com

За допомогою сучасних методів дослідження вивчено чинники, що впливають на величину порогу пластичної механічної напруги в напівпровідниковому кремнії. Встановлено, що на величину порогу пластичної механічної напруги в кремнії разом з відомими чинниками (модель Франка - Ріда, модель Александра-Хаасена) впливають, також, такі чинники як механічні напруження, локалізовані в районі ядер структурних дефектів, на межах сусідніх блоків і шарів кремнію, і локалізовані, також, в районі знаходження макродефектів типу дендритів і двійникових ламелей.

Ключові слова: поріг пластичності, механічне напруження, відносна деформація, дислокації, домішкові атмосфери.

Стаття поступила до редакції 016.12.2008; прийнята до друку 15.06.2009.

Вступ

За думкою провідних фахівців, що працюють в області створення нових напівпровідникових приладів, кремній і структури на його основі є і будуть основою елементів електронної техніки ще як мінімум 100 років [1]. Мікро і наномініатюризація елементної бази електроніки пред'являє підвищені вимоги до чистоти початкового напівпровідникового матеріалу, технології виготовлення проміжних структур і готових виробів. Дослідженню чинників, що впливають на поріг пластичності в напівпровідниковому кремнії присвячена деяка кількість робіт, які систематизовані в монографіях (див., наприклад [2, 3]), проте, далі не всі чинники достатньо детально вивчені. Метою даного вивчення був аналіз процесів дефектоутворення; аналіз існуючих і виявлення нових чинників, що впливають на поріг пластичної механічної напруги в напівпровідниковому монокристалічному кремнії.

I. Об'єкти і методи досліджень

Вивчався процес дефектоутворення в пластинках монокристалічного кремнію, отриманих методом Чохральського з різним питомим опором КЕФ 4,5 (111) і КДБ 10 (100) і чинники, що впливають на поріг пластичної течії.

Виявлення дефектів проводилося за допомогою обробки поверхні пластин хімічними виборчими

травниками Сиртля (поверхня 111) [4] і Секо (поверхня 100) [5] (швидкість травлення складала приблизно 2-3 мкм/хв.) з попередньою обробкою в складах Каро і перекисноаміачному розчині [6]. Така попередня обробка дозволяла, за рахунок процесів додаткового окислення, підвищити виявляючі властивості виборчих травників.

Для вивчення поверхні кремнію після хімічних обробок використані наступні методи і устаткування:

- растрова електронна скануюча мікроскопія поверхні (РЕМП), електронний скануючий мікроскоп-аналізатор 'Cam Scan'-4 D з системою енергетичного дисперсійного аналізатора 'Link-860' (з використанням програми «Zaf», чутливість приладу складала 0,01% по масі, діаметр пучка – від $5 \cdot 10^{-9}$ до $1 \cdot 10^{-6}$ м) [7].

- електронна-ОЖЕ спектроскопія (ЕОС), спектрометр LAS-3000 фірми 'Riber' (просторова роздільна здатність – 3 мкм; енергетичний дозвіл аналізатора – 0,3 %) [8];

- оптичні методи досліджень за допомогою металографічного мікроскопа MMP-2P;

II. Аналіз, експериментальні результати і їх обговорення

Джерелом структурних дефектів в твердому тілі є пластична напруга, величина (поріг пластичності) якої залежить, у разі бездефектного матеріалу, від електрофізичних і пружних параметрів і зовнішніх

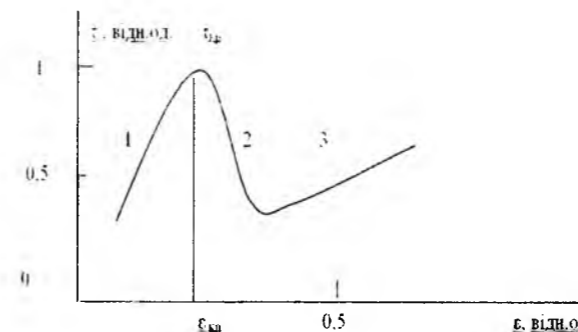


Рис. 1. Деформаційна крива, яка ілюструє якісний зв'язок величин механічної напруги і відносної деформації.



Рис. 2. Електронна типова картина дислокацій, утворених при скрайбуванні кремнієвої пластини КЕФ 4,5 (111), отримана після обробки виборчим хімічним травником Секо протягом 2 хвилин з попередньою обробкою в складах Каро і перекисноаміачному розчині.

чинників (температури, зовнішнього тиску і т. п.). У разі наявності дефектів в початковому матеріалі величина порогу пластичності може істотно змінитися. На рис. 1 представлена деформаційна крива, що ілюструє зв'язок між величиною механічного напруження (σ) і величиною відносних деформацій (ϵ). При збільшенні напруження в матеріалі величина відносних деформацій росте відповідно до закону Гука (пружне напруження і деформації, ділянка кривої 1). Зв'язок величин механічного напруження і відносних деформацій добре описується законом Пуассона [2]. Після досягнення порогового значення механічного напруження (σ_p) і відносної деформації (ϵ_{sp}) починається процес дефектоутворення, який супроводжується падінням механічного напруження і зростанням відносних деформацій (ділянка кривої 2). Ділянка 2 закінчується в точці мінімуму, в якій механічні напруження мінімальні, а щільність дефектів максимальна. Далі слідує ділянка зміцнення структури, що утворилася, головним чином, за рахунок пружного напруження навколо дислокацій (ділянка 3) з подальшим руйнуванням.

Згідно моделі Франка-Ріда наявність точкових дефектів різних типів локально змінює пружні параметри кристалів, що при зовнішніх діях приводить до утворення структурних дефектів [9].



Рис. 3. Типова електронна картина б'б' дислокацій на поверхні пластини кремнію КЕФ 4,5 (111), отримана після обробки виборчим хімічним травником Сиртля протягом 2 хвилин.

ENERGY

3.1

TOTAL AREA = 91996

Peak at 8.086 keV

FIT INDEX = 19.62

ELMT ERROR (WT%)

Pt .433 not used for ZAF

Si .328

Cl .120 < 2 sigma

Na .082 < 2 sigma

K .104 < 2 sigma

Al .095 < 2 sigma

20.00 kV

Last elmt analysed, NORMALISED

ELMT	% ELMT	ATOM%
------	--------	-------

K	.000	.000
---	------	------

Cl	.000	.000
----	------	------

Na	.079	.094
----	------	------

Si	93.202	92.812
----	--------	--------

O	6.304	6.656
---	-------	-------

Al	.531	.538
----	------	------

TOTAL	100.016	100.000
-------	---------	---------

Рис. 4. Результати аналізу рентгенівських спектрів домішок, локалізованих біля дислокацій.

При цьому, основним параметром, що впливає на положення межі пластичної течії, є щільність точкових дефектів. На рис. 2 показаний випадок розмноження дислокацій при скрайбуванні пластини кремнію. Видно, що механічні напруження розповсюджуються в радіальному напрямі від лінії скрайбування. У цьому ж напрямі розташовуються дислокації і області із зміненим механічним потенціалом, які можна пов'язати з наявністю джерел Франка-Ріда. В рамках моделі Александра-Хаасена передбачається, що розмноження дислокацій відбувається шляхом їх переповнення з подальшим розмноженням, проте, залишаються осторонь питання, пов'язані з впливом домішкової атмосфери

на положення межі текучості матеріалу. Відповідно до моделей статичного і динамічного «старіння» дислокацій домішкові атмосфери, взаємодіючи з дислокаціями, створюють стартові механічні напруження, які необхідно подолати, щоб зрушити дислокацію з місця [10]. Така взаємодія, також, створює при переміщенні дислокацій додаткове гальмування, яке перенормує зовнішню діючу силу. Таке динамічне «старіння» приводить до нестабільного стрибкоподібного руху і розмноження дислокацій в наслідок відриву їх від своїх домішок. Запропоновані моделі добре описують деякі експериментальні данні, відповідно до яких збільшення щільності початкових дислокацій знижує поріг пластичності матеріалу, а наявність домішкових атмосфер цей поріг підвищує [11]. При утворенні дислокацій частина механічної енергії акумулюється в районі ядер дислокацій і по своїй величині є пружною (рис. 1, ділянка 2). Для монокристалічного кремнію поріг пластичності (ϕ_p), залежно від орієнтації пластини і інших параметрів, лежить в межах $\phi_p = 5 \cdot 10^{12} - 2 \cdot 10^{13} \text{ Н/м}^2$ і для величини відносних деформацій $e_{кр} = 1 \cdot 10^{-5} - 2 \cdot 10^{-4}$ [3]. Якщо середня відстань між дислокаціями, що утворилися, близько до 10^{-5} м , то для 60° дислокацій величина відносних деформацій, розрахована за формулою $e = k \frac{b}{D}$, (де D – середня відстань між дислокаціями, b – величина проекції вектора Бюргерса на напрям дислокації, $k=0,5$ для 60° дислокацій) дорівнює близько $2,7 \cdot 10^{-5}$, тобто знаходиться в області 2 (рис. 1). Така механічна напруга і відносні деформації є стартовими при подальших механічних і термічних зовнішніх впливах. Величина порогу пластичної течії (ϕ_p), залежить від температури [10]. Із збільшенням температури поріг пластичної течії пропорційно знижується. При температурах високо-температурного окислення кремнію ($1000-1200^\circ\text{C}$) поріг пластичної течії (ϕ_p) знижується в 50-60 разів. Таким чином, наявність механічної напруги в районі

ядер дислокацій і підвищена температура знижують поріг пластичної течії кремнію (ϕ_p).

Наявність домішкових атмосфер біля дислокацій може привести не тільки до «старіння» дислокацій, але і до виникнення джерела додаткового механічного напруження. На рис. 3 представлено електронне зображення 60° дислокацій на поверхні пластини кремнію КЕФ 4,5 (111), отримане після обробки виборчим хімічним травником Сиртля протягом 2 хвилин з попередньою обробкою в складах Каро і перекисноаміачному розчині. Рентгенівський аналіз світлих областей біля дислокацій показав наявність атомів кисню з



Рис. 5. Електронне зображення скупчення дислокацій на поверхні пластини кремнію КЕФ 4,5 (111), отримане після обробки виборчим травником Сиртля протягом 2 хвилин.

концентрацією до 6 атомних відсотків, займаючого положення в міжвузлях кристалічної решітки кремнію, і що знаходиться в електрично неактивному стані (рис. 4). У відповідності в теорію Вегарда такі концентрації атомів кисню викликають відносні деформації, які можна розрахувати відповідно до виразу $e = \nu C$, де ν – коефіцієнт Вегарда, C – концентрація домішок, яка доходить до значень 10^{-5} . Якщо концентрація домішок біля дислокацій значно перевищує 6 атомних відсотків, то виникають пластичні напруження і деформації, що призводять



Рис. 6. Електронне зображення дендритів на поверхні пластини кремнію КДБ 10 (100) (а) і КЕФ 4,5 (111) (б) (x 2300).

до генерації не однієї дислокації, а їх скупчень (рис. 5). При цьому, домішки розподіляються між дислокаціями, що утворилися, а процес генерації дислокацій припиниться, коли величина механічного напруження релаксує до рівня пружних значень. Домішки в кремнії можуть утворити макродефекти у вигляді дендритних утворень (рис. 6 а, б), що складаються з суміші твердих розчинів заліза і хрому (рис. 7) і двійникових ламелей (рис. 8), що складаються із скупчень власних атомів кремнію. На межі дендрит-кремній відбувається накопичення механічних напружень, що може перевищувати поріг пластичної течії кремнію. При цьому, безпосередньо

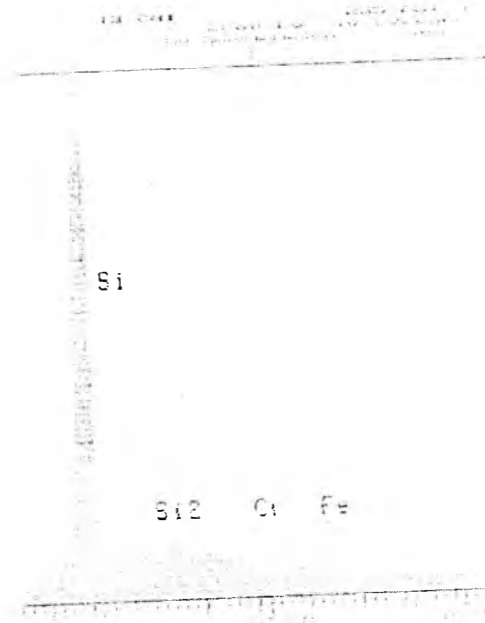


Рис. 7. Результати аналізу рентгенівських спектрів дендритів на поверхні кремнію КДБ 10 (100) (смуга 2Si пов'язана із розупорядкованим шаром кремнію під дендритом).



Рис. 8. Електронне зображення двійникових ламелей на поверхні кремнієвої пластини КДБ 10 (100) (x 2300).

під дендритом формується область сильно розупорядкованого кремнію і область, що містить сітки дислокацій, що складаються з 60° дислокацій, які утворюють області з підвищеною механічною енергією (рис. 9). В деяких випадках, коли в процесі зростання злитка кремнію параметри технологічного процесу відхилялися від заданих (поява радіальних

складових температури і т. п.), спостерігалася поява шаруватої структури пластин кремнію, яка виявлялася внаслідок виборчого хімічного травлення у вигляді появи картини дефектів шаруватої неоднорідності (рис. 10) [12]. Межі сусідніх шарів кремнію розорієнтовані під різними кутами один до одного, і на їх межі локалізуються механічні напруження, які часто перевищують за величиною поріг пластичної течії і є причиною генерації та полігонізації нових дефектів. Це, в свою чергу, знижує поріг пластичної течії кремнію.

Таким чином, величина порогу пластичної течії кремнію зменшується із зростанням щільності дислокацій і макродефектів і змінюється в присутності преципітованої біля дислокацій домішки. З одного боку, преципітована домішка бере участь в процесах «старіння» дислокацій, що підвищує поріг пластичної течії кремнію, з іншого

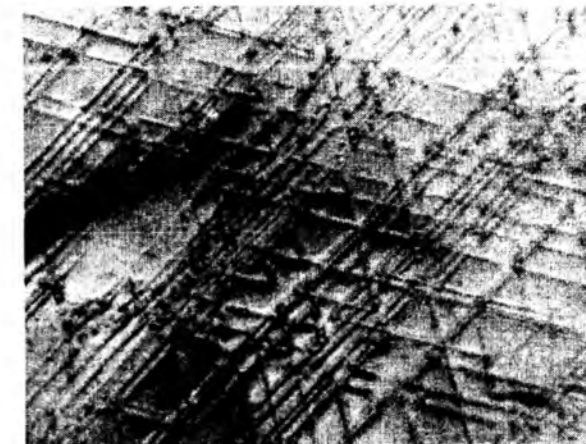


Рис. 9. Електронне зображення сіток дислокацій, що залягають під дендритом, на пластині кремнію КЕФ 4,5 (111), отримане після обробки виборчим хімічним травником Сиртля протягом 3 хвилин (x 2300).

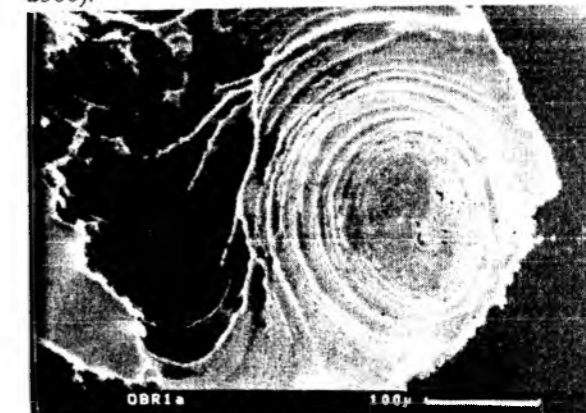


Рис. 10. Електронне зображення дефекту шаруватої неоднорідності на поверхні кремнієвої пластини КЕФ 4,5 (111), отримане після обробки виборчим хімічним травником Сиртля протягом 2 хвилин.

боку – наявність домішок біля дислокацій створює, згідно із законом Вегарда, підвищені механічні напруження, що знижує поріг пластичної течії кремнію.

Автори висловлюють подяку співробітникам Інституту надтвердих матеріалів Національної академії наук України (м. Київ) за допомогу в постановці експериментів і обговорення отриманих результатів.

Сминтина В.А. – доктор фізико-математичних наук, професор, академік, завідувач кафедри, ректор;
Кулініч О.А. – кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник;
Свірідова О.В. – аспірант;
Глауберман М.А. – кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник, директор Учбово-науково-виробничого центру.

PACS: 78.55.NX, 78.67.BF, 81.07.TA, 81.15.FG, 81.16.MK, 81.40.TV

ISSN 1729-4428

Д.В. Корбутяк¹, Ю.В. Крюченко¹, І.М. Купчак¹, Е.Б. Каганович¹, Е.Г. Манойлов¹,
А.В. Саченко¹, О.М. Среселі²

Низькорозмірні структури кремнію та германію: екситонні стани, способи формування та фотолюмінесцентні властивості

¹ Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України,
проспект Науки, 41, Київ, 03028, Україна, e-mail: div47@isp.kiev.ua

² Фізико-технічний інститут ім. А.Ф. Иоффе РАН,
ул. Политехническая, 26, Санкт-Петербург, 194021, Росія. e-mail: olga.sreseli@mail.ioffe.ru

Проаналізовано вплив умов формування методом імпульсного лазерного осадження (ІЛО) оксидних плівок SiO₂, GeO₂ та Al₂O₃ з нанокристаллами Si і Ge на їх структурні та фотолюмінесцентні властивості. Виявлено, що в Al₂O₃-матриці завдяки її стабільності зменшуються порогові розміри нанокристалів Si і Ge. Показано, що спектри фотолюмінесценції (ФЛ) плівок оксидів SiO₂, GeO₂ та Al₂O₃ з квантовими точками Ge і Si лежать в діапазоні енергій 1,4-3,2 еВ і характеризуються часами релаксації в діапазоні від 50 нс до 20 мкс. Легування золотом дозволяє отримати спектр ФЛ, що характеризується суттєвою складовою в червоній області. Стабільність ФЛ збільшується при легуванні золотом, найбільшою стабільністю характеризуються Al₂O₃-плівки. Отримано узгодження між експериментальними спектрами ФЛ і теоретично розрахованими на основі екситонної моделі люмінесценції.

Ключові слова: наноструктури, нанокристали кремнію і германію, імпульсне лазерне осадження, оксидні плівки, фотолюмінесценція з часовим розділенням, часи релаксації фотолюмінесценції, екситонні стани.

Стаття поступила до редакції 07.02.2009; прийнята до друку 15.06.2009.

- [1] Hideki Tsuya. Present status and prospect of Si wafer for ultra large scale integration // *Japanese journal of Applied Physics*, **43** (7A), pp. 4055-4067 (2004).
- [2] Г. Матаре. *Электроника дефектов в полупроводниках*. Мир, М. 464 с. (2000).
- [3] К. Рейви. *Дефекты и примеси в полупроводниковом кремнии*. Мир, М. 471 с. (1984).
- [4] E.Sirtle, A.Adler, Chromsaure-FIUssaure als spezifisches System zur Atzgrubenentwicklung auf Silizium // *Z. Metallk*, **52** (8), S. 529-531 (1961).
- [5] Secco d'Aragona, F. Dislocation etch for (100) planes in silicon // *J. Electrochem. Soc.*, **119** (7), pp. 948 - 951 (1972).
- [6] О.А. Кулинич, А.А. Лисовская, Н.Н. Садова. О повышении выявляющей способности избирательного травления монокристаллов кремния // *УФЖ*, **35** (11), стр. 1691-1695 (1990).
- [7] Ж. Филибер, Ж. Фонтен, Э. Викарио, Ж. Энок, Ф. Морис, Ж. Рюст, Ф. Бастенер, Р. Тиксье и др., *Микроанализ и растровая электронная микроскопия*, Металлургия, М. 498 с. (1985).
- [8] Т. Карлсон. *Фотоэлектронная и ОЖЭ - спектроскопия*. Машиностроение, Л. 431 с. (1981).
- [9] М.Г. Мильвидский, В.Б. Освенский. *Структурные дефекты в монокристаллах полупроводников*. Металлургия, М. 256 с. (1984).
- [10] В.И. Никитенко. *Динамика дислокаций*. Наукова думка, Киев. 238 с. (1975).
- [11] Б.В. Петухов, Влияние динамического старения дислокаций на деформационное поведение примесных полупроводников // *ФТП*, **36** (2), стр. 129-133 (2002).
- [12] О.А. Кулинич. Механизм возникновения и свойства дефектов слоистой неоднородности в кремнии // *Известия вузов. Физика*, (3), стр. 3-7 (2006).

V.A. Smyntyna, O.A. Kulinich, O.V. Sviridova, M.A. Glauberman

A Threshold of Plastic flow in Semiconductor Silicon. Factors of Influencing

Odessa national Mechnikov university Physical faculty, department of experimental physics Pastera str., 42, Odessa, 65082, Ukraine, tel. 8-048-723-62-34eltech@elaninet.com

Modern investigational methods have been used to study factors, influencing the value of plastic mechanical stress threshold in semiconductor silicon. It is found that along with well-known factors (Frank – Read model and Alexander – Haasen model), on the value of plastic mechanical stress threshold in silicon influence, also, such factors as mechanical stresses, localized near structural defect cores, and on the boundaries of neighboring blocks and layers of silicon, and, also, localized in the regions of macrodefect (such as dendrits and double lamels) formation.

Key words: plasticity threshold, mechanical stress, relative deformation, dislocation, impurity atmospheres.

Вступ

Інтерес до квантових точок (КТ) непрямозонних напівпровідників кремнію і германію пов'язаний з дослідженням квантово-розмірних ефектів в нульвимірних структурах і потенціальними можливостями їх використання у випромінювачах світла, структурах енергонезалежної пам'яті та інших приладах наноелектроніки.

Продовжуються пошуки умов та розробка методів одержання фотолюмінесцентних (фл-) плівок з КТ Si і Ge. Аналіз літературних даних свідчить про визначальну роль структури плівок з КТ Si і Ge для спостереження фотолюмінесценції (ФЛ) у видимій області спектру при кімнатній температурі. Залучення комплексних методів дослідження, таких як рентгеноструктурний аналіз, атомно-силова мікроскопія (АСМ), дослідження спектрів інфрачервоного (ІЧ) поглинання, комбінаційного розсіяння світла, електронний парамагнітний резонанс, рентгенівська фотоелектронна спектроскопія, дозволяє визначити вплив структурних особливостей плівок на їх фл-властивості. Робіт, присвячених формуванню фотолюмінесцентних наноструктур з КТ Ge, значно

менше ніж тих, де вивчаються структури з КТ Si, і тільки в кількох розглядається одержання КТ Ge з контрольованими структурними і фл-властивостями [1].

Наноструктури з КТ кремнію та германію – це системи, які містять Si і Ge нанокристали (НК) гранично малих розмірів, при яких проявляються квантово-розмірні (КР) ефекти. В нашій роботі в якості бар'єрних областей використовувались оксидні матриці SiO₂, GeO₂ та Al₂O₃. Фотолюмінесцентні властивості таких систем залежать від розмірів НК, властивостей бар'єрного шару та їх інтерфейсу. Борівські радіуси екситонів Si та Ge монокристалів (с-Si, с-Ge) визначають розміри НК, при яких КР-ефект починає суттєво впливати на їх екситонні стани. Борівський радіус екситону в с-Si становить ~ 4 нм, тоді як в с-Ge ~ 20 нм, що зумовлено більшим значенням діелектричної проникності ($\epsilon = 15,4$) та меншими значеннями ефективних мас електронів і дірок. Тому КР-ефект в НК Ge виражений сильніше, ніж в НК Si, і хоча у вихідних монокристалічних матеріалах ширина оптичної щільності в Ge менша, ніж в Si, в системах Ge НК/GeO₂ (SiO₂, Al₂O₃) при розмірах НК менших 3-4 нм вона стає практично такою ж, як і в

аналогічних кремнієвих наноструктурах, досягаючи значень 1,4-3,0 еВ. Характерними особливостями наноструктур як з НК Si, так і з НК Ge (порівняно з c-Si та c-Ge) є їх ефективна ФЛ в області енергій 1,4-3,2 еВ при кімнатній температурі. Основний механізм ФЛ в КТ Si і Ge – випромінювальна анігіляція екситону.

Метою даної роботи є з'ясування впливу умов формування методом ІЛО оксидних плівок SiO₂, GeO₂ та Al₂O₃ з нанокристаллами Si і Ge на їх структурні та фотолюмінесцентні властивості і співставлення експериментальних та розрахованих на основі екситонної моделі спектрів ФЛ.

I. Методики формування фл-плівок оксидів з квантовими точками Si і Ge та вимірів їх структурних і фотолюмінесцентних властивостей

Фотолюмінесцентні плівки оксидів з КТ Si і Ge одержували методом ІЛО з прямого високоенергетичного та зворотного низькоенергетичного потоків частинок ерозійного факела по розробленим нами методикам [2,3]. Плівки осаджували в вакуумній камері при тисках робочого газу: кисню – 6,5 Па, аргону – від 13,5 до 200 Па. Промінь лазера YAG:Nd³⁺, що працював в режимі модульованої добротності (довжина хвилі 1,06 мкм, тривалість імпульсів 10 нс, їх частота 25 Гц, енергія в імпульсі 0,2 Дж), сканував мішень, що складалась з c-Ge, c-Si або c-Ge+c-Si. Для систем Si (Ge) НК/Al₂O₃ до складу мішені входив Al в кількості 20-70% по площині поверхні мішені. При осадженні з прямого потоку частинок ерозійного факела підкладку розміщували на відстані кілька десятків міліметрів від мішені (плівки типу I). При формуванні плівки із зворотного потоку частинок підкладка лежала в площині мішені (плівки типу II). Час осадження плівок не перевищував 60 хв.

Топометричні дослідження поверхні плівок проводились методом скануючої АСМ на мікроскопі NanoScope IIIa (Digital Instruments, США) в режимі періодичного контакту (Tapping Mode™). Характерним розміром зерна вважалась його висота, оскільки навіть після реконструкції поверхні, здійсненої за відомими алгоритмами [4], діаметр, вимірний біля основи, не відповідає реальному розміру зерна в зв'язку із неможливістю одержати на АСМ-зображенні від'ємні кути сферичних частинок.

Фазовий склад та кристалічна структура плівок контролювались методом рентгенівської дифракції на установці ДРОН-3М з використанням К_α-випромінювання Cu в схемі з фокусуючим монохроматором (LiF) перед детектором для підвищення чутливості методу.

На одержаних плівках вимірювались спектри ФЛ з часовим розділенням. Спектри вивчали в діапазонах енергій 1,4-3,2 еВ та часів релаксації від 50 нс до десятків мікросекунд. Збудження ФЛ здійснювалось випромінюванням азотного лазера (λ = 337 нм,

τ = 8 нс). Реєстрацію сигналу проводили стробоскопічно в режимі підрахунку фотонів, варіюючи час затримки імпульсу збудження і довжину строби, мінімальне значення якої складало 250 нс. Сумуючи виміряні спектри, отримували інтегральний в часі спектр ФЛ.

II. Плівки SiO₂ з германієвими і кремнієвими і квантовими точками

Формування плівок SiO₂ з КТ Ge при скануванні мішені, що складається з c-Ge+c-Si, відбувається завдяки тому, що стабільність GeO₂-фази менша, ніж SiO₂-фази (ентальпія утворення SiO₂ складає 203,4 ккал/моль, тоді як для GeO₂ – 128 ккал/моль). Тому навіть за умов, коли в мішені знаходиться однакова кількість Si та Ge, переважно окислюються атоми кремнію, формуючи SiO₂-матрицю. Метастабільні оксиди Si_{1-x}Ge_xO₂ відновлюються до Ge не тільки за допомогою водню, але й кремнію згідно реакції заміщення GeO₂ + Si = SiO₂ + Ge.

За даними рентгенофазного аналізу плівки типу I містять полікристалічну c-Ge фазу, оксид кремнію, незначну кількість полікристалічного c-Si, а також рентгеноаморфну c-Ge-фазу (з розмірами нанокристалів меншими, ніж 5 нм). У плівках типу II c-Si не виявлено, що вказує на повне окислення кремнію при таких умовах осадження плівки. Поверхня плівок цього типу (як нелегованих, так і легованих золотом) складається із зерен з чіткими границями та порами між ними. В нелегованих зразках верхня межа розмірів зерен досягає ~10 нм для зерен в області поблизу осі ерозійного факела та ~6 нм на віддалі 12 мм від осі факела, а в легованих золотом зразках ~7 нм в обох випадках із зміщенням в область менших НК максимумом розподілу НК по розмірам.

Спектри ФЛ з часовим розділенням плівок двох типів перекривають діапазон енергій 1,4-3,2 еВ та часів релаксації ФЛ від десятків наносекунд до 10 мкс (рис. 1). Ми пов'язуємо природу ФЛ одержаних плівок з екситонною фотолюмінесценцією НК Ge, занурених в SiO₂-матрицю. Спектр екситонної ФЛ НК Ge визначається як розмірами НК Ge, ефектом діелектричного підсилення електрон-діркової взаємодії SiO₂-матрицею, висотою потенціального бар'єру Ge НК/SiO₂, так і різним ступенем вкладу в ФЛ НК різних розмірів. НК з меншими розмірами випромінюють в високоенергетичній області спектру, більші за розмірами – в низькоенергетичній. Сила осцилятора більша в НК менших розмірів. Більші за розмірами НК мають більшу кількість обірваних зв'язків (ОЗ) Ge – основного каналу безвипромінювальної рекомбінації. Безвипромінювальні центри – це й ОЗ Si в SiO₂-матриці. Усі вони потребують пасивації для зменшення випромінювальної рекомбінації. Атоми кисню, азоту, золота насичують ці ОЗ. Тому леговані золотом та оброблені в кисні плівки

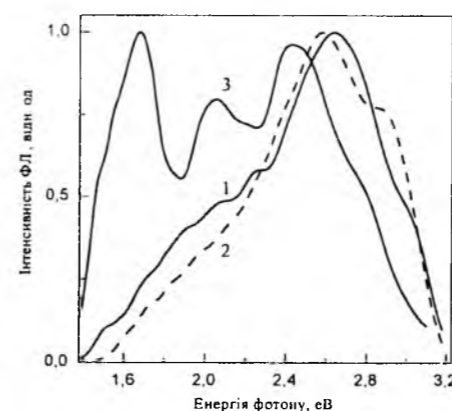


Рис. 1. Спектри ФЛ з часовим розділенням плівок SiO₂ з НК Ge (1 – нелегована плівка типу I; 2 – нелегована плівка типу II, 3 – легована золотом плівка типу II) в діапазоні часів релаксації τ: 1,2 – 0 < τ < 150 нс; 3 – 0 < τ < 6 мкс. T = 300 К.

характеризуються значною ФЛ в низькоенергетичній області спектру.

Плівки SiO₂ з КТ Si були одержані з прямого та зворотного потоків частинок ерозійного факела. Серед плівок типу I тільки зразкам, які були одержані при оптимальному тиску кисню P = 6,5 Па, була притаманна видима ФЛ. Спектр ФЛ цих зразків лежав в діапазоні енергій 1,4-3,0 еВ, а часи релаксації ФЛ складали менше 50 нс (рис. 2а). Всім плівкам типу II була властива видима ФЛ. Спектр ФЛ нелегованих зразків цього типу фактично не відрізнявся від зразків типу I. В той же час в легованих золотом зразках типу II інтенсивність ФЛ різко підвищувалася, часи релаксації збільшувалися на три порядки, досягаючи десятків мікросекунд, різко проявлялася низькоенергетична смуга при енергії 1,6 еВ (рис. 2б).

III. Плівки GeO₂ з германієвими квантовими точками

За даними рентгенофазного аналізу, плівки типу I крім дрібних кристалітів (розміром до 5 нм), які при вимірюваннях на установці ДРОН-3М є т.з. рентгеноаморфними, містять полікристалічний кубічний германій, золото та тетрагональний GeO₂. У плівках типу II жодної із цих фаз не виявлено, при цьому на рентгенограмі на кутах 20-25° присутнє широке гало низької інтенсивності, що вказує на присутність рентгеноаморфної фази Ge.

За даними АСМ, розміри зерен поверхонь плівок типу I лежать в широких межах, розподіл розмірів є мультимодальним (рис. 3а). Поверхні плівок типу II є більш однорідними, розміри зерен лежать у вузьких межах (особливо у випадку віддалення від осі факела): 3 ÷ 12 нм для плівок, сформованих поблизу осі факела (на віддалі ~ 2 мм), та 1 ÷ 6 нм для плівок,

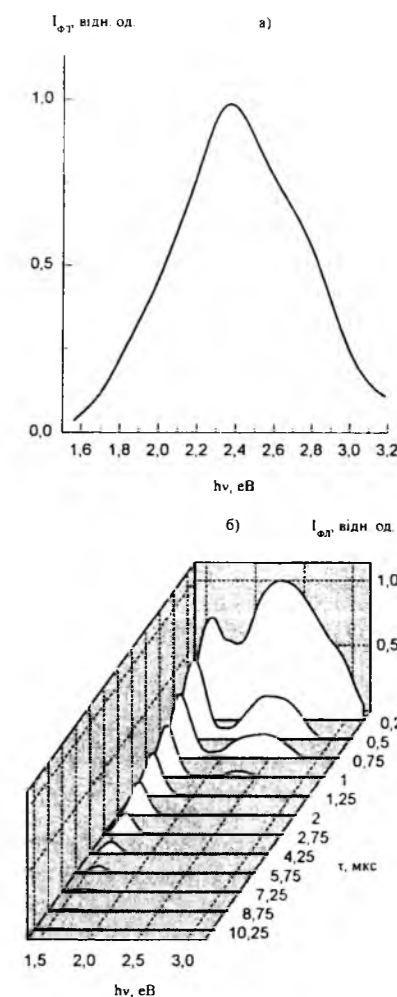


Рис. 2. Спектри ФЛ з часовим розділенням наноконкомпозитних плівок Si НК/SiO₂: а – зразки типу I; б – зразки типу II, леговані золотом. T=300 К.

сформованих на віддалі ~ 12 мм від осі факела (рис. 4, ліворуч).

Співставлення гістограм розподілу розмірів зерен поверхні та спектрів ФЛ для плівок типу I показало наступне. Хоча при дозі опромінення мішені j = 5 Дж/см² морфологія нелегованих і легованих золотом плівок є практично однаковою (рис. 3а, криві 1,2), спектри ФЛ різко відрізняються (рис. 3б, криві 1,2). Зі збільшенням дози опромінення і збільшенням кількості більших зерен (рис. 3а, крива 3), спектр ФЛ зміщується в низькоенергетичну область (рис. 3б, крива 3). Спектри ФЛ плівок, одержаних при великих дозах опромінення ~20 Дж/см² та малих дозах опромінення ~5 Дж/см² (але легованих золотом), є подібними по формі. Проте, вони відрізняються інтенсивністю та часами релаксації ФЛ: до 150 нс та 5-15 мкс, відповідно.

Спектри ФЛ нелегованих плівок типу II з Ge НК, одержаних при тиску аргону 13,5 Па, є широкими і лежать в діапазоні енергій від 1,5 до 3,2 еВ з максимумом біля 2,7 еВ (рис. 4, праворуч). Високоенергетичний пік визначається присутністю НК Ge з розмірами біля 1,5 нм. Невелика інтенсивність ФЛ в області енергій 1,4 ÷ 1,9 еВ

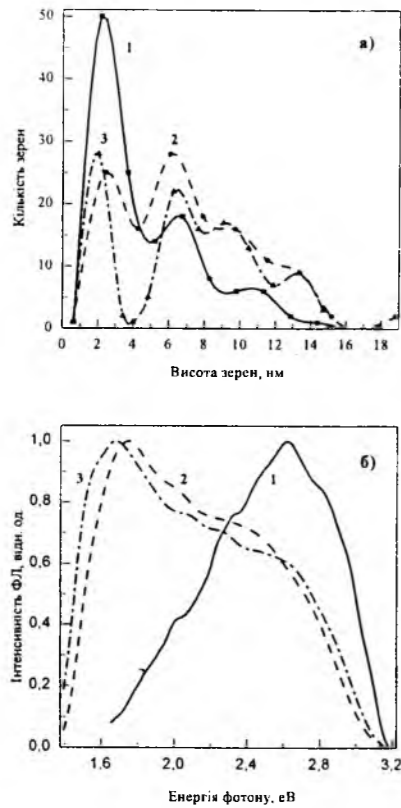


Рис. 3. Гістограми розподілу висот зерен (а) та спектри ФЛ (б) нелегованих (1,3) та легованих золотом (2) плівок з КТ Ge, сформованих з прямого потоку частинок ерозійного факелу при тиску кисню 6,5 Па та дозах опромінення мішені j , Дж/см² : 1,2 - 5; 3 - 20. ФЛ реєстрували при T=300 К у першому стробі 250 нс після лазерного імпульсу.

пов'язана з недостатньою пасивацією поверхні НК Ge з розмірами 2-3 нм. Про це свідчать і часи релаксації ФЛ, котрі не перевищують 150 нс. Спектри ФЛ, виміряні на підкладинці поблизу та на віддалі від осі факелу, мало відрізняються (рис.4а, криві 1,2), що вказує на те, що для управління положенням максимумів ФЛ необхідно не тільки вибирати умови одержання плівок, що забезпечать сепарацію розмірів НК, а й пасивацію НК з розмірами 2-3 нм. Нам вдалось це здійснити в плівках, осаджених при тиску аргону 100 Па (рис. 4б). Спектри ФЛ, виміряні на ділянках підкладинки поблизу (крива 1) та на віддалі (крива 2) від осі ерозійного факелу, значно відрізняються. Перший спектр широкий, з двома максимумами при 1,95 та 2,6 еВ, другий – вузький, з максимумом в діапазоні 2,5-2,9 еВ. Якщо часи релаксації ФЛ першого спектру складають 1 мкс, то другого – менше 100 нс. Наявність низькоенергетичної смуги в першому спектрі свідчить про проявлення в фотолюмінесценції НК Ge з розмірами понад 1,5 нм, тобто не тільки про присутність НК з розмірами 2-3 нм, але і їх пасивацію киснем, концентрація якого в аргоні при тиску 100 Па виявилась для цього достатньою.

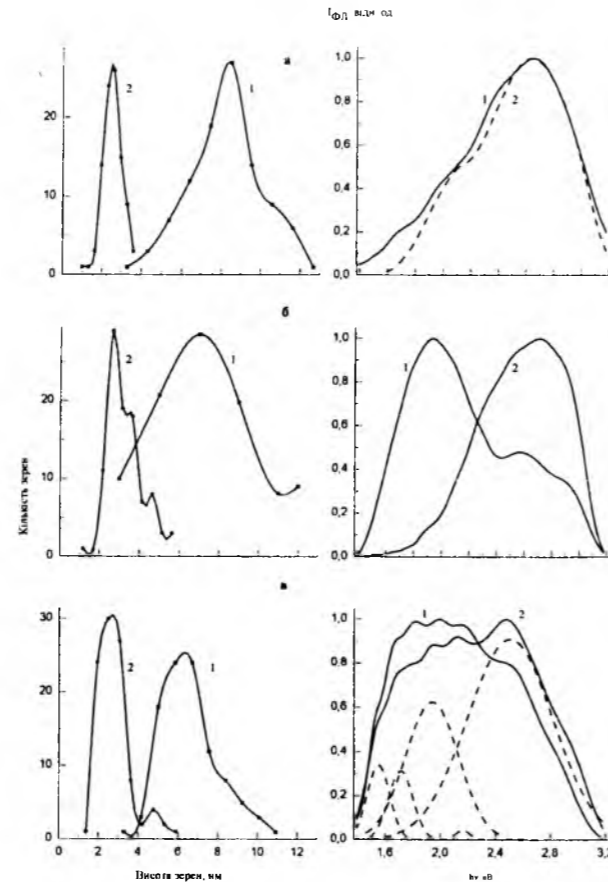


Рис. 4. Гістограми розподілу висот зерен (ліворуч) та спектри ФЛ (праворуч) нелегованих (а, б) та легованих золотом (в) плівок GeO₂ з КТ Ge, сформованих зі зворотного потоку частинок ерозійного факелу поблизу (1) та на віддалі (2) від осі факелу при дозі опромінення мішені 5 Дж/см² та тиску аргону p_{Ar} , Па : а, в – 13,5; б - 100. Пунктирні криві на рис.4в, праворуч – гаусіани розкладу кривої 2. T = 300 К.

Рис. 4в, праворуч, демонструє вплив легування золотом на спектри ФЛ плівок типу II. Ці плівки характеризуються високою інтенсивністю ФЛ, широкою областю великих значень інтенсивності ФЛ при енергіях від 1,6 до 2,6 еВ, наявністю кількох смуг ФЛ. Як висока інтенсивність ФЛ, так і великі часи релаксації ~6 мкс обумовлені пасивацією золотом ненасичених зв'язків германію.

Таким чином, методом АСМ виявлені залежності розмірів НК та їх розподілу від умов формування плівок. Встановлена можливість контролю розмірів НК Ge шляхом вибраної сукупності технологічних параметрів (доза опромінення мішені, тиск робочого газу, легування золотом, напрямок потоку частинок ерозійного факелу до підкладинки). Методом ФЛ з часовим розділенням виявлено, що випромінювальні властивості одержаних плівок визначаються не тільки розподілом розмірів НК Ge, але й різним вкладом в фотолюмінесценцію НК різних розмірів та різною пасивацією поверхні більших за розміром НК. Плівки мають ефективну ФЛ у видимій області спектру при кімнатній температурі.

IV. Плівки Al₂O₃ з кремнієвими і германієвими квантовими точками

На рис. 5, кр.2' продемонстровано, що для легованих золотом плівок системи Si НК/Al₂O₃ тенденція бімодальності спектра ФЛ зберігається.

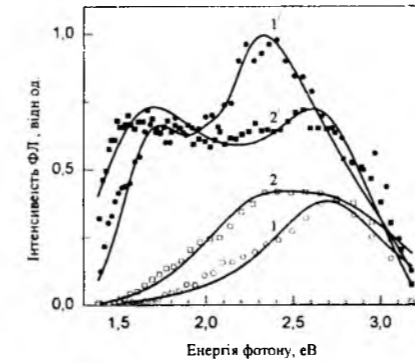


Рис. 5. Спектри ФЛ в діапазоні часів $0 < \tau < 250$ нс плівок систем: 1, 1' – Ge НК/Al₂O₃, 2, 2' – Si НК/Al₂O₃. 1, 2 – нелеговані плівки, 1', 2' – леговані золотом. Точки – експеримент, суцільні криві – результат розрахунку. T = 300 К.

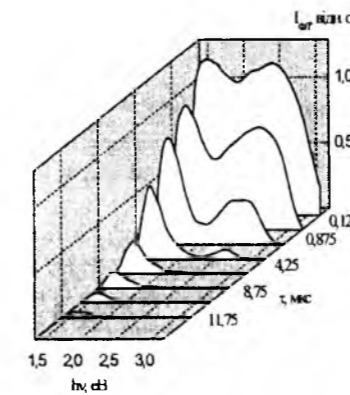


Рис. 6. Кінетика ФЛ при T=300 К плівки системи Si НК/Al₂O₃, легованої золотом.

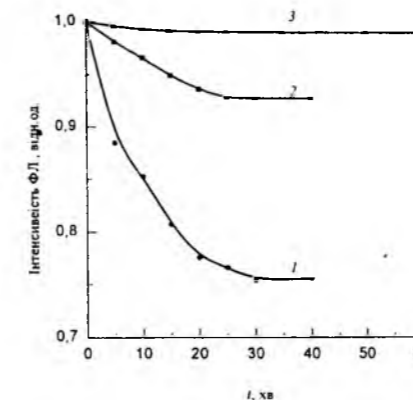


Рис. 7. Нестабільність інтенсивності ФЛ у часі при опроміненні азотним лазером плівок наноструктур Ge НК/GeO₂ (1 – нелегованої, 2 – легованої золотом) та нелегованої наноструктури Ge НК/Al₂O₃ (3).

Спектри ФЛ нелегованих плівок систем Ge(Si) НК/Al₂O₃ (рис. 5, кр.1, 2) змінені у

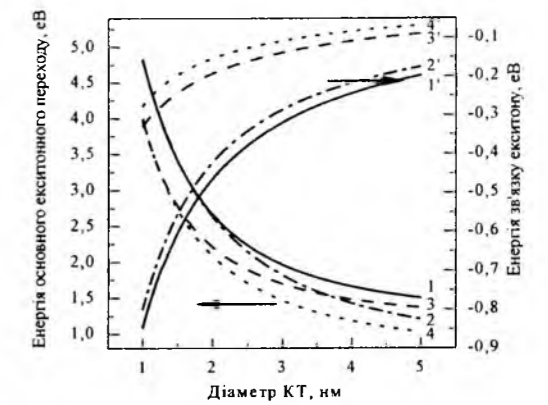


Рис. 8. Розраховані енергії зв'язку екситонів (1 – 4) і екситонних переходів (1' – 4') для систем: 1, 1' – Si НК/SiO₂; 2, 2' – Ge НК/SiO₂; 3, 3' – Si НК/Al₂O₃; 4, 4' – Ge НК/Al₂O₃.

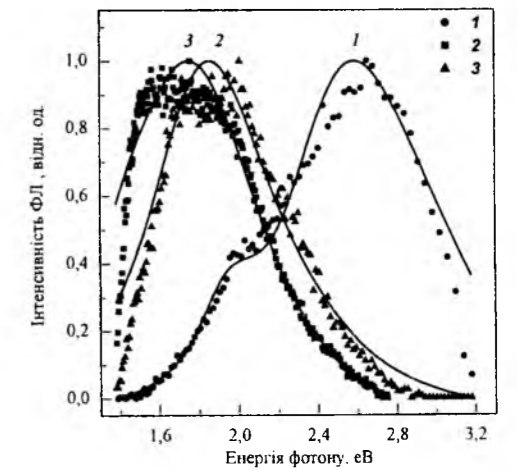


Рис. 9. Спектри фотолюмінесценції трьох різних GeO₂-плівок (1-3) з НК Ge, одержаних методом імпульсного лазерного осадження. ФЛ реєстрували у першому стробі 250 нс після лазерного імпульсу при T=300 К. Точки – експеримент, суцільні криві – результат теоретичного розрахунку.

високоенергетичну частину спектра, окремі смуги чіткіше виражені для плівок систем Ge НК/Al₂O₃. Для прикладу, на рис. 6 продемонстровано кінетику ФЛ плівки Si НК/Al₂O₃, легованої золотом. Багатомодальність спектра ФЛ плівок з КТ Ge визначається багатомодальним розподілом розмірів НК Ge при високих рівнях інтенсивності опромінення мішені. Топометричні дослідження поверхні плівок методом скануючої АСМ свідчать на користь саме цього припущення.

На рис. 7 представлені результати дослідження стабільності ФЛ у часі (при лазерному збудженні з довжиною хвилі 337 нм) плівок наноструктур Ge НК/GeO₂ і Ge НК/Al₂O₃. З рис. 7 видно, що при легуванні золотом стабільність ФЛ плівок різко зростає. Найбільшу стабільність ФЛ мають плівки Al₂O₃, отже використання Al₂O₃ в якості бар'єрної

Таблиця 1
Параметри матеріалів, використані при розрахунках екситонних станів в системах Ge НК/Al₂O₃ та Si НК/Al₂O₃

Матеріал	Ефект. маса електрону, m_e/m_0	Ефект. маса дірки, m_h/m_0	Ширина забороненої зони E_g , eV	Розрив зони провідності U_c , eV	Розрив валентної зони U_v , eV	Діелектрична проникливість ϵ
Ge	0,123	0,33	0,67	2,92	5,21	16
Si	0,25	0,5	1,17	2,8	4,83	11,7
Al ₂ O ₃	1,0	1,0	8,8	–	–	9

Таблиця 2

Параметри підгонки для спектрів ФЛ трьох зразків GeO₂ з НК Ge

Зразок	Середній діаметр КТ \bar{D} , нм	Середньо-квадратичний розкид по розмірах КТ σ , нм	Параметр квантово-меоскопічного уширення Γ_0 , eV
1	1,3	0,9	1,79
2	2,9	1,2	1,00
3	2,2	0,5	0,68

Таблиця 3

Параметри підгонки для спектрів ФЛ нелегованих і легованих золотом плівок Al₂O₃ з КТ Si і Ge

№ з/п	КТ	Смуга ФЛ		Середній діаметр КТ \bar{D} , нм	Середньо-квадратичний розкид по розмірах КТ σ , нм
		в/е	н/е		
1	Si	+		1,6	0,52
2	Ge	+		1,5	0,1
3	Si<Au>	+		1,7	0,13
4			+	2,5	0,76
5	Ge<Au>	+		1,4	0,36
6			+	2,5	0,24

фази для НК Si та Ge надійно забезпечує стабільність фл-властивостей таких плівок.

V. Результати аналізу екситонних станів і спектру екситонної ФЛ оксидних плівок з КТ Ge і Si

Для розрахунку екситонних спектрів КТ Si і Ge ми скористалися методикою, що була розвинута в роботі [5]. На рис.8 показано розраховані залежності енергії основного екситонного переходу E_{x0} (кр. 3 і 4) та енергії зв'язку екситону E_b (кр. 3' і 4') від діаметру D кремнієвих та германієвих КТ в матриці Al₂O₃. Для порівняння наведено також розраховані залежності $E_{x0}(D)$ (кр. 1, 2) і $E_b(D)$ (кр. 1', 2') для Si і Ge НК в матриці SiO₂. Використані при розрахунках значення параметрів наведено в таблиці 1.

На рис. 9, як приклад, наведено спектри ФЛ з часовим розділенням для трьох плівок GeO₂ з КТ Ge. Перша плівка (крива 1) одержана при осадженні НК

зі зворотного потоку частинок факелу, тиску аргону 13,5 Па та дозі опромінення с-Ge-мішені 5 Дж/см². Домішки кисню в аргоні при таких малих тисках недостатньо для пасивації ненасичених зв'язків Ge навіть невеликої кількості великих за розмірами НК Ge. Тому спектр ФЛ знаходиться у високоенергетичній області з максимумом при 2,65 eV і малими часами релаксації ФЛ, що не перевищують 150 нс.

Для зміщення спектра ФЛ в більш низькоенергетичну область з максимумом при 1,8 eV та збільшення інтенсивності ФЛ (друга плівка) дозу опромінення мішені збільшили до 20 Дж/см², а тиск аргону – до 100 Па. При цьому спостерігали збільшення розмірів НК. Більші значення тиску аргону забезпечили пасивацію поверхні НК киснем, що міститься в аргоні. Тому основний внесок в ФЛ внесли більші за розмірами НК Ge, відповідно спектр зсунувся в низькоенергетичну область, а часи релаксації ФЛ зросли до 20 мкс (кр.2).

Третю плівку одержано при осадженні з прямого потоку частинок факелу при тиску кисню 6,5 Па і

дозі опромінення 20 Дж/см². При осадженні з прямого потоку частинок при малих значеннях тиску робочого газу і великих дозах опромінення мішені розподіл НК Ge за розмірами виявляється зсунутим у бік більших НК. Для пасивації НК та спостереження спектра ФЛ у низькоенергетичній області з максимумом при 1,65 eV плівку додатково легували золотом. При цьому часи релаксації ФЛ досягали 6 мкс.

Параметри моделі, що були одержані при підгонці, наведено в таблиці 2. З рисунка 9 видно, що отримано досить добре узгодження між експериментальними і теоретичними залежностями в широкому спектральному діапазоні енергій випромінювання від 1,5 до 3,2 eV. Спостерігається кореляція між значеннями середніх розмірів КТ і енергією максимуму спектрів ФЛ. Наведені результати свідчать про те, що при достатньо малих розмірах КТ Ge, як і у випадку КТ Si [5], фотолюмінесценція має екситонний характер, а максимуми смуг ФЛ в них порівняні за енергією. Це виявилось можливим завдяки більш вираженим ефектам розмірного квантування в германії порівняно з кремнієм.

Було проведено узгодження розрахованих спектрів ФЛ з експериментальними в широкому діапазоні енергій і у випадку НК Si і Ge в Al₂O₃-плівці (рис.7). Середні розміри КТ \bar{D} в розподілах, що формують високо- і низькоенергетичні (в/е, н/е) смуги ФЛ, і дисперсія розмірів КТ σ наведені в таблиці 3. Простежується відповідність між середніми розмірами КТ і енергетичними положеннями максимумів ФЛ. Це свідчить на користь достовірності прийнятої моделі ФЛ.

Висновки

Таким чином, в даній роботі показано, що умови формування імпульсним лазерним осадженням оксидних плівок з Si і Ge квантовими точками значною мірою впливають на їх структуру і, відповідно, на їх випромінювальні властивості у видимій області спектру при кімнатній температурі. Доведено, що при осадженні фотолюмінесцентних плівок з прямого та зворотного потоків частинок ерозійного факелу в атмосфері кисню та аргону з

тиском в діапазоні 5 – 100 Па, густині енергії опромінення мішені ІАГ:Nd³⁺ лазером 5 – 20 Дж/см², при використанні мішеней на основі монокристалічного Si та Ge плівки отримуються двофазними. Вони містять НК Si і Ge з розмірами від одиниць до десятків нанометрів та бар'єрну SiO_x, GeO_x-(1 < x ≤ 2) або Al₂O₃-фазу. При осадженні зі зворотного потоку частинок на підкладку, що розташована в площині мішені, має місце сепарація НК Si і Ge за розмірами.

Атоми золота, що легують плівки, відіграють роль центрів кристалізації, розміри НК Si і Ge збільшуються. При легуванні має місце трансформація бар'єрної фази SiO_x (1 < x ≤ 2) від слабоокислених молекулярних комплексів до сильноокислених. Легований золотом бар'єрний шар навколо квантових точок Si і Ge має практично стехіометричний склад. Атоми золота насичують обірвані зв'язки кремнію та германію на поверхні НК Si і Ge та в SiO_x- і GeO_x-фазах, що зменшує густину центрів безвипромінювальної рекомбінації.

Встановлено, що при використанні мішені з однаковою кількістю Si та Ge (Si+Ge) формується SiO₂-матриця, а GeO₂-фаза відновлюється до Ge за допомогою Si. При введенні Al в Si(Ge)-мішень, атоми Al інтенсивно зв'язуються з киснем, відбираючи його від Si(Ge), і таким чином формується Al₂O₃-матриця. Виявлено, що в Al₂O₃-матриці завдяки її стабільності зменшуються порогові розміри НК Si і Ge.

Показано, що спектри ФЛ плівок оксидів SiO₂, GeO₂ та Al₂O₃ з квантовими точками Ge і Si лежать в діапазоні енергій 1,4-3,2 eV, і характеризуються часами релаксації в діапазоні від 50 нс до 20 мкс. Легування золотом дозволяє отримати спектр ФЛ, що характеризується суттєвою складовою в червоній області. Стабільність ФЛ збільшується при легуванні золотом, найбільшою стабільністю характеризуються Al₂O₃-плівки.

Робота виконана в рамках спільного міжнародного українсько-російського проекту НАН України та РФФД Російської Федерації 2008-2009 рр.

- [1] Э.Б. Каганович, Э.Г. Манойлов, Е.В. Бегун, С.В. Свечников. Получение и фотолюминесценция Si_{1-x}Ge_xO₂ пленок с Ge квантовыми точками и излучающими локальными центрами (обзор) // *Оптоэлектроника и полупроводниковая техника*, **41**, сс. 5-45 (2006).
- [2] А.В. Саченко, І.О. Соколовський, Е.Б. Каганович, Е.Г. Манойлов. Аналіз спектрів екситонної фотолюмінесценції плівок з кремнієвими квантовими точками // *УФЖ*, **51** (8), сс. 800-804 (2006).
- [3] Э.Б. Каганович, Э.Г. Манойлов, Е.В. Бегун. Фотолюминесценция германиевых квантовых точек, сформированных импульсным лазерным осаждением // *ФТП*, **41** (2), сс. 177-181 (2007).
- [4] П.М. Литвин, О.С. Литвин, І.В. Прокопенко, Е.Б. Каганович, І.М. Кізяк, Е.Г. Манойлов. Структура фотолюмінесцентних плівок нанокристалічного кремнію, одержаних методом імпульсного лазерного осадження // *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*, **1** (2), сс. 601-610 (2004).

- [5] И.М. Купчак, Д.В. Корбутяк, Ю.В. Крюченко, А.В. Саченко, И.О. Соколовский, О.М. Сресели. Характеристики экситонов и экситонная фотолюминесценция структур с кремниевыми квантовыми точками // *ФТП*, **40** (1), сс. 98-107 (2006).

УДК 537.611.3

ISSN 1729-4428

D.V. Korbutyak¹, Yu.V. Kryuchenko¹, I.M. Kupchak¹, E.B. Kaganovich¹, E.G. Manoilo¹,
A.V. Sachenko¹, O.M. Sreselii²

Low-Dimensional Silicon and Germanium Structures: Exciton States, Formation Methods and Photoluminescence Properties

¹ V. Lashkarev Institute of Semiconductor Physics, National Academy of Sciences of Ukraine,
Prospekt Nauky 41, Kyiv 03028, Ukraine; e-mail: div47@isp.kiev.ua

² Ioffe Physicotechnical Institute, Russian Academy of Sciences, ul. Politekhnikeskaya 26, St. Petersburg,
194021, Russia; e-mail: olga.sreseli@mail.ioffe.ru

An influence of pulse laser deposition conditions on structural and photoluminescence properties of SiO₂, GeO₂ and Al₂O₃ oxide films with Si and Ge nanocrystals has been analyzed. It has been found that due to higher stability of Al₂O₃-films the threshold sizes of Si and Ge nanocrystals are decreased in Al₂O₃-matrix comparing to SiO₂ and GeO₂ matrices. It has been shown that photoluminescence (PL) spectra of oxide films SiO₂, GeO₂ та Al₂O₃ with Si and Ge quantum dots are lying in the energy range 1.4 – 3.2 eV. The relaxation times of the PL are lying in the range from 50 ns to 20 mcs. PL of the films doped with gold is characterized by a substantially increased contribution of luminescence in the red region of the spectra. Moreover, gold doping increases stability of the PL of the films; the largest PL stability has been found to be realized in Al₂O₃-films. An agreement has been achieved between experimentally measured PL spectra and calculated theoretically on the base of the exciton model of the PL.

О.В. Безус, Ю.О. Мамалуй, Ю.А. Сірчук

Індукований спіно-переорієнтаційний фазовий перехід у двошаровій ферит-гранатовій плівці

Донецький національний університет,
83055, Донецьк, вул. Університетська, 24,
E-mail: covote@skif.net, julia@sktel.com.ua

Проведені експериментальні дослідження поведінки доменної структури (ДС) при зміні температури у двошаровій плівці фериту-гранату, яка має в одному із шарів точку компенсації (T_K), та в одношарових плівках-“свідках”. Досліджено декілька фазових переходів (ФП) у ДС, що обумовлені поворотом вектора намагніченості в одному з шарів під впливом підмагнічуючого поля іншого шару. При наближенні до T_K (охолодження) виявлено спіно-переорієнтаційний фазовий перехід (СПФП), що відбувається завдяки спільній дії намагніченості рідкісноземельної підгратки та підмагнічуючих полів шарів плівки. Виявлено утворення кільцевих доменів при обов'язковій умові існування кризних доменів. Для пояснення експериментальних результатів використана концепція магнітостатичного тиску (P) у ДС.

Ключові слова: доменна структура (ДС), температура магнітної компенсації (T_K), фазовий перехід (ФП), спіно-переорієнтаційний фазовий перехід (СПФП), циліндричний магнітний домен (ЦМД), смугова доменна структура (СДС), намагніченість (M), магнітостатичний тиск (P).

Стаття постуила до редакції 16.04.2008; прийнята до друку 15.06.2009.

Вступ

Поведінка доменної структури (ДС) у двошаровій ферит-гранатовій плівці, що має в одному з шарів точку магнітної компенсації (T_K), викликає особливу цікавість, тому що на ДС у двошаровій плівці впливає не тільки кубічна та наведена одновісна анізотропія, але й взаємодія шарів. Між шарами існує як магнітостатична, так і обмінна взаємодія. Ця взаємодія залежить від співвідношення намагніченості у шарах і змінюється з температурою. Завдяки оптичній прозорості плівки можна візуально спостерігати результат впливу всіх дій на ДС. У [1] обмінна взаємодія описується введенням додаткових доменних меж, паралельних поверхні розділу шарів і розділяючих деякі домени верхнього і нижнього шарів. Експериментально було встановлено, що обмінна взаємодія ферит-гранатових плівок мінімальна, якщо їх відповідні залізни підгратки паралельні. В [2] вивчені орієнтаційні фазові переходи (ФП) у двошаровій плівці, індуковані полем зміщення. В [3] експериментально досліджено поведінку ДС при зміні температури плівки, що має в одному з шарів T_K . Поблизу T_K знайдено спіно-переорієнтаційний фазовий перехід (СПФП). Запропоновані моделі ДС, що реалізуються

в дослідженому температурному інтервалі. В [4-6] вивчені поблизу T_K СПФП в одношарових плівках з різною величиною одновісної анізотропії. Було показано, що спіно-переорієнтаційним фазовим переходам в цих плівках відповідають різні механізми повороту вектора намагніченості. Дана робота є продовженням досліджень [3-6].

У роботі поставлена задача вивчити поведінку рівноважної ДС при зміні температури (T) як в двошаровій плівці, в одному з шарів якої є T_K , так і в одношарових плівках-“свідках” та зробити пояснення за допомогою концепції магнітостатичного тиску.

I. Опис експериментальних результатів

Плівки вирощені методом рідинно фазної епітаксії на гадоліній-галієвому гранаті з наведеною одновісною анізотропією уздовж осі <111>, перпендикулярно поверхні плівки. Верхній шар плівки складу $(YEu)_3(FeGa)_5O_{12}$ не має T_K , нижній шар $-(YGdTm)_3(FeGa)_5O_{12}$ має T_K поблизу 120 К. Дослідження проводили на магнітооптичній установці, де можна було змінювати температуру у

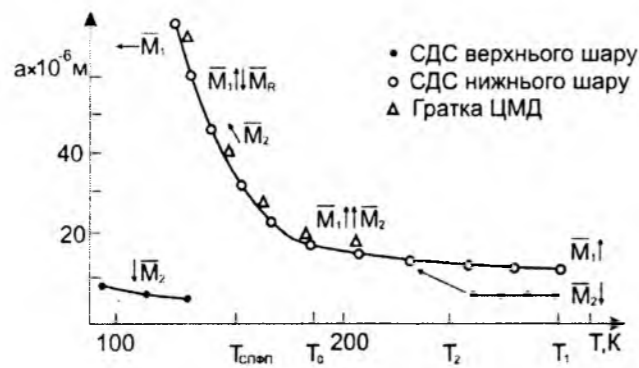


Рис. 1. Температурна залежність періоду ДС при охолодженні.

діапазоні від 90 К до температури Нееля та діяти на плівку двома видами магнітних полів: імпульсним моно полярним магнітним полем, перпендикулярним площині плівки, та полем зміщення. Завдяки ефекту Фарадея ДС можна було спостерігати візуально та фотографувати. СПФП та T_K реєструвалися за зміною кольору ДС. При кожній T на ДС діяли імпульсним магнітним полем, а потім його вимикали. Таким чином створювалася рівноважна ДС.

1. Поведінка ДС при зниженні температури

При кімнатній T у плівці спостерігалися два види смугової доменної структури (СДС) з різними періодами (a), які зберігалися у інтервалі температур $T_1 - T_2$ (рис. 1). При T_2 з'явилася кризна ДС. При подальшому зниженні T можна було створити окрім СДС циліндричні магнітні домени (ЦМД) і навіть ґратку ЦМД. При T_0 спостерігалися кільцеві домени. Параметри ДС поступово збільшувались. При $T_{слеп}$ колір ДС різко змінився із оранжевого на темно-коричневий, тобто відбувся СПФП. ЦМД набули форми еліпсу. При наближенні до T_K нижнього шару

відбулося роз'єднання ДС: у нижньому шарі спостерігалася монодоменність, у верхньому – смугова ДС оранжевого кольору.

2. Поведінка ДС при підвищенні температури

При 90 К спостерігалися оранжевого кольору СДС верхнього шару та монодоменність нижнього шару (рис. 2). При віддаленні від T_K виникли оранжевого кольору смугові домени нижнього шару, потім ЦМД і ґратка ЦМД. Поблизу T_0 спостерігалися кризні кільцеві домени та кризна смугова ДС, яка зберігалася до T_2 . При T_2 відбулося роз'єднання СДС: утворилися смугові домени з різними періодами. При нагріванні плівки СПФП не спостерігався.

У одношарових плівок-“свідків” температурні залежності періодів ДС мали монотонний характер. У поведінці ДС двошарової плівки при порівнянні зі “свідками” є чотири відмінності: зміна кольору ДС при наближенні до T_K (охолодження); наявність кризної ДС при середніх температурах; роз'єднання ДС верхнього та нижнього шарів при високій T ; спостерігається кільцевий домен.

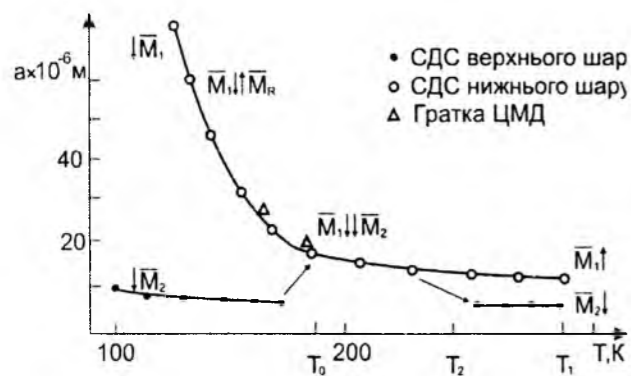


Рис. 2. Температурна залежність періоду ДС при нагріванні.

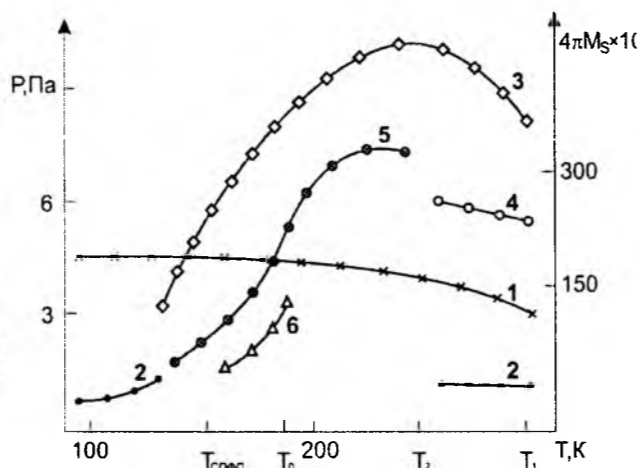


Рис. 3. Температурні залежності намагніченості насичення $4\pi M_s$ та магнітостатичного тиску P при охолодженні: 1,2 – верхнього шару; 3,4 – нижнього шару; 5,6 – P кризних СДС та ґратки ЦМД.

II. Обговорення результатів

Для пояснення експериментальних результатів було застосовано термодинамічний підхід з використанням концепції магнітостатичного тиску P в ДС. Тиск рівноважної смугової ДС був розрахований з енергії СДС [7] за формулою:

$$P = \frac{8M_s^2}{\pi} \left[2 \arctg \frac{\pi h}{a} + \frac{a}{\pi h} \ln \frac{a^2}{a^2 + \pi^2 h^2} \right],$$

де M_s – намагніченість насичення, a – період СДС, h – товщина плівки.

При охолодженні в інтервалі $T_1 - T_2$ вектори намагніченості обох шарів антипаралельні ($\bar{M}_1 \uparrow \bar{M}_2$). Оскільки M_1 нижнього шару більше M_2 верхнього шару (рис. 3), то при зниженні T підмагнічуюче поле примусило повернутися \bar{M}_2 паралельно \bar{M}_1 . Якщо $\bar{M}_1 \uparrow \bar{M}_2$, то може існувати кризна ДС, яка спостерігається при $T < T_2$. Як було показано у [3], при таких температурах це енергетично вигідна структура. При цьому слід враховувати тільки магнітостатичну взаємодію [1]. При T_2 спостерігався стрибок тиску (рис. 3). Це говорить про те, що відбувся ФП у ДС верхнього шару, оскільки саме там відбулося обертання \bar{M}_2 на 180° . При подальшому зниженні T , коли магнітостатичний тиск СДС став дорівнювати тиску ґратки ЦМД, з'явилася можливість створити імпульсним полем кризну ґратку ЦМД. ґратка ЦМД існувала у тому інтервалі температур, в якому ще не виникла намагніченість рідкісноземельної підґратки (\bar{M}_R) в нижньому шарі, де є T_K . Намагніченість рідкісноземельної підґратки виникає у напрямку, протилежному напрямку \bar{M}_1 залізної підґратки нижнього шару. Вона діє як розмагнічуюче поле на ЦМД, оскільки намагніченість в середині ЦМД має напрямок, протилежний \bar{M}_1 та \bar{M}_2 залізних підґраток обох шарів. Намагніченість нижнього шару стала менше ніж верхнього, тому з'явилася необхідність повороту вектора намагніченості ЦМД. Вектор M ЦМД утворив кут з вертикальною віссю. з'явилася кутова фаза, в наслідок чого змінився колір доменів з оранжевого на темно-коричневий. Таким чином, у двошаровій плівці відбувся СПФП із осьової фази в кутову фазу завдяки сумарній дії рідкісноземельної підґратки нижнього шару та підмагнічуючого поля верхнього шару. При наближенні до T_K , коли \bar{M}_R компенсується \bar{M}_1 залізної підґратки, у верхньому шарі створюються домени з тією орієнтацією \bar{M}_2 , яка була при високій T (рис. 1, рис. 3), тобто вигідною для верхнього шару. Вплив підмагнічуючого поля верхнього шару на утворення кутової фази підтверджує спостереження поведінки ДС в одношаровій плівці-“свідку” ($Y\text{Gd}\text{Tm}$), ($Fe\text{Ga}$), O_{12} . У тому інтервалу температур, де орієнтуються спіни рідкісноземельної

підґратки, у “свідка” не спостерігається кутова фаза. СПФП не відбувається. Отже, дії однієї рідкісноземельної підґратки без підмагнічуючого поля (що надавав верхній шар) недостатньо.

При нагріванні від T_K залізних підґраток обох шарів спрямовані паралельно тому, що поле верхнього шару підмагнічує нижній шар з T_K . \bar{M}_1 залізної підґратки під впливом підмагнічуючого поля верхнього шару набуло напрямку результуючої намагніченості верхнього шару, \bar{M}_R рідкісноземельної підґратки спрямована антипаралельно. Кутова фаза не з'являється, оскільки дії тільки рідкісноземельної підґратки недостатньо, про що говорилось раніше. При нагріванні СПФП не спостерігається. Поблизу T_0 , коли M_R наближається до нуля, з'являється кризна смугова ДС, відбувається стрибок магнітостатичного тиску, тобто відбувається ФП у ДС. При більш високих T , коли намагніченість нижнього шару набуває більшої величини. \bar{M}_1 залізної підґратки нижнього шару перевертається і стає антипаралельним \bar{M}_2 верхнього шару. Доменні структури роз'єднуються. Відбувається ФП у ДС та спостерігається стрибок тиску (T_2 , рис. 2, рис. 4).

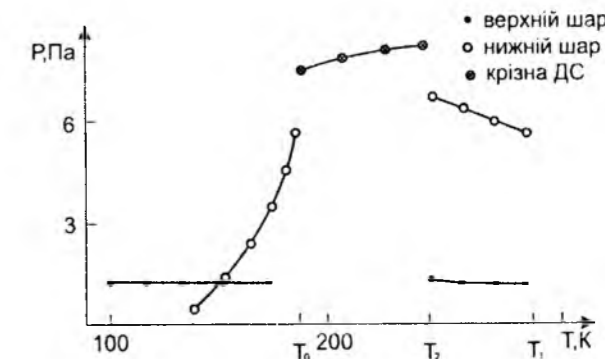


Рис. 4. Температурні залежності магнітостатичного тиску при нагріванні.

Отже, при зміні T у рівноважній ДС спостерігалася декілька індукованих підмагнічуючих полями шарів плівки ФП та один СПФП. Оскільки механізми ФП у двошаровій плівці відрізняються від ФП у ДС, які ми раніше розглядали у роботах [8,9], то є потреба обговорити їх докладніше. При охолодженні поблизу T_2 у ДС відбувається ФП шляхом оберту на 180° вектора \bar{M}_2 верхнього шару під впливом підмагнічуючого поля нижнього шару. Наслідком цього є утворення кризної смугової ДС та стрибок магнітостатичного тиску. При нагріванні плівки поблизу T_0 відбувається ФП завдяки зникненню протидіючого поля рідкісноземельної підґратки. Як наслідок – утворення кризної СДС та стрибок тиску. Поблизу T_2 відбувається ФП шляхом оберту на 180° вектора \bar{M}_1 нижнього шару завдяки росту з температурою власної намагніченості.

У одношарових плівках, як було показано нами у роботах [8,9], ФП першого роду супроводжувався

стрибком магнітостатичного тиску ДС. При ФП другого роду тиск змінювався повільно. Отже, зважаючи на це, можна сказати, що у двошаровій плівки відбувалися ФП першого роду. Окрім того, ФП двошарової плівки були спонтанними, адже вони відбувалися при зміні T без дії зовнішніх магнітних полів, але в той же час вони були індуковані залежними від температури підмагнічуючими полями шарів плівки.

Поблизу T_0 , де орієнтуються спіни рідкісноземельної підґратки, спостерігається кільцевий домен. Це два коаксіальних ЦМД з антипаралельною орієнтацією векторів намагніченості. Поява кільцевих доменів можлива тільки при умові утворення кризних доменів. Два діаметра кільцевих доменів визначаються різною величиною M_1 та M_2 обох шарів.

Висновки

У ДС двошарової плівки відбувається декілька ФП першого роду при зміні T . ФП обумовлені поворотом вектора намагніченості в одному з шарів

під впливом підмагнічуючого поля іншого шару. При ФП відбуваються стрибки магнітостатичного тиску в ДС. Спостерігається енергетично вигідна кризна ДС при паралельній орієнтації \vec{M}_1 і \vec{M}_2 обох шарів. При віддаленні від T_K (нагрівання), тільки після розорієнтації спінів рідкісноземельної підґратки, відбувається ФП та з'являються кризні домени.

Поблизу T_K нижнього шару спостерігається результат сумарної дії намагніченості рідкісноземельної підґратки та підмагнічуючи полів. При наближенні до T_K (охолодження), завдяки цій дії, з'являється кутова фаза та відбувається індукований СПФП.

Безус О.В. – аспірант;
Мамалуй Ю.О. – доктор фізико-математичних наук, професор;
Сірюк Ю.А. – кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник, докторант.

- [1] A.H. Bobeck, S.L. Blank, H.J. Levinstein. Multilayer Epitaxial Garnet Films for Magnetic Bubble Device. Hard Bubble Suppression // *Bell. Syst. Techn. J.*, **51**(6), pp. 1431-1435 (1972).
- [2] А.И. Беляева, О.В. Милославская, В.П. Юрьев, В.А. Потакова. Ориентационные переходы в двухслойной феррит-гранатовой пленке, индуцируемые полем смещения // *ФТТ*, **26**(1), сс. 3250-3254 (1984).
- [3] А.В. Безус, Ю.А. Мамалуй, Ю.А. Сірюк. Доменная структура двухслойных магнитных пленок с различными характеристиками слоев // *Функциональные материалы*, **11**(3), сс. 491-495 (2004).
- [4] Ю.О. Мамалуй, Ю.А. Сірюк. Поведінка доменної структури поблизу точки компенсації та спінової переорієнтації // *Фізика і хімія твердого тіла*, **7**(4), сс. 650-655 (2006).
- [5] Я.И. Грановский, А.А. Леонов, Ю.А. Мамалуй, Ю.А. Сірюк. Доменные границы в пленках с угловой доменной структурой // *Известия РАН. Серия физическая*, **70**(7), сс. 956-958 (2006).
- [6] Ja.I. Granovskii, A.A. Leonov, Ju.A. Mamalui, Ju.A. Siryuk. Energy and orientation of Bloch type domain walls in magnetics with mixed anisotropy // *J. "Functional materials"*, **13**(3), pp. 1-5 (2006).
- [7] А.Н. Богданов, Д.А. Яблонский. К теории доменной структуры ферритмагнетиков // *ФТТ*, **22**(3), сс. 680-687 (1980).
- [8] Ю.А. Мамалуй, Ю.А. Сірюк, А.В. Безус. Решетка цилиндрических магнитных доменов вблизи точки компенсации // *ФТТ*, **45**(9), сс. 1645-1652 (2003).
- [9] Ю.А. Мамалуй, Ю.А. Сірюк, Э.А. Завадский. Термодинамический подход при изучении фазовых переходов в решетках цилиндрических магнитных доменов // *Известия РАН. Серия физическая*, **69**(7), сс. 1023-1026 (2005).

A.V. Bezus, Ju.A. Mamalui, Ju.A. Siryuk

Induced Spin-Reorientation Phase Transition in Two-Layer Ferrite-Garnet Film

Donetsk National University,
24 Universitetskaya str., Donetsk 83055, Ukraine

The behaviour of domain structure (DS) under temperature change in single- and two-layer ferrite-garnet films with T_K in one layer has been experimentally investigated. The investigations have shown that for the phase transitions (PT) in the films occurs by magnetization vector rotation in one layer under the influence of bias field from the other layer. Near T_K , the result of combined action of rare-earth sublattice magnetization and bias field of another layer is observed. As a result, when T_K (cooling) is approached, there spin-reorientation phase transition (SRPT) takes place. It has been found that the creation of ring-shaped domains can be possible on the necessarily assumption of through domains existence. The experimental results are explained by the view of the existence of magnetostatic pressure (P) in DS.

PACS 78.70.EN, 31.15.-P
УДК 539.2: 543.42

ISSN 1729-4428

Я.В. Зауличний, О.О. Фоя, В.Л. Бекеньов Дослідження особливостей електронної структури нанопорошків $BaTiO_3$

Інститут Проблем Матеріалознавства НАН України, Крижанівського 3, м. Київ, 03680, т. 8-044-424-33-64, Україна
E-mail: zaulychnyj@ipms.kiev.ua

Проведені дослідження електронної структури нанопорошків перовскітного $BaTiO_3$ в залежності від розміру наночастинок. Методом ультрам'якої рентгенівської емісійної спектроскопії одержані смуги $OK\alpha$ і $TiL\alpha$, які відображають розподіл Tid - і Op - електронних станів. Парціальні щільності електронних станів атомів, та карти зрізу густини заряду в перовскітному $BaTiO_3$ в розраховані методом FLAPW. Показано, при подрібненні порошків $BaTiO_3$ до нанорозміру зникає розщеплення енергетичних рівнів тільки $Tid+Op$ -гібридних зв'язуючих станів та підвищується внутрішня енергія.

Ключові слова: титанат барія, електронна структура, рентгенівський емісійний спектр, валентна зона

Стаття поступила до редакції 23.07.08; прийнята до друку 15.06.09.

Вступ

Унікальні фероелектричні та інші властивості титаната барія, в основному, визначаються його електронною структурою [1-4]. Тому вони повинні суттєво залежати від її зміни при зменшенні частинок порошків до нанорозмірів. При порівняльному дослідженні електронної структури методом ультрам'якої рентгенівської спектроскопії крупних і нанорозмірних фракцій порошків цілого ряду кристалічних сполук [5-9] було виявлено енергетичний перерозподіл валентних електронних станів при переході від крупних до нанопорошків. В результаті диспергування γ - TiO_2 (γ -рутил) до розмірів частинок $\bar{d} = 10$ нм [9] зонна енергія збільшується на 18 %. Електронна структура крупних порошків і монокристалів $BaTiO_3$ експериментально вивчалася багатьма методами [10-12], в тому числі й методами рентгенівської емісійної, абсорбційної [13] і фотоелектронної [14-16] спектроскопії. Теоретичні розрахунки електронної структури ідеальних кристалів титанату барія проводились різноманітними методами [17-22].

Вивчення електронної структури $BaTiO_3$ в нанорозмірному та крупнокристалічному станах методами рентгенівської емісійної та фотоелектронної спектроскопії [23] виявило звуження рентгенівських емісійних смуг і фотоелектронних спектрів валентної зони, що відображає енергетичний перерозподіл Tid - та Op -електронів, внаслідок суттєвого вкладу в міжатомну

взаємодію поверхневих атомів наночастинок. Однак в цій роботі не зіставлялись в єдиній енергетичній шкалі $TiL\alpha$ - та $OK\alpha$ -смуги і данні розрахунків парціальних щільностей заселених Tid - та Op -станів. Через це не проводились аналіз їх енергетичного перерозподілу при переході від крупних до нанопорошків. Аналіз кристалічних структур рутилоподібного γ - TiO_2 і перовскітного $BaTiO_3$ показав, що в $BaTiO_3$ всі відстані більші від подвійного іонного радіуса кисню $2RO^{2-}$, тоді як в γ - TiO_2 дві відстані $O-O < 2RO^{2-}$ [24, 25]. Це вказує на те, що в $BaTiO_3$ відсутня ковалентно-зв'язуюча $O-O$ -взаємодія, яка існує в γ - TiO_2 [9]. В обох кристалах зарядові стани іонів титану і кисню за даними рентгеноелектронних вимірювань енергій зв'язку $O1s$ - і $Ti2p_{1/2}$, $Ti2p_{3/2}$ -електронів однакові [1, 23]. Значить, на характері енергетичного перерозподілу, змінах зонної енергії електронів внаслідок подрібнення порошків від крупних до нанорозмірів можуть відобразитися лише відмінності в участі електронів в $Ti-O$ - і $O-O$ -зв'язках.

Тому потрібно визначити вплив особливостей енергетичного перерозподілу Tid - та Op -електронів на зміну зонної енергії $BaTiO_3$ при диспергуванні його порошків до нанорозмірів.

I. Методика експерименту

Для дослідження були взяті хімічно чисті порошки з питомими поверхнями $S_{\text{пит}} = 2$ та 40 м²/г, отримані в ІПМ НАНУ за методикою [26]. Аналіз

поверхонь обох порошоків по оглядових рентгеноелектронних спектрах показав, так само як і в [23], що їх складові ідентичні, і вони практично не містять домішок, які можуть вплинути на параметри спектрів, що вивчаються. Рентгенівські емісійні спектри досліджувалися повторно, оскільки для оцінки зміни зонної енергії необхідно було одержати $I(E)_{TiLa}$ та $I(E)_{OK\alpha}$ в цифровому вигляді з вищою точністю, а в [23] ці спектри були записані аналоговим способом з невеликою нелінійністю енергетичної шкали. Тому $TiLa$ - і $OK\alpha$ -смуги були одержані при тих самих умовах, що і в [9], з прецизійною реєстрацією кута падіння ϕ , що змінюється в рівнянні ґратки $\lambda = \Lambda (\cos \psi - \cos \phi)$, де Λ - період ґратки, ψ - кут дифракції. Кут падіння, який відповідає кожному значенню довжини хвилі λ , перерахованого в енергію фотона, визначався за допомогою лінійного індуктосіана, а інтенсивності спектра - цифровим лічильником імпульсів. Це забезпечило необхідну для оцінки зонної енергії лінійність енергетичних шкал і достовірні значення $I(E)$ для $TiLa$ - і $OK\alpha$ -смуг.

У поверхневих атомів наночастинок зникає розщеплення енергетичних рівнів лише тих $Tisd$ - і Op -електронних станів, які були задіяні у $Ti-O$ зв'язках, що розірвалися при диспергуванні $BaTiO_3$ до нанорозмірів. Оскільки енергетичний перерозподіл цих станів при переході від масивних до наночастинок приводить до зміни зонної енергії, то для аналізу, цього процесу, необхідно з'ясувати, в яких особливостях $TiLa$ і $OK\alpha$ -смуг емісії відображались ці стани до розриву зв'язків у крупних частинках. Тому для цього треба зіставити і порівняти в єдиній енергетичній шкалі отримані спектри та розрахунки парціальної щільності Tid - та Op -станів ідеального кристалу. До того ж необхідно знати розподіл електронної щільності між атомами $BaTiO_3$ для з'ясування характерних для цього кристалу особливостей міжатомних зв'язків. Тому в роботі проведені розрахунки електронної структури лінійним методом приєднаних плоских хвиль (FLAPW) за допомогою програм WIEN97 [27]. Цей метод є одним з найбільш точних методів розрахунку зонної структури твердих тіл. Схема самоузгодження включає як остовні, так і валентні електрони. В рамках даного методу кожен атом оточується так званою muffin-tin сферою. Радіуси сфер повинні бути вибрані таким чином, щоб сфери сусідніх атомів не перекривалися. Простір між сферами носить назву міжсферичної області. Всередині muffin-tin сфер базисні функції розвиваються по комбінаціям сферичних гармонік, а в міжсферичній області - по плоским хвилям. Аналогічне розвинення використовується і для потенціалу. Для розрахунку використовувалися експериментальні параметри ґратки [6] $a=4,0062 \text{ \AA}$, $c=2,959 \text{ \AA}$. Muffin-tin радіуси для Ba, Ti, O були взяті рівними 2,70, 1,90, 1,60 ат. од. (1,4288, 1,0054 та 0,8467 \AA , відповідно). Розвинення по сферичним гармонікам проводилося з урахуванням гармонік до $l_{max}=10$. Обмінно-кореляційні ефекти враховувались в узагальнено-ґрадієнтному наближенні у

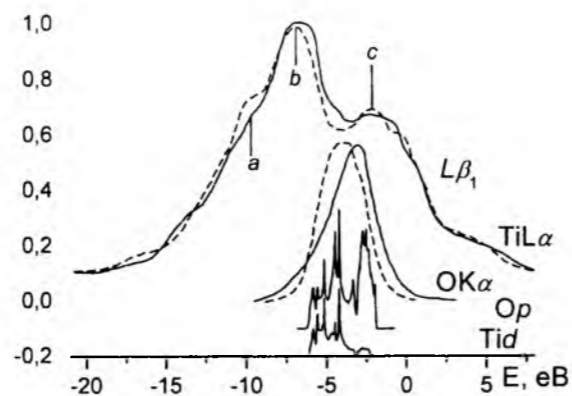


Рис. 1. Порівняння сумішених в єдиній енергетичній шкалі $OK\alpha$ - і $TiLa$ - емісійних спектрів від $BaTiO_3$ та теоретичних розрахунків парціальних Op - і Tid -густин.

відповідності до роботи [9]. Число базисних функцій, що враховуються в розрахунку, визначається значенням параметра RK_{max} , де R - найменший радіус muffin-tin сфери, K_{max} - максимальний модуль вектора оберненої ґратки. Цей параметр був взятий рівним 7, що приводить до секулярної матриці розміром 630×630 в Γ -точці. Інтегрування по зоні Брилюена проводилося методом тетраєдрів [9] з використанням 1000 точок k в повній зоні.

II. Результати та їх обговорення

Порівняння вивчених в однакових умовах рентгенівських $TiLa$ - і $OK\alpha$ -смуг емісії крупного ($S_{пит}=2 \text{ м}^2/\text{г}$, $d=500 \text{ нм}$) і нанорозмірного ($S_{пит}=40 \text{ м}^2/\text{г}$, $d=24,9 \text{ нм}$) порошоків титанату барія виявило зміни форми і звуження обох смуг нанопорошка, тоді як при дослідженні таких порошоків TiO_2 [9] істотно змінюється тільки $OK\alpha$ -смуга. Розглядаючи співставленні за даними про енергії зв'язку $Ti2p_{3/2}$ та $O1s$ -електронів в єдиній енергетичній шкалі (рис. 1) вказані емісійні смуги бачимо, що $OK\alpha$ -смуга, одержана від нанопорошку $BaTiO_3$, виявилася вузкою на $0,2 \div 0,5 \text{ eV}$ при $I > 0,5 I_{max}$, а її короткохвильовий контур змістився у високоенергетичний бік на $0,5 \div 0,9 \text{ eV}$, у порівнянні з $OK\alpha$ -смугою емісії крупного порошку.

При цьому форма $OK\alpha$ -смуги нанопорошка стала асиметричною до такого ступеня, що в її низькоенергетичній частині проглядається підсмуга "а", яка відсутня у $OK\alpha$ -спектрі крупного порошку. Розглянуте розщеплення $OK\alpha$ нанорозмірного $BaTiO_3$ вказує на існування в останньому значно більшої щільності незв'язаних Op -станів, ніж задіяних в $Tisd+Op$ -гібридних зв'язках. Аналіз сумішених в єдиній енергетичній шкалі $TiLa$ -смуг емісії показав, що форма $TiLa$ -смуги емісії, одержаної від нанопорошку, суттєво відрізняється від такої, виміряної в крупному $BaTiO_3$. Ця відмінність - результат зсуву низькоенергетичного контуру в бік високих енергій і зниження інтенсивності напливу "а", а також зміщення високоенергетичного контуру

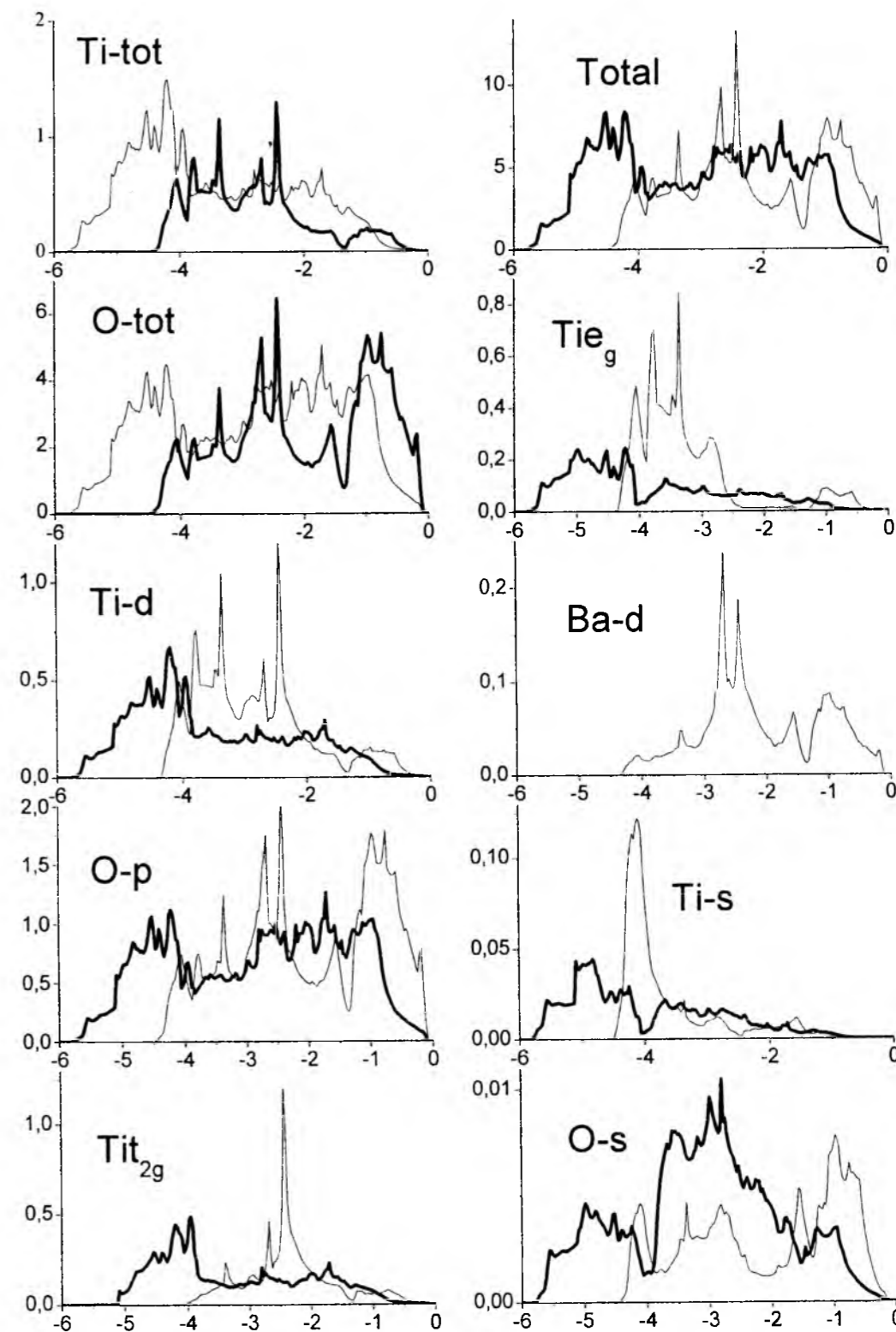


Рис. 2. Порівняння теоретичних розрахунків парціальних густин $BaTiO_3$ та TiO_2 зі структурою рутилу.

головного максимуму "b" цієї смуги, одержаної від нанопорошку, відносно таких в крупному BaTiO₃. Це вказує на зменшення щільності Ti_{2d}-станів, що відображаються в TiL α -смугі емісії, в області енергій, яка відповідає напливу "a" внаслідок переміщення їх в область енергій, розташованій ближче до мінімуму, який розділяє максимуми "b" та "c" в цій смугі. Таким чином, з описаного видно, що, на відміну від TiO₂, де при нанодиспергуванні проходить енергетичний перерозподіл тільки Ор-станів, в титанаті барію у високоенергетичний бік перерозподіляються також і Tid-стани. Причина цієї відмінності, очевидно, криється в кристалоструктурних параметрах цих сполук, тобто в найближчому оточенні та в суттєвих відмінностях між О-О та Ti-O-відстанями в рутильній фазі діоксида титану і перовскітній модифікації титанату барію. Аналізуючи і порівнюючи міжатомні відстані в цих кристалах видно, що в γ -TiO₂ [9] є О-О-відстані, величина яких менша ніж подвійний іонний радіус кисню, тоді як в BaTiO₃ всі вони рівні 2,96 Å і більші, ніж $2R_{O^{2-}}=2,70$ Å. При цьому Ti-O-зв'язки в BaTiO₃ всі рівні 2,003 Å і вони дещо довші, ніж в γ -TiO₂ (Ti-O=1,9807 та 1,9467 Å). Тому густина електронів, які заселяють стани, задіяні в гібридних Tid+Ор-зв'язках, в міжатомному просторі ближче до середини Ti-O-відстаней може суттєво відрізнятися від такої в γ -TiO₂. Тому повинні бути суттєві відмінності як в енергетичному розподілі електронів, так і в картах щільності електронного заряду в різних кристалографічних площинах цих кристалів. Природно, що всі ці фактори суттєво відібраються на енергетичному перерозподілі валентних електронних станів при досягненні нанорозмірних величин частинок BaTiO₃ та TiO₂. Виконані необхідні для цього розрахунки електронної структури, а саме парціальних щільностей станів всіх атомів, що входять до складу BaTiO₃, і порівняння їх з розрахунками електронної структури γ -TiO₂, проведених тим же методом FLAPW представлені на рис. 2.

Видно, що суттєво різняться енергетичні розподіли валентних електронів усіх симетрій атомів титану і кисню. В цих кристалах найбільша відмінність виражається в шириних валентних зон. В той же час енергетичні розподіли Tid- та Ор-станів в титанаті барію (рис. 2), за виключенням високоенергетичного піка, що відповідає незв'язуючим Ор-станам, дуже подібні, в тому числі і в області енергій, де зосереджені Ti_{2g}-стани з меншою енергією зв'язку і заселені електронами, що найбільш віддалені від кисню та титану. Це свідчить про високий ступінь гібридизації зв'язуючих Tid+Ор-станів. Однак у TiO₂ співвідношення значень щільності станів навіть біля дна зони, де зосереджені Tid+Ор-гібридні зв'язуючі стани, непропорційні, бо тут, імовірно, частково додається електронна щільність Орр-зв'язуючих станів, що забезпечують ковалентні О-О-зв'язки, довжина яких менша, ніж $2R_{O^{2-}}$. Ще більше у TiO₂ відрізняються щільності Tid та Ор-станів в інтервалі енергій (-3.8 ÷ -1.5) eV, де максимальне значення $N(E)_{Tid}$, яке відповідає

особливостям Ван-Хова, менш ніж 0,3 ел.ст/еВ/ком. а інші значення $N(E)$ тут не перевищують 0,2 ел.ст/еВ/ком. Тоді як значення щільності Ор-станів тут вище ніж 0,6 ел.ст/еВ/ком в вузькому інтервалі (-3.8 ÷ -3.0) eV, а в іншій частині коливається поблизу значення 1,1 ел.ст/еВ/ком. Це свідчить про те, що тут в TiO₂ основний вклад вносять також Орр-зв'язуючі стани. Слід відзначити також, що підсмуга незв'язуючих Ор-станів, що знаходяться в інтервалі (-1.5 ÷ 0) eV, в BaTiO₃ вдвічі вища, ширша і краще відділена від підсмуги гібридизованих станів, ніж у TiO₂. З цього порівняння $N(E)$ видно, що заселеність гібридизованих Tid+Ор-станів у BaTiO₃ вище, ніж у TiO₂. При нанодиспергуванні внаслідок розриву

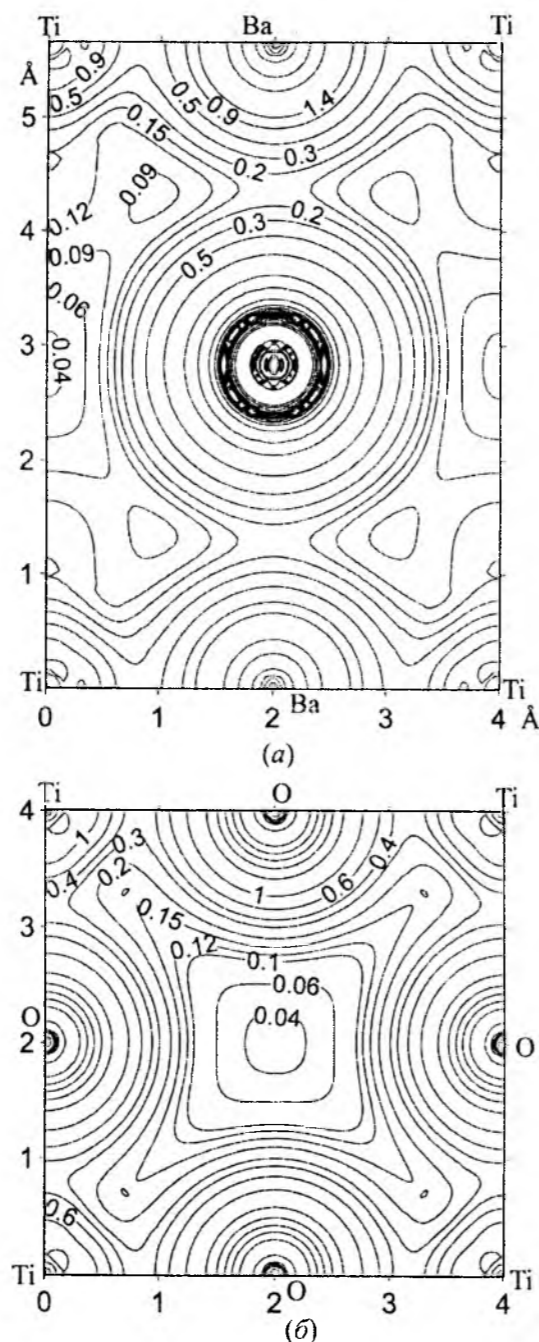


Рис. 3. Розраховані контури сталої зарядової густини BaTiO₃ в площинах: (100) – рис. а (в центрі атом кисню); ($\bar{1}10$) – рис. б.

зв'язків в BaTiO₃ буде зникати розщеплення енергетичних рівнів тільки Tid+Ор-гібридних зв'язуючих станів, на відміну від TiO₂, де зникає розщеплення як Tid+Ор, так і Орр-станів, задіяних в О-О-зв'язках. При цьому, за рахунок заселеності електронами Орр-зв'язків в TiO₂, заселеність Tid+Ор значно менша, ніж у BaTiO₃, як показано вище. Карта розподілу електронної щільності (рис. 3а і рис.3б) теж вказує на існування в BaTiO₃ лише Ti-O зв'язків. Тому більші зміни тонкої структури TiL α -смуги в BaTiO₃, ніж у TiO₂ внаслідок їх диспергування до нанорозмірів пов'язані з більшою заселеністю в титанаті барію Tid-станів.

розриві Ti-O-зв'язків, енергія задіяних в цих зв'язках електронів зростає, і відповідні рівні зосереджуються біля стелі валентної зони. В результаті цього повинна, як і у випадку TiO₂ [9], зростати зонна енергія. Її оцінка, проведена за методикою аналогічною для TiO₂, показала, що $\epsilon_k/\epsilon_n=0,9$ (ϵ_k – зонна енергія крупного порошку, ϵ_n – зонна енергія нанопорошків).

Таким чином, енергетичний перерозподіл валентних електронів внаслідок нанодиспергування порошків BaTiO₃ від 500 мкм до 24 нм призвів до зростання внутрішньої енергії на 10 %.

Висновки

Отже, внаслідок нанодиспергування BaTiO₃ при

- [1] L.T. Hudson, R.L. Kurte, S.W. Robey, Photoelectron spectroscopic study of the valence and core-level electronic structure of BaTiO₃ // *Phys. Rev. B*, **47**(3), pp. 1174-1180 (1993).
- [2] R. Cohen and H. Krakauer, Electronic structure studies of the differences in ferroelectric behavior of BaTiO₃ and PbTiO₃ // *Ferroelectrics*, (136), pp.65-83 (1992).
- [3] R. Cohen, Origin of ferroelectricity in perovskites: The principal problems from a theoretical perspective // *Ferroelectrics*, (150), pp.1-12 (1993).
- [4] R. Cohen and H. Krakauer, Lattice dynamics and origin of ferroelectricity in BaTiO₃: Linearized-augmented-plane-wave total-energy calculations // *Phys. Rev. B*, **42**, pp 6416-6423 (1990).
- [5] Е.А. Жураковский, В.И. Трефилов, Я.В. Зауличный, Г.И. Саввакин. Особенности энергетического спектра электронов в ультрадисперсных алмазах, получаемых из сильнонеравновесной углеродной плазмы // *Докл.АН СССР*, **284** (6), сс. 1360-1365 (1985).
- [6] Е.А. Жураковский, Я.В. Зауличный, В.С. Нешпор и др. Особенности электронного строения ультрадисперсных порошков кубического нитрида бора // *Порошковая металлургия*, (1), сс. 72-76 (1991).
- [7] Я.В. Зауличный Рентгеноспектральное исследование электронной структуры и химической связи в ультрадисперсных порошках и полученных из них мелкокристаллических материалах. I. Нитрид титана // *Порошковая металлургия*, (7/8), сс.75-85 (1999).
- [8] Я.В. Зауличный Рентгеноспектральное исследование электронной структуры и химической связи в ультрадисперсных порошках и полученных из них мелкокристаллических материалах. II. Карбид титана // *Порошковая металлургия*, (9/10), сс.75-84 (1999).
- [9] А.А. Фоя, Я.В. Зауличный, В.И. Зарко, В.Л. Бекеньов. Сужение ультрамягких рентгеновских спектров и изменение зонной энергии электронов вследствие диспергирования порошков рутилоподобного TiO₂ до наноразмеров // *Доповіди НАНУ*, (2), сс. 76-81 (2007).
- [10] M. Cardona Optical Properties and Band Structure of SrTiO₃ and BaTiO₃ // *Phys. Rev.*, **140**, pp.A651-A655 (1965).
- [11] D. Bauerle, W. Braun, V. Saide, Vacuum Ultraviolet Reflectivity and Band Structure of SrTiO₃ and BaTiO₃ // *Z. Phys. B*, **29**, pp. 179-184 (1978).
- [12] S.H. Wemple, M. Didomenico, Jr. and J. Camlibel, Dielectric and optical properties of melt-grown BaTiO₃ // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **29**, pp. 1797-1803 (1968).
- [13] Ю.Н. Ромашенко, И.А. Бритов, Т.М. Антеева, Рентгеноспектральное исследование характера химической связи в стеклах системы SiO₂-TiO₂ и кристаллических титанатах // *Физика и химия стекла*, **7** (4), сс. 391-396 (1981).
- [14] F.L. Batty, H. Hochst and A. Oldmann, Photoelectron studies of the BaTiO₃ and SrTiO₃ valence states // *Solid State Communication*, **19**, pp. 269 – 271 (1976).
- [15] H. Nahamatsu, H. Adachi and S. Iheda, Electronic structure of the valence band for perovskite-type titanium double oxides studied by XPS and DV-X α cluster calculations // *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, (24), pp. 149-159 (1981).
- [16] P. Petrosa and F.M. Michel-Calendini, X-ray photoelectron spectra, theoretical band structures, and densities of states for BaTiO₃ and KNbO₃ // *Phys. Rev. B*, **17**, pp. 2011-2020 (1978).
- [17] L.F. Mattheiss, Energy Bands for KNiF₃, SrTiO₃, KMoO₃, and KTaO₃ // *Phys. Rev. B*, **6**, pp. 4718-4740 (1972).

- [18] W. Zhang, R.D. King-Smith, Giant LO-TO splittings in perovskite ferroelectrics // *Phys. Rev. Lett.*, **72**, pp. 3618 – (1994).
- [19] R.D. King-Smith and Vanderbilt, First-principles investigation of ferroelectricity in perovskite compounds // *Phys. Rev. B*, **49**, pp. 5828–5844 (1994).
- [20] W.Y. Ching, Gu Z. Qand, First-principles calculation of the electronic and optical properties of LiNbO₃ // *Phys. Rev. B*, **50**, pp. 1992–1995 (1994).
- [21] R. Ahuja, O. Ericson, Johanson, Electronic and optical properties of BaTiO₃ and SrTiO₃ // *J. Appl. Phys.*, **90**, pp. 1854-1859 (2001).
- [22] D. Bagayoko, G. Zhao, J. Fona, J. Wang, Ab initio calculations of the electronic structure and optical properties of ferroelectric tetragonal // *J. Phys.: Condens. Matter*, **10**, pp. 5645-5655 (1998).
- [23] Я.В. Зауличний Рентгеноелектронне та рентгеноспектральне дослідження зміни електронної структури при диспергуванні порошку BaTiO₃ // *Фізика і хімія твердого тіла*, **3** (4), сс. 401-406 (2002).
- [24] K. Sugiyama, Y. Takeuchi, Crystal structure of barium titanate // *Zeitschrift fur Kristallographie*, (194), pp. 305–310 (1991).
- [25] J.W. Edwards, R. Speiser, H. Jonson, Structure of Barium Titanate at Elevated Temperatures // *J. Am. Chem. Society*, **73**, pp. 2934–2935 (1951).
- [26] О.О. Васильків Синтез, еволюція морфології і спікання нанокристалічного порошку титанату барію в неізотермічних умовах: Автореф. Дис. ... канд. техн. наук. – К., 18с. (1997).
- [27] P. Blaha, K. Schwarz, J. Luitz (1997), WIEN97, Vienna University of Technology (Imported and update Unix version of the original copyrighted WIEN-code, which was published by Blaha P., Schwarz K., Sorantin P., Trickey B., *Comput. Phys. Commun.* **59**, 399-415 (1990).

Ja.V. Zaulichny, A.A. Foya, V.L. Bekenov

Investigation of Particularities Electronic Structure Nanopowders BaTiO₃

Institute of Material Science, Kyiv, Ukraine

Investigations of the electronic structure of nanopowders perovskite BaTiO₃ have been performed depending on sizes. The ultrasoft x-ray emission spectroscopy has been used to obtain OK₂ and TiL₂ bands, which represent Tisd- and Op- electronic states. Decomposed densities of states and charge-density contours of perovskite BaTiO₃ have been calculated by the FLAPW method. It has been shown that internal energy increased and splitting of energy levels only Tid+Op-hybrid bonding states disappeared when decreasing size of BaTiO₃ powder to nanosize.

УДК 539.1+539,2

ISSN 1729-4428

В.О. Коцюбинський¹, В.В. Мокляк², І.Ф. Миронюк¹, В.Л. Челядин¹, К.Б. Остафійчук¹, Н.І. Нагірна¹, І.В. Урубков² Отримання та дослідження магнітних властивостей наночастинок γ-Fe₂O₃

¹Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76000, Україна, v_kotsuyubynsky@mail.ru²Спільна науково-дослідна лабораторія фізики магнітних плівок Інституту металофізики
ім. Г.В. Курдюмова НАН України та Прикарпатського національного університету
імені Василя Стефаника, вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76025, Україна, ndlfmp@pni.if.ua

Запропоновано спосіб отримання нанодисперсного γ-Fe₂O₃ шляхом термічного розкладу цитрату заліза. Проведено комплексні дослідження кристалічної та магнітної мікроструктури отриманого оксиду заліза. Виявлено, що після відпаду при температурі 200, 250 та 300 °C єдиною рентгенокристалічною фазою в матеріалі є нанодисперсний γ-Fe₂O₃ з розміром областей когерентного розсіювання 4-7 нм, частинки якого перебувають в магнітовпорядкованому та в суперпарамагнітному станах. Спостерігався вплив магнітної дипольної міжчастинкової взаємодії на параметри месбауерівських спектрів досліджуваних матеріалів. Пропонується модель, що пояснює відмінності магнітної мікроструктури нанодисперсного γ-Fe₂O₃, отриманого після відпаду при різних температурах.

Ключові слова: γ-Fe₂O₃, магнітні наноматеріали, суперпарамагнетизм, месбауерівська спектроскопія

Стаття поступила до редакції 15.05.2009; прийнята до друку 15.06.2009.

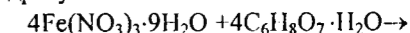
Вступ

Активний пошук нових способів отримання високодисперсних магнітних матеріалів та вдосконалення експериментальних методів їх дослідження дозволили створити матеріали з новими функціональними властивостями, які знаходять застосування для виготовлення електродів електрохімічних джерел енергії, як компоненти магнітокеріваних лікарських препаратів та каталізatori [1-4]. Залежність намагніченості високодисперсного магнітного матеріалу і його магнітної анізотропії від розміру та морфології частинок, їх взаємодії з ближнім кластерним оточенням, дозволяє вже на стадії його отримання, змінюючи умови синтезу частинок, цілеспрямовано впливати на їх фізико-хімічні властивості [5-13].

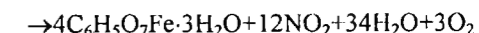
1. Отримання дослідних зразків та методи їх дослідження

При отриманні порошкового γ-Fe₂O₃ із частинками нанометричного масштабу в якості прекурсора використовували сіль Fe(NO₃)₃·9H₂O, водний розчин якої по краплях вводили у розчин

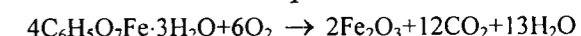
моногідрату лимонної кислоти



(1)



Осаджений гідрат цитрату заліза відділяли від дисперсійного середовища і протягом 12-15 діб висушували на повітрі при 50-60°C. Отриманий ксерогель прожарювали при температурах 100, 150, 200, 250, 300 °C протягом 1 год:

$$T$$


Рентгенофазовий аналіз (РФА) дослідних зразків проводили з допомогою дифрактометра ДРОН-4-07 у випромінюванні мідного аноду. Фокусування рентгєнівських променів здійснювалось за схемою Брега-Брентано.

Мікророндові дослідження здійснено за допомогою растрового електронного мікроскопа (РЕМ, прилад JSM-6490 LV/HV JEOL, прискорююча напруга 30 keV).

Месбауерівські дослідження проведено з використанням спектрометра MS-1104Em (Co⁵⁷:Cr), ширина лінії металічного α-Fe становила 0,29 мм/с, калібрування ізомерних зсувів відбувалося відносно α-Fe.

II. Результати експерименту та їх обговорення

На рис.1 приведено рентгенодифрактограми дослідних зразків. Прожарювання цитрату заліза при температурах 100 та 150°C не змінює рентгеноаморфного стану матеріалу, однак після відпапу при температурах 200, 250 та 300°C єдиною рентгенокристалічною фазою в матеріалі є $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ з параметром ґратки $a = 0,83388 \pm 0,00015$ нм. На дифрактограмах рентгенокристалічних матеріалів спостерігається гало дифузного розсіювання в області кутів 10-20°, що засвідчує наявність в зразках рентгеноаморфної складової.

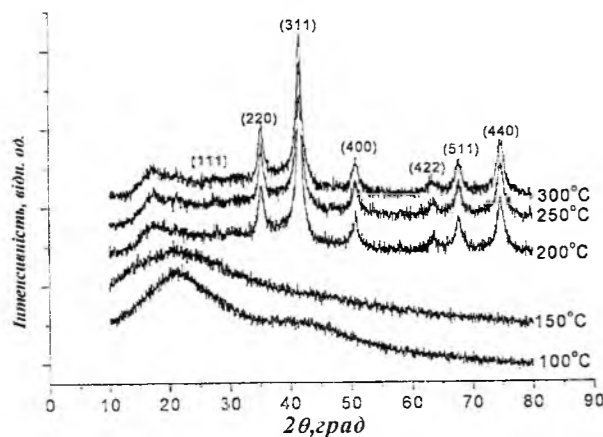


Рис. 1. Дифрактограми зразків $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ отриманих при різних температурах прожарювання цитрату

Розраховані за методом, запропонованим авторами [14], усереднені розміри областей когерентного розсіювання (ОКР), які відповідають розміру окремої частинки нанокристалічного матеріалу, після прожарювання при температурі 200°C становить 5 ± 1 нм, а після прожарювання при 250 та 300°C – 6 ± 1 нм. Пористість у ксерогелевидному $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ є результатом газовиділення під час сушіння та прожарювання гідрату цитрату заліза (рис.2).

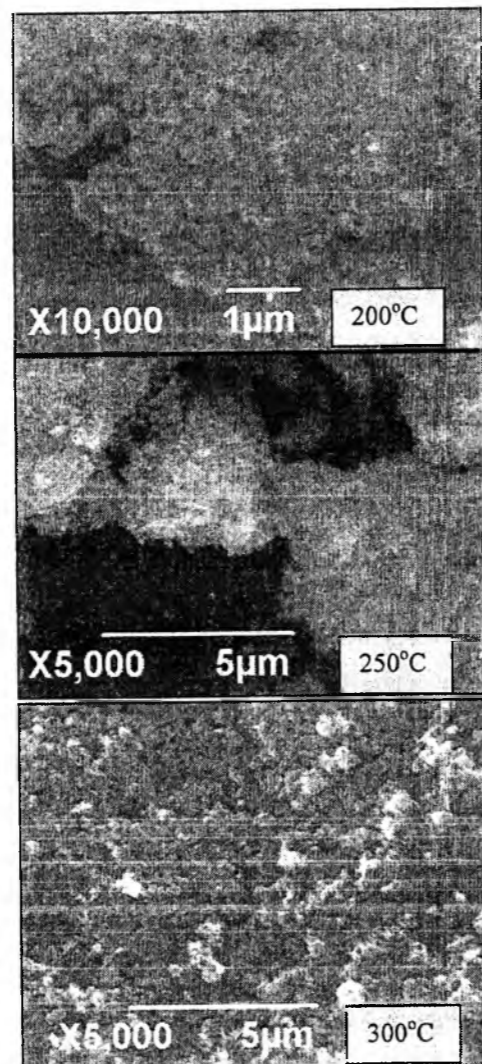


Рис. 2. Зображення ксерогелевидних частинок $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ отриманих при різних температурах прожарювання цитрату заліза.

Таблиця 1
Параметри месбауерівських спектрів дослідних зразків.

Умови отримання	H_{eff} , Тл	δ_s , мм/с	Δ_s , мм/с	ω , мм/с	S, %
вихідний	–	0,41	0,55	0,35	100
100°C	–	0,41	0,57	0,37	100
150°C	–	0,53	0,81	0,34	49,3
	–	0,52	1,33	0,40	43,8
	–	1,37	2,19	0,30	6,9
200°C	–	0,48	0,80	0,45	27,7
	–	0,48	1,32	0,45	15,1
	–	0,46	-0,08	3,61	21,6
250°C, 1 год	42,9	0,44	-0,03	0,43	35,6
	–	0,47	0,73	0,43	18,0
	–	0,47	1,25	0,49	13,6
250°C, 3 год	–	0,53	0,01	4,20	24,2
	43,9	0,45	-0,01	0,37	44,1
	–	0,35	0,75	0,38	19,7
300°C	–	0,33	1,20	0,63	80,2
	–	0,48	0,74	0,40	36,9
	–	0,47	1,24	0,51	43,0
	41,2	0,48	-0,09	0,36	20,1

Залучення для дослідження лабораторних зразків месбауерівської спектроскопії дозволило отримати інформацію про фазовий склад, магнітну мікроструктуру та валентний стан іонів заліза.

Наведені в таб.1 значення характеристичних параметрів М(месбауерівських)-спектрів (ізомерного зсуву δ , квадрупольного розщеплення Δ , ефективного магнітного поля на ядрі ^{57}Fe H_{eff}) для отриманих матеріалів є меншими, порівняно з даними для мікроструктури $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [15]. Це зумовлено послабленням надобмінної взаємодії внаслідок

збільшення відносної кількості ядер ^{57}Fe з обірваними зв'язками. Поставити у відповідність окремій парціальній компоненті спектру ядра ^{57}Fe з певним типом ближнього оточення не є можливим в даному випадку. При побудові моделі М-спектрів використовувалася методика [16] відновлення

функції розподілу значень H_{eff} на ядрах ^{57}Fe в структурі $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Експериментальні М-спектри з відображенням їх розкладу на парціальні компоненти, а також функції розподілу H_{eff} на ядрах ^{57}Fe зображено на рис.3.а та рис.3.б.

Відпал при 100°C не викликає суттєвих змін в

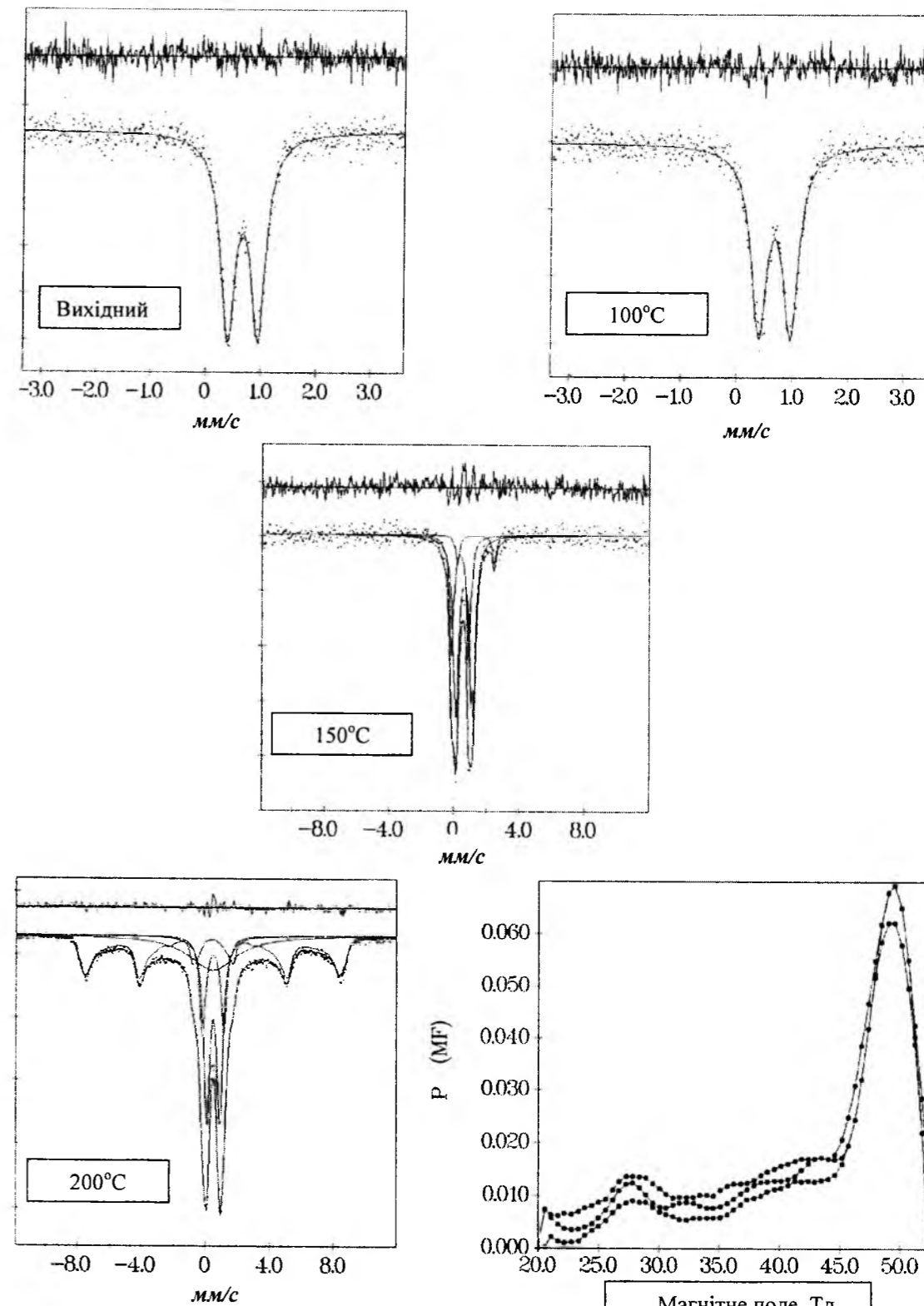


Рис. 3.а. М-спектри дослідних зразків (точки) та їх парціальні складові (суцільні лінії); для зразка отриманого при температурі прожарювання 200°C подана функція розподілу ефективних магнітних полів на ядрах ^{57}Fe , що перебувають в магнітопорядкованому стані.

кристалічній та магнітній мікроструктурі вихідного зразка.

Значення ізомерного зсуву $\delta=0,41$ мм/с та квадрупольного розщеплення $\Delta=0,50-0,56$ мм/с для дублетних компонент (ДК) вихідного та відпаленого при 100°C зразків дещо відрізняються від даних для шитрату заліза [17] і є близькими до результатів, наведених в роботі [18], в якій вивчалися суперпарамагнітні (СП) частинки $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ діаметром <10 нм в полімерній матриці. Загалом зафіксовані δ та Δ характерні для оксидів заліза в СП стані.

Відпал при 150°C викликає зростання значень як δ та Δ , причому М-спектр є суперпозицією трьох парціальних складових. Дві ДК, які формують центральний дублет, володіють близькими значеннями $\delta=0,52-0,53$ мм/с та різними значеннями $\Delta=0,80$ та $1,32$ мм/с відповідно. Згідно калібровки δ та Δ [19], іони заліза, резонансно поглинаючи ядрами яких викликає появу двох ДК, перебувають у високоспіновому стані «+3» тетраедричної координації. Отриманий результат можна пояснити припустивши,

що розподіл частинок $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ за розмірами характеризується двома максимумами. Зафіксовані ДК є результатом резонансного поглинання γ -квантів ядрами Fe^{57} в частинках різного розміру. Значення Δ визначається симетрією ближнього оточення ядер Fe^{57} і залежатиме від величини пружної деформації ґратки внаслідок лапласівського тиску, який зростає обернено пропорційно до лінійних розмірів частинки. Третя ДК з $\delta=1,37$ мм/с та $\Delta=2,19$ мм/с формується в результаті резонансного поглинання ядрами іонів Fe^{2+} , причому тип координації ближнього оточення не визначений. Ймовірно, дана компонента є результатом наростанням напруг в системі на початковій стадії спікання наночастинок та появи внаслідок збільшення дефектності структури іонів заліза з числом магнітних сусідів в ближньому оточення ≤ 2 . Розвинена поверхня частинок та присутність поверхневих гідроксильних груп сприятиме появі іонів Fe^{2+} в парамагнітному стані. Відповідно до величини Δ в зразку можлива присутність поверхневої фази $\text{Fe}(\text{OH})_2$.

Зміни магнітної мікроструктури синтезованого матеріалу зумовлюються, в першу чергу, розмірними ефектами. При зменшенні об'єму феромагнітної частинки V нижче критичного $V_{кр}$ розбиття на домени стає енергетично не вигідним і вона перебуватиме в стані однорідної намагніченості. Як результат, формується система монодомених кластерів з однофазною намагніченістю, розподіл спінів в якій відповідає мінімуму сумарної магнітної енергії. Магнітні моменти окремих іонів в межах частинки обертаються під дією теплових збурень когерентно, тобто магнітний момент частинки розраховується як сума магнітних моментів окремих атомів $\mu = \mu_a N_a$ – явище суперпарамагнетизму. Характеристичний час релаксації магнітного моменту розраховується за рівнянням $\tau_r = \tau_0 \exp\left(\frac{KV}{kT}\right)$, де τ_0 – параметр, мало

залежний від температури, і в першому наближенні обернений до частоти прецесії магнітного моменту частинки в зовнішньому магнітному полі H . Флуктуації магнітного моменту частинки викликають уширення ліній М-спектру і зникнення магнітної надтонкої структури при певному значенні енергії магнітної анізотропії $E_{ан}$, якому відповідає час релаксації магнітного моменту τ_r , рівний часу реєстрації (час життя збудженого стану мессбауерівського ядра Fe^{57} $\tau_p = 1,41 \cdot 10^{-7}$ с). Температура, при якій для частинки з певними усередненими значеннями K та V при даному методі реєстрації М-спектру відбувається перехід суперпарамагнітний стан / магнітновпорядкований стан називається температурою блокування T_B . Для конденсованих нанокластерних систем взаємодіючих частинок можлива ситуація переважання енергії магнітної взаємодії між двома сусідніми кристалітами, основний вклад в яку вносять обмінна $E_{обм}$ та дипольна $E_{м,о}$ енергії, над енергією анізотропії $E_{ан}$. Цей особливий випадок викликає значний теоретичний та практичний інтерес, що відображається в зростанні числа експериментальних результатів, присвячених даній проблематиці та спробах розробки послідовної моделі магнітних властивостей таких систем. Виявлено [20] значний вплив обмінних ефектів на макроскопічні магнітні характеристики матеріалів, який проявляється в появі властивостей магнітних наноматеріалів, аналогічних до характеристик спінового скла, появі зсувів температури блокування. Крім того, було показано [21], що в ряді випадків не можна нехтувати вкладом поверхневої енергії, що залежить від величини питомої поверхні частинок, та наявності на ній адсорбованих домішок, в енергію магнітної анізотропії. Вклад вносять і мікронапруги, що з'являються на границях сусідніх частинок під час термообробки, зокрема в роботі [22] для нанокластерної системи $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ спостерігалися стрибкоподібні магнітні переходи першого роду з магнітвпорядкованого стану в парамагнітний при температурі $120-300$ К, нижчих порівняно з аналогічними параметрами для об'ємних зразків (856 і 965 К відповідно). Переходи стимулюються дефектами, міжкластерною взаємодією, напругами на міжфазних границях, що характерно для систем нанокластерів, які утворюються при твердотільних хімічних реакціях. Для реальних систем теоретичний опис ускладнюється вкладом ефектів форми частинок, станом їх поверхні та однорідності за об'ємом, характером об'єднання їх в єдину систему.

Для системи феромагнітних частинок магнітна дипольна взаємодія визначається характеристиками взаємодіючих часток і її енергія $E_{м,д} \sim \frac{V^2}{r^3}$, де r – відстань між двома кристалітами, яка в нашому випадку (центр-центр) становить $10-12$ нм. Для опису диполь-дипольних взаємодій в системі випадково орієнтованих частинок, розглядаючи магнітні параметри певної частинки, застосовується модельна заміна усередненого впливу магнітостатичного поля, яке створюється сусідніми частинками шляхом введення характеристичної величини температурного зсуву T^* . Блокування осциляцій магнітного моменту частинки відбуваються при ефективній температурі $T_{ef} = T_B + T^*$; T^* відображає статистичний вплив диполь-дипольної взаємодії на орієнтацію та визначає величину усередненої за період осциляції енергії магнітної дипольної взаємодії – $E_{м,д} \approx k_0 T^*$.

Додатковий вклад енергії магнітної міжчастинкової взаємодії веде до того, що хоча енергія теплових коливань перевищуватиме енергію анізотропії, проте внаслідок взаємодії з ближнім кластерним оточенням перехід в суперпарамагнітний стан не відбувається (модель [23]); подібні ефекти є проявом особливостей колективної поведінки кластерної системи взаємодіючих феромагнітних наночастинок [24].

Константа магнітної анізотропії для суперпарамагнітних частинок нанодисперсного оксиду $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($d \approx 6,5$ нм) згідно з [25] становить $K = 1,2 \cdot 10^6$ Дж/м³. Для нанокластерів $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, локалізованих в порах сульфосоли розміром ~ 7 нм зафіксоване значення $K = 4,4 \cdot 10^5$ Дж/м³, що також перевищує величину $K_0 = 4,7 \cdot 10^3$ Дж/м³ для об'ємного зразка [26]. Є близькими значення $K = (2,1 \pm 0,3) \cdot 10^5$ Дж/м³ для частинок $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ розміром 10 нм, які отримані методом рідкофазного гідролізу в роботі [27]. В нашому випадку для значення $K = 5 \cdot 10^5$ Дж/м³ за умови $\tau_0 = 10^{-9}-10^{-10}$ с при температурі $T = 290$ К в суперпарамагнітному стані знаходяться частинки з лінійними розмірами меншими ніж $4,2-4,8$ нм, що відповідає даним РФА.

Магнітвпорядкована складова М-спектрів зразків прожарених при температурах 200 та 250°C становить, відповідно, $35,6$ та $44,1\%$ інтегральної інтенсивності. Функція розподілу ефективних магнітних полів на ядрах ^{57}Fe загалом гладка, з основним максимумом при ≈ 49 Тл. Парамагнітна складова спектрів продовжує містити дві компоненти, що відповідають резонансному поглинанню в частинках з різним значенням середнього розміру, причому спостерігається тенденція до зниження параметрів δ та Δ , що пов'язано з ростом розмірів частинок, зниженням лапласівського тиску та збільшенням ступеня ковалентності хімічного зв'язку

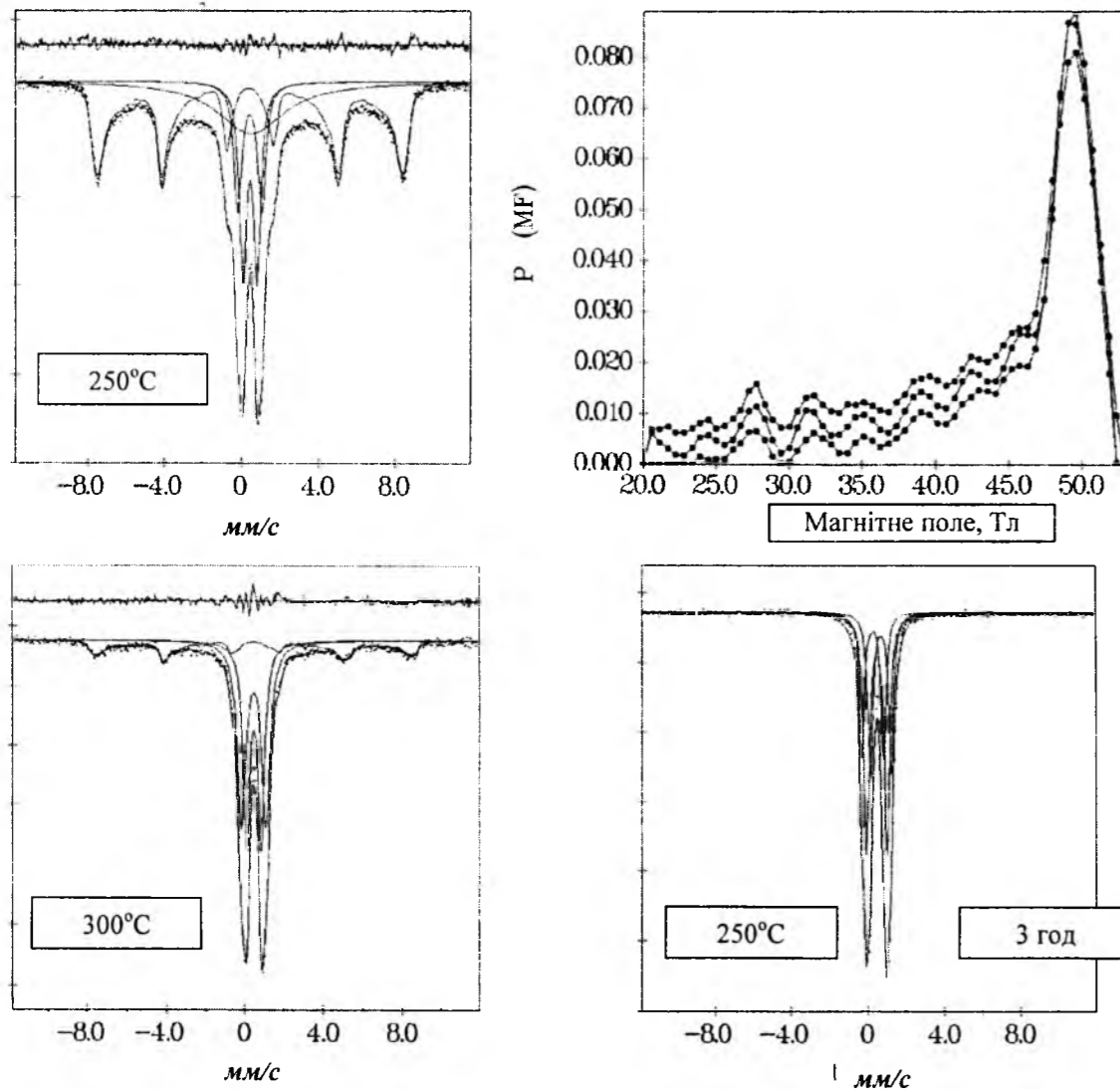


Рис. 3.6. М-спектри дослідних зразків (точки) та їх парціальні складові (суцільні лінії); для зразка отриманого при температурі прожарювання 250°C подана функція розподілу ефективних магнітних полів на ядрах Fe^{57} , що перебувають в магнітвпорядкованому стані.

Fe-O. Характерною особливістю зразків, відпалених при температурах 200 та 250°C, є наявність уширеного ($\omega=3,6$ та 4,2 мм/с відповідно) квадрупольного дублета з близьким до нуля Δ . Широка лінія ($\omega = 5,12$ мм/с) з нульовим квадрупольним розщепленням спостерігалася в М-спектрі нанокластерів оксидів заліза отриманих при температурному розкладі оксалату заліза [22]. Ця компонента може розглядатися як проміжний етап між магнітовпорядкованим та суперпарамагнітним станами частинки за умови наявності сильної дипольної взаємодії між окремими частинками наносистеми. Такі системи проявляють суперпарамагнітні властивості вище температури переходу T_B , яка визначається величиною магнітних моментів взаємодіючих частинок та інтенсивністю цієї взаємодії. При температурах нижчих T_B такі системи поведуть себе як спінове скло і М-спектри характеризуються наявністю уширеного дублету, що вироджується у синглет. Дана компонента є результатом резонансного поглинання ядрами ^{57}Fe , ефективно магнітне поле на яких змінюється в межах від нуля до рівня насичення, причому теплові флуктуації магнітного моменту частинок, в яких знаходяться ці ядра, відбуваються, проте можливі «тимчасові зависання». Додатковий вклад енергії магнітної дипольної міжчастинкової взаємодії веде до того, що хоча енергія теплових коливань перевищуватиме енергію анізотропії, проте внаслідок взаємодії з ближнім кластерним оточенням перехід в суперпарамагнітний стан не відбувається (модель [23]).

Цікавим є дослідний зразок прожарений при температурі 300°C. Складова з $\Delta = 0$ відсутня, магнітовпорядкована частина не перевищує 20% інтегральної інтенсивності при збереженні двохкомпонентної композиції центрального дублету із значеннями δ та Δ , близькими до аналогічних параметрів для дублетних складових зразків, відпалених при температурах 200°C та 250°C.

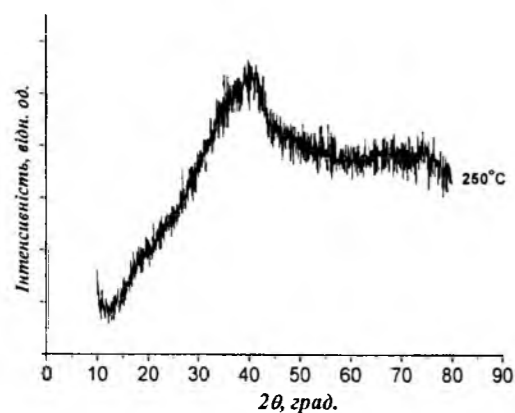


Рис. 4. Дифрактограма зразка $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ отриманого прожарюванням цитрату заліза при температурі 250°C впродовж 3 год.

Збільшення тривалості відпалу при температурі 250°C з 1 до 3 год. викликає повне зникнення компонент М-спектрів, що відповідають резонансному поглинанню ядрами іонів Fe^{3+} в стані магнітного впорядкування. За даними РФА (рис.4) даний матеріал є повністю рентгеноаморфним (наявні тільки мотиви $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Таким чином, спостерігається критична залежність структурних та магнітних параметрів від тривалості процесу термічного розкладу вихідного гелю. Порівняння параметрів дублетних компонент М-спектрів для даної системи з аналогічними параметрами системи, відпаленої при тій же температурі протягом 1 год (таб.1), виявляють збільшення ступені ковалентності хімічного зв'язку (проявляється в зменшенні ізомерних зсувів) при незмінній симетрії ближнього оточення.

Висновки

Узагальнюючи отримані експериментальні результати можна стверджувати, що в результаті термічного розкладу аморфного цитрату заліза $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Fe}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ при температурі вище 200°C утворюються наночастинки $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Розкид частинок за розмірами зумовлює їх співіснування в магнітовпорядкованому та суперпарамагнітному станах..

Робота виконана в рамках проекту UKX 2-9200-IF-08 за підтримки CRDF/USAID.

Коцюбинський В.О. – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри матеріалознавства і новітніх технологій;

Мокляк В.В. – кандидат фізико-математичних наук, науковий співробітник спільної науково-дослідної лабораторії фізики магнітних плівок Інституту металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України та Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника;

Миронюк І.Ф. – доктор хімічних наук, проректор з наукової роботи;

Остафійчук К.Б. – інженер;

Чемодін В.Л. – науковий співробітник кафедри матеріалознавства і новітніх технологій;

Назірна Н.І. – аспірант кафедри матеріалознавства і новітніх технологій;

Урубков І.В. – кандидат фізико-математичних наук, науковий співробітник відділу спектроскопії твердого тіла Інституту металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України.

- [1] С.П. Губин, Ю.А. Кокшаров, Г.Б. Хомутов, Г.Ю. Юрков. Магнитные наночастицы: методы получения, строение и свойства // *Успехи химии*, **74** (6), сс. 539-574 (2005).
- [2] D.K. Kim, M. Mikhaylova, Y. Zhang and M. Muhammed. Protective Coating of Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticles // *Chem. Mater.*, **V. 15**, pp. 1617-1627 (2003).
- [3] M.V. Reddy, Ting Yu, Chong-Haur Sow, Ze Xiang Shen, Chwee Teck Lim, G.V. Subba Rao, B.V.R. Chowdari $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Nanoflakes as an Anode Material for Li-Ion Batteries // *Adv. Funct. Mater.*, **17**, сс. 2792-2799 (2007).
- [4] О.С. Петрова. Магнитные наночастицы $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ для биомедицинских применений // *Альтер. Энергетика и Экология*, (1), сс. 119-120 (2007).
- [5] Young Soo Kang, Subhash Risbud, John F. Rabolt, Pieter Stroeve. Synthesis and characterization of nanometer-size Fe_3O_4 and $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ particles // *J. Chem. Mater.*, **8**, pp. 2209-2211 (1996).
- [6] M. P. Morales, T. Gonzalez-Carreno, C. J. Serna. The formation of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanodispersed particles in solution // *J. Mater. Res.*, Vol. 7, No. 9, pp. 2538-2545 (1992).
- [7] T. P. Raming, A. J. A. Winnubst, C. M. van Kats, A. P. Philipse. The Synthesis and Magnetic Properties of Nanosized Hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) Particles // *Journal of Colloid and Interface Science*, **249**, pp. 346-350 (2002).
- [8] Seung-Jun Leea, Jong-Ryul Jeongb, Sung-Chul Shinb, Jin-Chul Kimc, Jong-Duk Kim. Synthesis and characterization of superparamagnetic maghemite nanoparticles prepared by coprecipitation technique // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **282**, pp. 147-150 (2004).
- [9] Z. H. Zhou, J. Wang, X. Liua and H.S.O. Chanb. Synthesis of Fe_3O_4 nanoparticles from emulsions // *J. Chem. Mater.*, No. 11, pp. 1704-1709 (2001).
- [10] X. Zeng, Z. Wang, Y. Liu, M. Ji. $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles prepared by laser ablation of a tiny wire // *Appl. Phys. A* **80**, pp. 581-584 (2005).
- [11] О.В. Толочко и др. Структура и магнитные свойства наночастиц на основе железа в оксидной оболочке // *Письма в ЖТФ*, **31**(В.18), сс. 30-36 (2005).
- [12] J. Vidal-Vidal, J. Rivas, M.A. Lopez-Quintela. Synthesis of monodisperse maghemite nanoparticles by the microemulsion method // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **288**, pp. 44-51 (2006).
- [13] K.S. Napolsky, A.A. Eliseev, A.V. Knotko, A.V. Lukahsin, A.A. Vertegel, Yu.D. Tretyakov. Preparation of ordered magnetic iron nanowires in the mesoporous silica matrix. // *J. of Materials Science and Engineering*, **23**, pp. 151-154 (2003).
- [14] D. Balzar, N.C. Popa. Analyzing Microstructure by Rietveld Refinement // *The Rigaku Journal*, **22**, pp. 16-25 (2005).
- [15] C.J.Serna, M.P. Morales. Maghemite: A Versatile Magnetic Colloidal Material // *Surface and Colloid Science*, **17**, pp. 27-63 (2004).
- [16] J. Hesse, A. Rübartsch. Model independent evaluation of overlapped Mössbauer spectra // *J Phys E: Sci Instrum*, **7**, pp. 526-532 (1974).
- [17] Y. Takashima, Y. Tateishi. Mössbauer Spectra of Various Organic Iron Chelates // *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **38**(10), pp.1688-1693 (1965).
- [18] K.A. Malini, M.R. Anantharaman, A. Gupta. Low temperature Mossbauer studies on magnetic nanocomposites // *Bull. Mater. Sci. (Indian Academy of Sciences)*, **27**(4), pp. 361-366 (2004).
- [19] E. Kuzmann, S. Nagy, A. Vertes. Critical Review Of Analytical Applications Of Mossbauer Spectroscopy Illustrated By Mineralogical And Geological Examples // *Pure Appl. Chem.*, **75**(6), pp. 801-858 (2003).
- [20] M. Knobel, W.C. Nunes, L.M. Socolovsky, E. De Biasi, J.M. Vargas, J.C. Denardin. Superparamagnetism and Other Magnetic Features in Granular Materials: A Review on Ideal and Real Systems // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **8**, pp. 2836-2857 (2008).
- [21] S. Morup, H. Topsoe, B.S. Clausen. Magnetic properties of microcrystals studied by Mossbauer spectroscopy // *Phys. Scr.*, **25**, pp. 713-719 (1982).
- [22] И.П. Суздалев, Ю.В. Максимов, В.К. Имшенник, С.В. Новичихин, В.В. Матвеев, Ю.Д. Третьяков, А.В. Лукашин, А.А. Елисеев, А.А. Малыгин, Е.А. Соснов. Иерархия строения и магнитные свойства наноструктуры оксидов железа // *Российские Нанотехнологии*, **1**(1-2), сс. 134-141 (2006).
- [23] J.L. Dormann, L. Bessais and D. Fiorani. A dynamic study of small interacting particles: superparamagnetic model and spinglass laws // *Journal of Physics C*, **21**, pp. 2015-2034 (1988).
- [24] S. Morup, M. Hansen. Superparamagnetic Particles // *The Handbook of Magnetism and Advanced Magnetic Materials.*, pp. 2159-2176 (2007).
- [25] I.M. Coey, D. Khalafalla. Superparamagnetic $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ // *Phys. State Solids*, **11**(1), pp. 229-239 (1972).
- [26] А.П. Шпак, Ю.А. Куницкий, В.І. Карбовский. *Кластерные и наноструктурные материалы. Т. 1.* Издательский дом "Академпериодика", Киев: 588 с. (2001).
- [27] D. Predoi, V. Kuncser and G. Filoti. Magnetic Behaviour Of Maghemite Nanoparticles Studied By Mössbauer Spectroscopy // *Romanian Reports in Physics*, **56**(3), pp. 373-378 (2004).

V.O. Kotsyubynsky¹, V.V. Mokliak², I.F. Muronyuk¹,
K.B. Ostafiychuk¹, V.L. Chelyadyn¹, N.I. Nagirna¹, I.V. Urubkov²**Superparamagnetic γ -Fe₂O₃: Synthesis and Properties**

ISSN 1729-4428

¹Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, 57 Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine, v.kotsyubynsky@mail.ru
²A general research laboratory of physics of magnetic tapes of G.V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S. Ukraine and of
Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, 57 Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine, ndlfmp@pu.if.ua

Method of nanodispersed oxide γ -Fe₂O₃ synthesis by thermal decomposition of iron citrate obtained by colloidal solution Fe(NO₃)₃·9H₂O / C₆H₈O₇·H₂O precipitation are proposed. Complex investigations of obtained oxides crystalline and magnetic structures were done. Nanodispersed γ -Fe₂O₃ with sizes of coherent scattering regions about 4-7 nm was only one phase after gel annealing at 200, 250 та 300 °C; particles of synthesized materials are in state of magnetic ordering and in superparamagnetic state. The influence of magnetic dipole interparticles interaction on parameters of Mossbauer spectrums was observed. The phenomenological model of the differences between nanodispersed γ -Fe₂O₃ magnetic microstructures obtained after annealing at different temperatures was presented.

Я.С. Буджак¹, М.О. Галушак², Р.О. Дзумедзей³, О. Зуб¹**Залежність коефіцієнта Зеебека від температури та товщини плівкових кристалів**¹Національний університет "Львівська політехніка"
вул.С.Бандери 12, м.Львів-13, 79013, Україна²Ivano-Frankivsk National Technical University of Oil and Gas,
15, Carpatska Str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine³Фізико-хімічний інститут Прикарпатського університету імені Василя Стефаника
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76025, Україна, E-mail: freik@pu.if.ua

Показано, що за допомогою вибірки експериментальних залежностей коефіцієнта Зеебека від температури можна визначити ряд важливих параметрів кристала. Вивчено вплив просторового квантування на хімічний потенціал і коефіцієнт Зеебека в тонких плівках.

Стаття постуила до редакції 03.04.2009; прийнята до друку 15.06.2009.

У тонких кристалічних плівках має місце просторове квантування спектру носіїв струму, яке призводить до залежності коефіцієнта Зеебека від їх товщини [1].

З метою встановлення цього зв'язку спочатку розглянемо експериментальні дані для коефіцієнта Зеебека кристалів Ge р-типу провідності (рис. 1.) [2].

Відомо [2], що валентна зона германію має складну структуру, а дірки в ній описуються складним законом дисперсії. Але, як показано в роботі [3], цей закон успішно апроксимується ізотропним параболічним законом дисперсії з відносною ефективною масою $m_p^* = 0.37$, яка дорівнює ефективній масі густини станів. Такі дірки в досліджуваному інтервалі температури (рис. 1.) розсіюються на теплових фонах кристалічної ґратки. Тому коефіцієнт Зеебека для такого кристала визначається згідно [3]:

$$\alpha(\mu^*) = \left(\frac{k}{e} \right) \left\{ \frac{F_{r+2}(\mu^*)}{F_{r+1}(\mu^*)} - \mu^* \right\} \quad (1)$$

У цій формулі k -постійна Больцмана, e -величина заряду електрона, $\mu^* = \frac{\mu}{kT}$ - приведений хімічний потенціал, T -температура кристала, $F_r(\mu^*)$ - відомий інтеграл Фермі, r - показник механізму розсіювання (для розсіювання на фонах $r = 0$).

Хімічний потенціал μ^* носіїв струму у кристалах, за умов $-\infty \leq \mu^* \leq 1.2$ і відсутності переходів можна

розрахувати за відомим алгоритмом [4]:

$$\mu^* = \mu^*(N_d, N_a, E_a, T), \quad (2)$$

де N_d, N_a, E_a - концентрації донорів, акцепторів та енергія іонізації акцепторів.

Тоді згідно (1) і (2) отримаємо:

$$\alpha(\mu^*) = \alpha(N_d, N_a, E_a, T). \quad (3)$$

Тут права частина - це скорочений запис формули (1), в яку замість μ^* внесено його значення

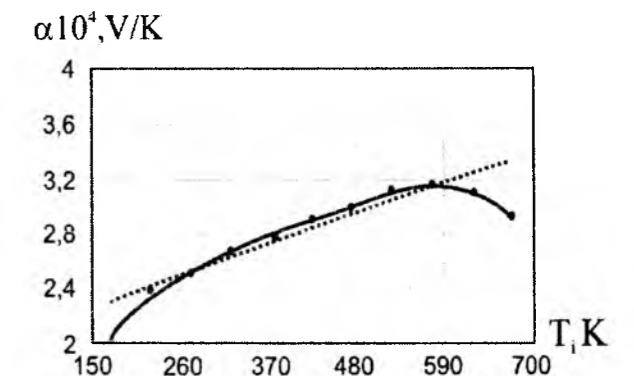


Рис. 1. Залежність коефіцієнта Зеебека від температури для кристалів p-Ge. Концентрація акцепторної домішки $N_a = 10^{18} \text{ см}^{-3}$ (— — експеримент, — теорія).

згідно (2).

Співвідношення (3) дає можливість у середовищі MathCAD організувати систему нелінійних рівнянь, за допомогою яких можна розрахувати невідомі параметри кристала N_d, N_a та E_a .

З цієї метою розглянемо експериментальні дані при трьох різних значеннях коефіцієнта Зеебека $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ для $T_1 < T_2 < T_3$. Розписавши очевидну рівність $\alpha_i = \alpha(N_a, N_d, E_a, T_i)$ для цих температур, одержимо систему трьох нелінійних рівнянь для визначення концентрацій легуючих домішок та енергії активації. Ця система має такий вигляд:

$$\begin{aligned} \alpha_1 &= \alpha(N_a, N_d, E_a, T_1); \\ \alpha_2 &= \alpha(N_a, N_d, E_a, T_2); \\ \alpha_3 &= \alpha(N_a, N_d, E_a, T_3). \end{aligned} \quad (4)$$

Отримана система рівнянь у середовищі MathCAD розв'язується за допомогою вчислювальних блоків Given/Find, або Given/Minerr.

Розрахунки показали, що $N_a = 3.47 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, $N_d \approx 0$, а $E_a = 0.022 \text{ eV}$. Для цих параметрів за формулою (2) розраховані значення хімічного потенціалу та коефіцієнта Зеебека. Результати на рис. 1. (пунктирна крива).

Для плівки товщиною $d \approx 10^{-5} \text{ см}$ хімічний потенціал дірок і коефіцієнт Зеебека залежать від товщини, як показано на рис. 2. Ця залежність зумовлена просторовим квантуванням енергетичного спектру дірок.

Використовуючи метод розрахунку приведенного хімічного потенціалу, згідно [4], можна показати, що

для кристалів р-типу провідності в умовах просторового квантування він описується таким алгоритмом:

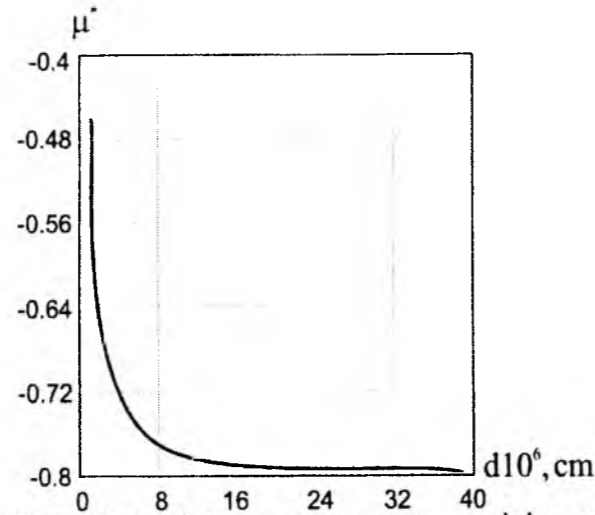


Рис. 2. Залежність приведенного хімічного потенціалу μ^* плівок р-Ge від товщини d при $T = 300 \text{ K}$.

$$\mu^*(N_a, N_d, E_a, d, T) = \ln \left(\frac{Y(N_a, N_d, E_a, d, T)}{Z_p(T)} \right). \quad (5)$$

$$Y(N_a, N_d, E_a, d, T) = \frac{|Lp(N_a, N_d, E_a, d, T)|}{2} \cdot \left(\sqrt{1 + 4 \cdot \frac{Qp(N_a, N_d, E_a, d, T)}{Lp(N_a, N_d, E_a, d, T)^2} - \frac{Lp(N_a, N_d, E_a, d, T)}{|Lp(N_a, N_d, E_a, d, T)|}} \right);$$

$$Qp(N_a, N_d, E_a, d, T) = \frac{(N_a - N_d) \cdot pa(T, E_a)}{0.5 \cdot \left(\Omega p(d, T) + \frac{N_d}{Zp(T)} \cdot C \right)};$$

$$Lp(N_a, N_d, E_a, d, T) = \frac{pa(T, E_a)}{0.5 \cdot \left(\Omega p(d, T) + \frac{N_d}{Zp(T)} \cdot C \right)} \cdot \left(\Omega p(d, T) + 0.5 \cdot \frac{N_d}{pa(T, E_a)} + (N_a - N_d) \cdot \frac{C}{Zp(T)} \right);$$

У цьому алгоритмі для зручності записів використані такі позначення:

$$Zp(T) = 2 \cdot \left(\frac{2 \cdot \pi \cdot m_0 \cdot m_p^*}{h^2} \right)^{3/2};$$

$$pa(T, E_a) = Zp(T) \cdot \exp \left(-\frac{E_a}{kT} \right);$$

$$\Omega p(d, T) = \left(\theta p(d, T) - \sqrt{\frac{1}{xp(d, T)}} \right);$$

$$\theta p(d, T) = 1 + 2 \cdot \sum_{n=1}^{1000} \exp(-\pi \cdot xp(d, T) \cdot n^2);$$

$$xp(d, T) = \frac{8 \cdot \pi \cdot m_0 \cdot m_p^* \cdot k \cdot T \cdot d^2}{h^2};$$

Тут h – постійна Планка, m_0 – маса вільного електрона, d – товщина кристалічної плівки, $C = 0.27$.

Залежність хімічного потенціалу μ^* від товщини d плівок зумовлена просторовим квантуванням енергетичного спектру носіїв струму. Вплив цього квантування на хімічний потенціал описується

$$\text{функцією } \Omega p(d, T) = \left(\theta p(d, T) - \sqrt{\frac{1}{xp(d, T)}} \right). \quad (6)$$

Видно, що для гіпотетично прогнозованого тонкого плівкового кристала товщиною $d > 4 \cdot 10^{-5} \text{ см}$ функція $\Omega p(d, T) \approx 1$. При цій умові

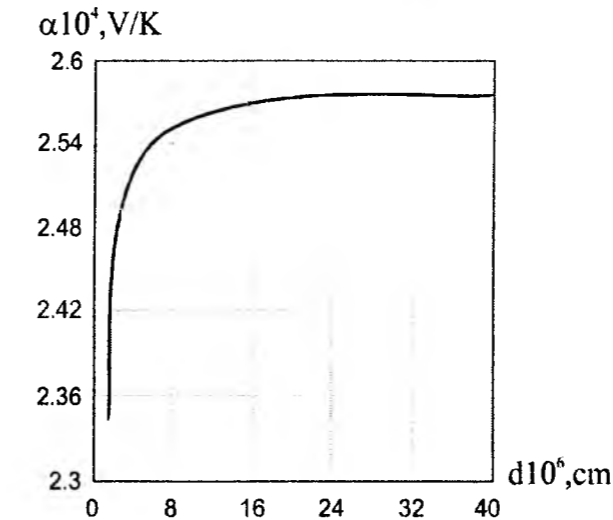


Рис. 3. Залежність коефіцієнта Зеебека α плівок р-Ge від товщини d при $T = 300 \text{ K}$.

розрахований алгоритм (5) співпадає з алгоритмом (2), для масивних кристалів, в яких просторове квантування відсутнє. Отже такий тонкий кристал –

плівка товщиною $d > 4 \cdot 10^{-5} \text{ см}$ можна вважати масивним, і в ньому відсутнє просторове квантування. Якщо ця умова для кристала порушується, то в ньому приведений хімічний потенціал і коефіцієнт Зеебека залежать від його товщини (рис. 2; 3). Видно, що для тонких кристалів – плівок мають місце чіткі кореляційні залежності приведенного хімічного потенціалу μ^* і коефіцієнта Зеебека α від товщини, що свідчить про наявність просторового квантування. Крім того розрахунки показують, що товщина плівок впливає на ступінь виродження носіїв струму, а це є важливим при виготовленні різних приладних наноструктур на їх основі.

Робота частково фінансується МОН України (державний реєстраційний номер 0109U001414) та ДФФД МОН України (державний реєстраційний номер 0109U004505).

Буджак Я.С. – доктор фізико-математичних наук, професор;
Галушак М.О. – доктор фізико-математичних наук, проректор;
Дзумедзей Р.О. – аспірант;
Зуб О. – аспірант.

- [1] Я.С.Буджак, Д.М. Фреїк, В.Ф. Пасічняк. До питання про кореляційні залежності кінетичних властивостей тонких плівок від їх товщини // *Фізика і хімія твердого тіла*, 8(3) сс. 463-466 (2007).
- [2] У. Данлеп. *Введение в физику полупроводников*. Издание иностр. литературы, Москва. сс. 270-273 (1959).
- [3] Я.С. Буджак, С.С. Варшава, І.П. Термеев. р.с. ниткоподібних кристалів Si-Ge. // *Вісн. НУ "Львівська політехніка"* (393), сс. 64-68 (2000).
- [4] Я.С. Буджак. Хімічний потенціал як важлива характеристика електронного переносу в легованих кристалах // *VI Міжнародна школа-конференція "Актуальні проблеми фізики напівпровідників"*. Тези доповідей. Дрогобич, Україна 23-26 вересня 2008 року. сс. 75,76.

Ya.S. Budzhak¹, M.O. Galuschak², R.O. Dzumedzey³, O. Zub¹

Dependences Zeebek's Coefficient From Temperature and Thickness Film Crystals

¹National University "Lviv Polytechnics"

12, Bandery Str., Lviv-13, 79013, Ukraine

²Ivano-Frankivsk National Technical University of Oil and Gas,

15, Carpatska Str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine

³Physical-chemical institute at the Vasyl Stefanyk PreCarpathian National University

57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine, E-mail: fcss@pu.if.ua

In this work we can see, that by the selection of experimental dependences Zeebek's coefficient from temperature is possible to determine the row important internal crystal parameters. It is also rotined in-process, as a spatial quantum influences on chemical potential and coefficient of Zeebek's in the monocrystal thin-films which synthesized from material, from which the probed crystal was synthesized.

УДК 539.213;535.21

ISSN 1729-4428

О.Б. Кондрат, Р.М.Голомб, Н.І. Попович, В.М. Міца, О.Є.Петраченко

Раман-спектри і структура аморфних плівок Bi_2S_3 та As_2S_3

Інститут фізики і хімії твердого тіла, Ужгородський національний університет
Підгірна, 46, Ужгород 88000, Україна

Методом дискретного термічного наплення одержані некристалічні плівки As_2S_3 та Bi_2S_3 різної товщини. При товщині плівки $\sim 1000\text{\AA}$ Раман спектр плівки Bi_2S_3 містить одну широку смугу з максимумом при $\sim 238\text{ см}^{-1}$, яка характерна для плівок у некристалічному стані. Раман-спектр некристалічної плівки As_2S_3 має багатомодову структуру; форма спектру для області товщин 1000-10000 \AA є незмінною. Проведено першопринципні розрахунки коливних спектрів кластерів $\text{As}(\text{Bi})_n\text{S}_m$ та одержано якісне узгодження розрахункових даних з експериментальними.

Ключові слова: халькогеніди, плівки, As_2S_3 , Bi_2S_3 , Раман спектри, квантово-механічні розрахунки, кластери.

Стаття постуила до редакції 15.09.2008; прийнята до друку 15.06.2009.

Вступ

Проблема розширення кількості плівкоутворюючих матеріалів є фундаментальною для плівкового матеріалознавства й оптики тонкоплівкових покриттів [1-3]. Розробка ефективних технологічних методів одержання плівок пов'язує її практичний і науковий аспекти. Серія робіт [1,4-9], присвячених структурним та оптичним дослідженням плівок $a\text{-As}_2\text{S}_3$, свідчить про відмінність структури й оптичних характеристик плівок від таких в об'ємному склі. Утворення нерівноважних фаз в першу чергу залежить від механізму конденсації. Некристалічний стан утворюється при переохолодженні рідких фаз, якщо конденсація здійснюється по механізму пара – рідина – тверда фаза або пара – тверда (аморфна) фаза [2]. Структурні дані для розплавів значної частини халькогенідних склоподібних напівпровідників (ХСН) свідчать, що ці матеріали при плавленні дисоціюють і структура розплавів при температурах, нижчих за температуру випаровування, не відповідає структурі вихідного скла [10]. Отже, одержання плівок на основі ХСН потребує вирішення проблеми фракціонування, зміни складу і структури по профілю плівки, що призводить до її оптичної неоднорідності і відмінностей її фізичних властивостей від об'ємного скла.

Метою даної роботи є порівняльний аналіз Раман спектрів об'ємних матеріалів та плівок трисульфідів миш'яку і вісмуту з відповідними даними, отриманими шляхом моделювання та першопринципних розрахунків.

I. Методика експерименту та першопринципних розрахунків

По простоті та технологічності, можливості одержання в одному циклі наплення кількох оптично якісних шарів конденсату заданого складу, їх площі та конфігурації найоптимальнішим є метод дискретного термічного наплення. Нами цей метод був реалізований на базі вакуумного поста ВУП-5к, удосконаленого так, щоб легко змінювати в широких межах умови одержання плівок, а саме швидкість випаровування дрібнодисперсного порошку, температуру випаровувача, кількість зразків різної товщини за один цикл наплення.

Для вимірювання мікро-Раман спектрів використовувалась система Renishaw System 1000. Спектрометр був обладнаний мікроскопом з набором об'єктивів. Для збудження розсіювання використовувався діодний лазер з довжиною хвилі $\lambda_{\text{л}} = 785\text{ нм}$ (енергія збуджуючих фотонів $E_{\text{л}} = 1,58\text{ еВ}$).

При побудові кластерів в якості вихідних даних використовувались в основному моделі фрагментів структури кристалів As_2S_3 та Bi_2S_3 [11,12]. Розрахунок цих структур є корисним для розуміння ступені відмінності вільних фрагментів від кристалів в оптимальній геометрії, енергетичних властивостях, а ще більше – в їх електронній структурі та коливних спектрах. Геометрична структура кластерів $\text{As}(\text{Bi})_n\text{S}_m$ для розрахунків фізико-хімічних властивостей наведена на рис. 1.

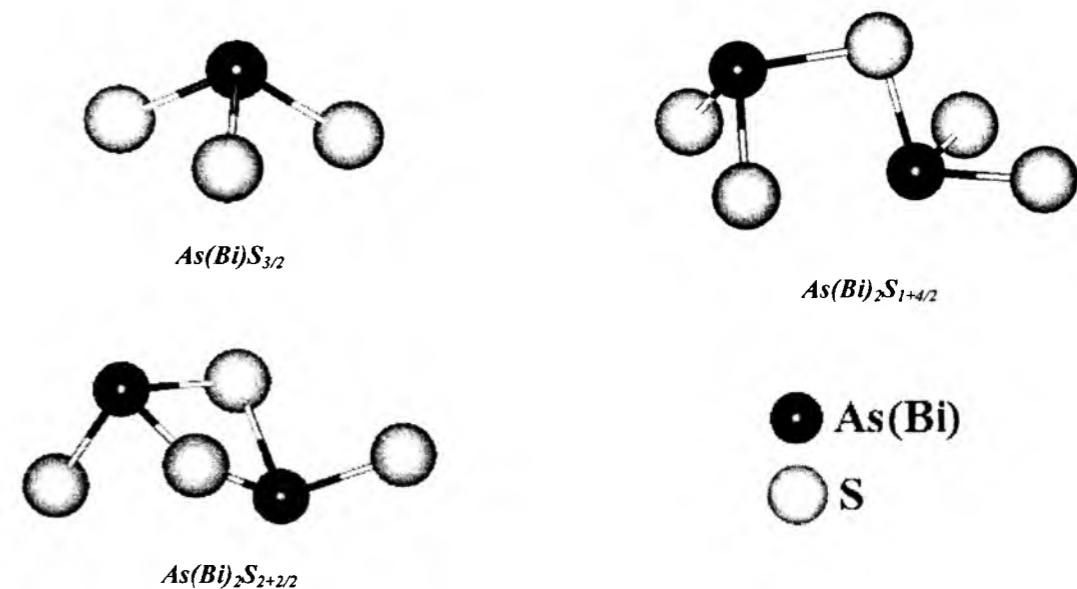


Рис. 1. Моделі структури кластерів $\text{As}(\text{Bi})_n\text{S}_m$ ($n = 1,2$; $m = 3-5$) для першопринципних розрахунків методом ab initio (DFT/B3LYP/Stuttgart RLC ECP).

Розрахунки оптимальної геометрії та коливних властивостей кластерів здійснювалися з використанням пакету квантово-механічних програм GAMESS (US) [13]. Структури оптимізувалися у рамках методу самоузгодженого поля (СУП) з використанням методу функціоналу густини (DFT) з гібридним функціоналом B3LYP [14]. В якості базисного набору для важких атомів використовувався базис Stuttgart RLC ECP [15], для насичуючих атомів водню – стандартний поплівський базис 3-21G [16].

II. Результати та їх обговорення

На рис. 2 наведені спектри мікро-Раман трисульфиду миш'яку, одержаного осадженням парової фази і з розплаву відповідно, в аморфному (а)

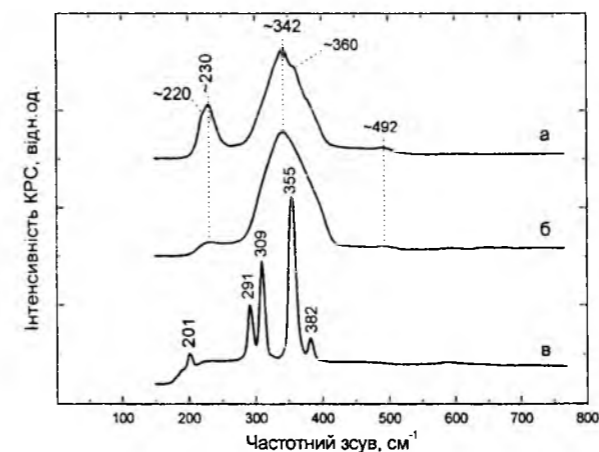


Рис. 2. Спектри мікро-КРС плівки As_2S_3 (а), скла As_2S_3 (б) та неорієнтованого полікристалу As_2S_3 (в), виміряні при довжині хвилі лазерного збудження 785 нм.

склоподібному (б) та полікристалічному (в) станах. Спектри аморфного і склоподібного станів є досить подібними та відмінними від спектру кристалу.

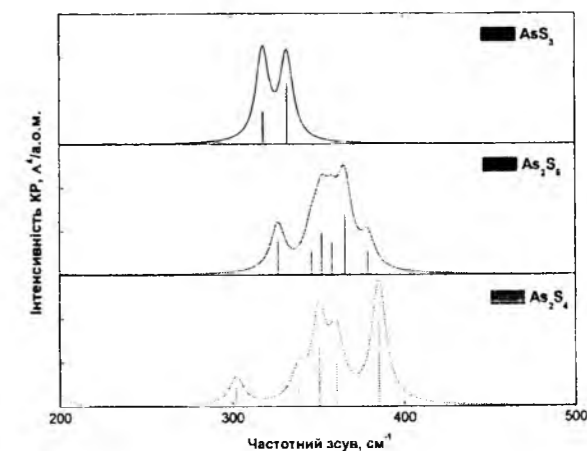


Рис. 3. Розрахований (DFT/B3LYP/Stuttgart RLC ECP (nd1)) спектр валентних коливаний кластерів As-S (за відсутності впливу коливаний фіктивних насичуючих атомів водню).

Вважається, що при утворенні неперервної неперіодичної структури в некристалічних матеріалах геометричні параметри (довжини та кути зв'язків), що є складовими структурних елементів сітки, значно варіюють. Дійсно, широка складна Раман-смуга з максимумом при 342 см^{-1} , характерна для поліаморфних форм As_2S_3 , може бути результатом накладання чотирьох „кристалічних смуг” з максимумами при $291, 309, 355, 382\text{ см}^{-1}$, напівширина яких збільшується за рахунок значного розкиду геометричних параметрів кластерів на основі піраміди AsS_3 (рис. 3). З іншого боку, спостерігаються додаткові відмінності в спектрах мікро-КРС некристалічної та кристалічної фаз (рис.

Таблиця 1

Частоти ($\Delta\nu$, cm^{-1}) та КР інтенсивності (I^{KP} , $\text{\AA}^4/\text{a.o.m.}$) валентних коливань кластерів As-S та Bi-S (DFT/B3LYP/Stuttgart RLC ECP*)

Кластер	$\Delta\nu$	I^{KP}	Віднесення	Кластер	$\Delta\nu$	I^{KP}	Віднесення
AsS ₃	318	14.7	ν_{asym} (S-As-S)	BiS ₃	287	26.0	ν_{asym} (S-Bi-S)
	318	14.6	ν_{asym} (S-As-S)		293 (294, скло [†])	27.8	ν_{asym} (S-Bi-S)
	332	27.7	$\nu_{\text{full sym}}$ As-S		307 (310, плівка [‡])	52.5	$\nu_{\text{full sym}}$ Bi-S
As ₂ S ₅	327	15.5	ν (As-S)	Bi ₂ S ₅	267 (260, плівка [‡]),	21.5	ν (Bi-S)
	346	10.5	ν (As-S)		(~265, скло [†])	19.3	ν (Bi-S)
	352	19.0	ν (As-S)		276	32.2	ν (Bi-S)
	358	14.7	ν (As-S)		287	81.2	ν (Bi-S)
	365	27.6	ν_{sym} (S-As-S)		295	52.6	ν_{sym} (S-Bi-S)
	379	10.5	ν_{asym} (S-As-S)		309 (294, скло [†])	5.0	ν_{asym} (S-Bi-S)
As ₂ S ₄	302	8.6	ν (As-S)	Bi ₂ S ₄	259 (260, плівка [‡]),	12.4	ν (Bi-S)
	338	9.3	ν (As-S)		~265 (скло [†])	16.1	ν (Bi-S)
	350	27.0	ν (As-S)		275	54.3	ν (Bi-S)
	360	20.1	ν (As-S)		289	10.7	ν (Bi-S)
	375	0.7	$\nu_{\text{full sym}}$ As-S		293	5.8	$\nu_{\text{full sym}}$ Bi-S
	385	39.0	ν_{sym} (S-As-S)		306 (294, скло [†])	59.8	ν_{sym} (S-Bi-S)
					323 (310, плівка [‡])		

* У випадку кластерів As-S до базису додавалась одна поляризаційна функція (p_1) для атомів As і S, аналогічна поповському базису 6-31G*;

[†] Склоподібний (As₂S₃)_x-(Bi₂S₃)_{100-x}; [‡] плівка Bi₂S₃.

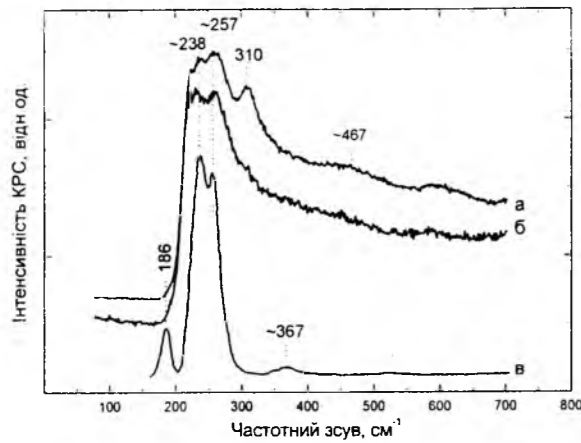


Рис. 4. Спектри мікро-КРС плівки Bi₂S₃ (а, б) та неорієнтованого кристалічного Bi₂S₃ (в), виміряні при довжині хвилі лазерного збудження 785 нм.

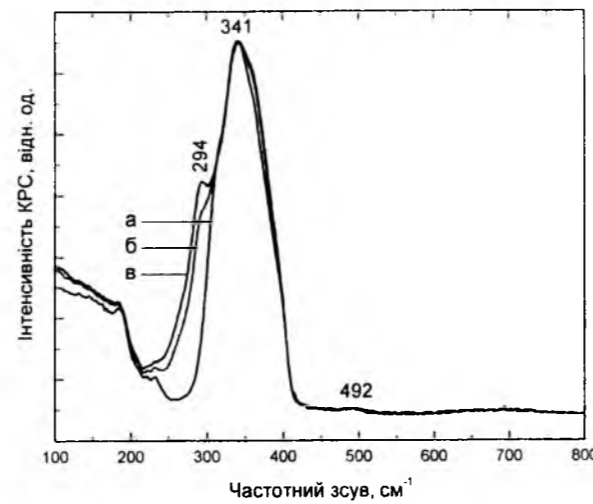


Рис. 6. Спектри ФТ-КРС стекол As₂S₃ (а), As₂S₃ з додаванням 4 mol.% (б) та 6 mol.% (в) Bi₂S₃, виміряні при довжині хвилі лазерного збудження 1064 нм.

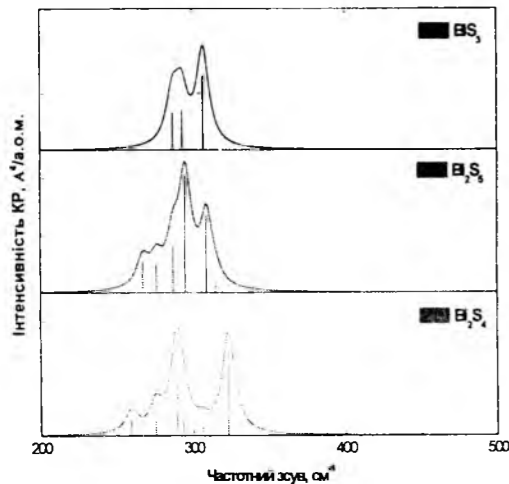


Рис. 5. Розрахований (DFT/B3LYP/Stuttgart RLC ECP) спектр валентних коливань кластерів Bi-S.

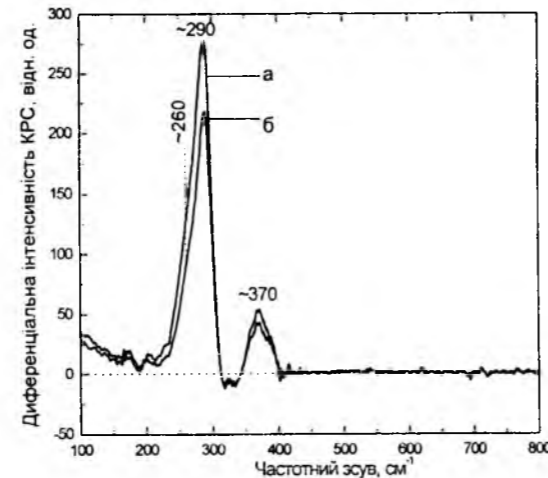


Рис. 7. Диференціальні спектри КРС стекол As₂S₃ з додаванням Bi₂S₃ по відношенню до чистого скла As₂S₃: 6 mol.% Bi₂S₃ (а), 4 mol.% Bi₂S₃ (б).

2 а, б і 2 в).

Перш за все ці відмінності спричинені утворенням у матриці некристалічного матеріалу невеликої частки так званих „неправильних” гомополярних зв'язків, про що свідчать смуги при $\sim 220\text{-}230\text{ cm}^{-1}$ (As-As) та $\sim 492\text{ cm}^{-1}$ (S-S). Такі особливості некристалічного стану не узгоджуються з моделлю ідеальної хімічно упорядкованої сітки (ХУФ), яка не передбачає наявності гомополярних зв'язків у структурі [17]. Подальша структурна інтерпретація спектрів КРС плівок a-As₂S₃ дає підстави вважати, що матриця структури тонкого конденсованого на непідігріту підкладку шару суттєво відрізняється від такої в монолітному склі. Так, на відміну від склоподібного As₂S₃ у спектрі КРС аморфного трисульфиду миш'яку виявляються досить інтенсивні смуги при $\sim 220\text{-}230\text{ cm}^{-1}$, а також чітко спостерігається смуга при 360 cm^{-1} . Якщо перші дві можуть бути інтерпретовані як наявність значної кількості гомополярних зв'язків (As-As) у матриці структури плівки, то наявність смуги при 360 cm^{-1} однозначно свідчить про реалізацію в ній замкнутих молекул типу As₄S₄ [18,19]. Тобто кластерний опис

структури некристалічної плівки a-As₂S₃ більше узгоджується з експериментальними даними.

Розглянемо спектри КРС трисульфідів вісмуту. З рис. 4 видно, що спектр комбінаційного розсіювання світла кристалічного Bi₂S₃ містить чотири основні смуги з максимумами при 186, 238, 257 і 367 cm^{-1} . Відповідний спектр аморфної плівки трисульфиду вісмуту містить дві смуги при 238, 257 cm^{-1} , частотне положення яких узгоджується з відповідними смугами кристалу Bi₂S₃. Крім того, в спектрі аморфного Bi₂S₃ з'являється смуга з максимумом при 310 cm^{-1} , відсутня у спектрі кристалу. Аналогічна смуга була виявлена також авторами [20] при дослідженні Раман спектрів стекол системи Ge-Bi-S. На основі концентраційних залежностей Раман спектрів цих стекол в залежності від вмісту вісмуту припускається, що ця смуга пов'язана з коливаннями пірамідальних структурних одиниць BiS₃. Було також виявлено зростання інтенсивності та незначне

низькочастотне зміщення положення цієї смуги із збільшенням вмісту вісмуту. При концентраціях Bi₂S₃ в GeS₂, більших за 2 мол.%, у низькочастотному крилі смуги 310 cm^{-1} було виявлено додаткову смугу у вигляді плеча при $\sim 280\text{ cm}^{-1}$, інтенсивність якої зростає із збільшенням вмісту трисульфиду вісмуту [20]. Іншими авторами [21] при ще більших концентраціях Ві в потрійних стеклах системи Ge-Bi-S було виявлено смугу при 274 cm^{-1} , яка із збільшення вмісту вісмуту в Раман спектрі скла Ge_{15.8}Bi₂₁S_{63.2} зміщується до 266 cm^{-1} .

Результати наших розрахунків показують, що в розрахованих частотних спектрах КРС кластерів BiS₃, Bi₂S₅ спостерігаються Раман-активні смуги при 287, 293, 307 cm^{-1} і при 267, 276, 287, 295, 309 cm^{-1} (рис. 5, табл. 1) відповідно, що дуже добре узгоджується з експериментальними даними. Ці дані також можуть свідчити, що в процесі структуроутворення у плівці Bi₂S₃ утворюються мікрообласті з кластерів Bi₂S₃, що містять

деформовані зв'язки Bi-S. Основний масив плівки сформований пірамідальними структурними одиницями BiS₃.

Спектри КРС з Фур'є трансформацією (ФТ-КРС) об'ємних стекол As₂S₃ із домішками Bi₂S₃ наведені на рис. 6. На рисунку бачимо, що при вмісті 4 мол.% (крива в) Bi₂S₃ в As₂S₃ (крива б) у спектрах з'являється перегин при 294 cm^{-1} , який трансформується в смугу при концентрації 6 мол.% Bi₂S₃. Крім того, на високочастотному крилі основної смуги валентних коливань зв'язків As-S з максимумом при $\sim 341\text{ cm}^{-1}$ також з'являється незначна трансформація. Для детального аналізу цих особливостей досить зручно є побудова диференціального спектру КРС сплавів As₂S₃-Bi₂S₃ по відношенню до відповідного спектру чистого скла As₂S₃. З рис. 7 видно, що при добавках Bi₂S₃ у КРС спектрах сплавів Bi₂S₃-As₂S₃ виникають дві смуги з максимумами при ~ 290 та $\sim 370\text{ cm}^{-1}$. Асиметричність смуги при $\sim 290\text{ cm}^{-1}$ свідчить про

наявність ще одної смуги з максимумом поблизу $\sim 260 \text{ cm}^{-1}$. Коливні смуги з максимумами при ~ 260 і $\sim 370 \text{ cm}^{-1}$ узгоджуються з відповідними смугами при ~ 257 та $\sim 367 \text{ cm}^{-1}$, характерними для спектрів КРС кристалу та плівки Bi_2S_3 (рис. 4). Частотне положення смуги з максимумом при $\sim 290 \text{ cm}^{-1}$ добре узгоджується з найбільш інтенсивною смугою валентних коливань Bi-S при 295 cm^{-1} , розрахованою для кластеру Bi_2S_3 (рис. 5, табл. 2).

Висновки

Методом Раман-спектроскопії здійснено дослідження структури аморфних і кристалічних As_2S_3 і Bi_2S_3 , а також їх суміші – As_2S_3 - Bi_2S_3 . Шляхом

першопринципних розрахунків кластерів $\text{As}(\text{Bi})\text{S}_3$ показано роль розмірів і типу з'єднання с. о. на поведінку Раман спектрів. У спектрах ФТ-КРС стекол As_2S_3 з добавкою Bi_2S_3 виявлено додаткову смугу при $\sim 294 \text{ cm}^{-1}$, пов'язану з коливаннями деформованих с. о. BiS_3 . Диференціальні спектри КРС системи As_2S_3 - Bi_2S_3 показують наявність двох нових смуг з максимумами при 290 і 370 cm^{-1} . Виявлено, що смуга при 290 cm^{-1} містить низькочастотне крило при $\sim 260 \text{ cm}^{-1}$ і її інтенсивність є концентраційно залежною, в той час як значних змін інтенсивності смуги при 370 cm^{-1} при зміні концентрації домішки ($\text{Bi}^{2+}\text{S}^{3-}$) виявлено не було.

A. Kondrat, R. Holomb, N. Popovich, V. Mitsa, A. Petrachenkov

Raman Spectra and Structure of Bi_2S_3 and As_2S_3 Amorphous Films

*Institute of Physics and Chemistry Solid State, Uzhgorod State University
Pidhirna Str., 46, Uzhgorod 88000, Ukraine*

Non-crystalline As_2S_3 and Bi_2S_3 films with different thickness were obtained by methods of discrete thermal evaporation. The broad band with maximum at $\sim 238 \text{ cm}^{-1}$, characteristic band for non-crystal films, was observed in the Raman spectra of Bi_2S_3 film with thickness of $\sim 1000 \text{ \AA}$. This band is characteristic for non-crystalline state. The Raman spectrum of non-crystalline As_2S_3 film has multimode structure and in thickness ranges $1000 - 10000 \text{ \AA}$ the spectra are nearly the same. The performed ab initio calculations of the vibration spectra of $\text{As}(\text{Bi})_n\text{S}_m$ clusters are in good accordance with the experimental Raman spectra.

Key words: chalcogenides, films, As_2S_3 , Bi_2S_3 , Raman spectra, quantum-mechanical calculations, clusters.

- [1] V.I. Mikla. Photoinduced structural changes and related phenomena in amorphous chalcogenides // *J. Phys. Condens. Matter.*, 8, pp.429-448 (1996).
- [2] Л.С. Палатник, В.К. Сорокин. *Основы пленочного полупроводникового материаловедения*. Энергия, Москва, 296 с. (1973).
- [3] Ш.А. Фурман. *Тонкослойные оптические покрытия*. Машиностроение, Ленинград, 264 с. (1974).
- [4] И.З. Индутный, С.А. Костюкевич, В.И. Минько, А.В. Стронский, П.Е. Шепелявый. Лазерная литография на слоях As_2S_3 // *Оптоэлектроника и полупроводниковая техника*, 25, сс. 52-59 (1993).
- [5] S.A. Solin, G.N. Papatheodorou. Irreversible thermostructural transformation in amorphous As_2S_3 films: A light scattering study // *Phys. Rev. B*, 15, pp. 2084-2090 (1977).
- [6] K. White, B. Kumar, K.Rai. Amarendra. Effect of deposition rate on structure and properties of As_2S_3 films // *Thin Solid Films*, 161, pp. 139-147 (1988).
- [7] А.С. Пашинкин, А.Д. Молодык, В.И. Белоусов и др. Состав пара As_2S_3 // *Изв. АН СССР. Неорганические материалы*, 16 (9), сс.1600-1602 (1974).
- [8] Д.Г. Семак, В.М. Різак, І.М. Різак. *Фото-, термоструктурні перетворення халькогенідів, вид. Закарпаття, Ужгород, 392 с. (1999)*.
- [9] T.P. Martin. Arsenic sulfide clusters // *Solid State Communication*, 44 (2), pp. 111-114 (1984).
- [10] В.М. Міца. *Колебательные спектры и структурные корреляции в бескислородных стеклообразных сплавах*, УМК ВО, Киев, 56 с. (1992).
- [11] N. Morimoto. The crystal structure of orpiment (As_2S_3) refined // *Mineralogical Journal*, 1, pp. 160-169 (1954).
- [12] Y. Takeuchi, T. Ozawa. The structure of $\text{Cu}_4\text{Bi}_4\text{S}_9$ and its relation to the structures of covellite, CuS and bismuthinite, Bi_2S_3 // *Zeitschrift für Kristallographie*, 141, pp. 217-232 (1975).
- [13] M.W. Schmidt, K.K. Baldridge, J.A. Boatz and oth., General Atomic and Molecular Electronic Structure System *J. Comput. Chem.* 14, p. 1347 (1993).
- [14] A. D. Becke, Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange // *J. Chem. Phys.* 98, 5648 (1993).
- [15] EMSL Basis Set Library (<http://www.emsl.pnl.gov/forms/basisform.html>).
- [16] V.A. Rassolov, J. A. Pople, M. A. Ratner, and T. L. Windus, 6-31G* basis set for atoms K through Zn // *J. Chem. Phys.* 109, p. 1223 (1998).
- [17] А.А. Айвазов, Б.Г. Будагян, С.П. Вихров, А.И. Попов. *Некристаллические полупроводники*, Высшая школа, Москва, 356 с. (1995).
- [18] R.M. Holomb, V.M. Mitsa. Simulation of Raman spectra of $\text{As}_x\text{S}_{100-x}$ glasses by the results of ab initio calculations of As_nS_m clusters vibrations // *J. Optoelect. Adv. Mat.*, 6 (4), pp. 1177-1184 (2004).
- [19] R. Holomb, V. Mitsa, P. Johansson and oth. Energy-dependence of light-induced changes in g- $\text{As}_{45}\text{S}_{55}$ during recording the micro-Raman spectra // *Chalcogenide Letters*, 2 (7), pp. 63-69 (2005).
- [20] Д.И. Блецкан, В.С. Герасименко. Колебательные спектры и структура стекол системы Ge-Bi-S // *Физика и химия стекла*, 13 (3), с. 359-363 (1987).
- [21] L. Koudelka, L. Tichy, M. Pisarcik. Structural study of Ge-Bi-S glasses by Raman spectroscopy // *Journal of Materials science letters*, 11, pp. 1060-1062 (1992).

УДК 621.315.592.

ISSN1729-4428

М.А. Лоп'янок, Ю.В. Кланічка, Б.С. Дзундза, Л.Т. Харун

Приповерхневі шари та профілі електричних параметрів наноплівки плумбум сульфід PbS

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76000, Україна, E-mail: fcss@pu.if.ua

Досліджено товщинні залежності ефективних і локальних значень електричних параметрів наноплівки PbS, вирощених із парової фази. За допомогою двошарової моделі Петріца розраховано електричні параметри приповерхневого шару.

Ключові слова: плумбум сульфід, наноплівки, профілі, модель Петріца.

Стаття поступила до редакції 19.03.2009; прийнята до друку 15.06.2009.

Вступ

Напівпровідники IV-VI перспективні матеріали інфрачервоної оптоелектроніки і термоелектрики для середньої області температур [1-3]. Наноструктури відкривають нові можливості практичного використання через вплив розміру на цілий комплекс фізичних властивостей – енергетичний спектр носіїв та транспортні процеси [4]. При цьому домінуючу роль, через низько розмірний стан, починає відігравати поверхня наноструктури. У таких системах поверхня створює для електронів потенціальні бар'єри, що суттєво впливає як на характер їх поведінки, так і на явища переносу. Крім того, взаємодія поверхні із атмосферним киснем значно ускладнює поверхневі процеси [5].

У роботі досліджено профілі неоднорідностей електричних параметрів у нанорозмірних плівках PbS.

I. Методика експерименту і результати

Наноплівки PbS були отримані термічним випаровуванням наперед синтезованого матеріалу р-типу провідності. Осадження проводили на сколи (001) кристалів KCl. Вирощування плівок здійснювали при постійних температурах підкладок $T_n = 520-570\text{K}$. Товщину плівок задавали часом осадження пари, та вимірювали за допомогою каліброваного кварцового резонатора.

Зразки для вимірювання ефекту Холла і електропровідності мали чотири холлівських і два струмових зонди. Виміри проводили при постійному

струмі у постійному магнітному полі 0,8 Тл. Виключення впливу побічних гальвано- і термомагнітних ефектів при цьому забезпечували усередненням результатів вимірів при різних напрямках струму і магнітного поля. Похибка вимірів не перевищувала 5%. Коефіцієнт термо-е.р.с. вимірювали відносно міді з похибкою, яка не перевищувала 3%.

Усі вимірювання здійснювались на свіжоприготовлених зразках при кімнатних температурах.

Залежності питомої електропровідності σ , сталої Холла R_H , холлівської концентрації n_H , рухливості носіїв μ і коефіцієнта термо-е.р.с. α від товщини d осаджених наноплівок наведено на рис. 1. Видно (рис. 1), що у цих плівках має місце розмірний ефект для досліджуваних електричних параметрів. Так, зокрема, в області малих товщин $d < 20$ нм питома електропровідність σ зростає, а холлівська концентрація n_H зменшується (рис. 1, а – крива 1; рис. 1, б – крива 3) відповідно. Коефіцієнт термо-е.р.с. α має тенденцію до спадання із ростом товщини, хоча при $d < 20$ нм характеризується складною залежністю (рис. 1, в). Значення рухливості носіїв μ із збільшенням товщини наноплівок зростає (рис. 1, б – крива 3).

Результати вимірювань R_H (рис. 1, а – крива 2) показали, що тонкі плівка PbS є р-типу провідності.

II. Розрахунок електричних параметрів

Виміряні ефективні кінетичні параметри (рис. 1) є деякими інтегральними величинами і залежать від

Приповерхневі шари та профілі електричних параметрів наноплівок...

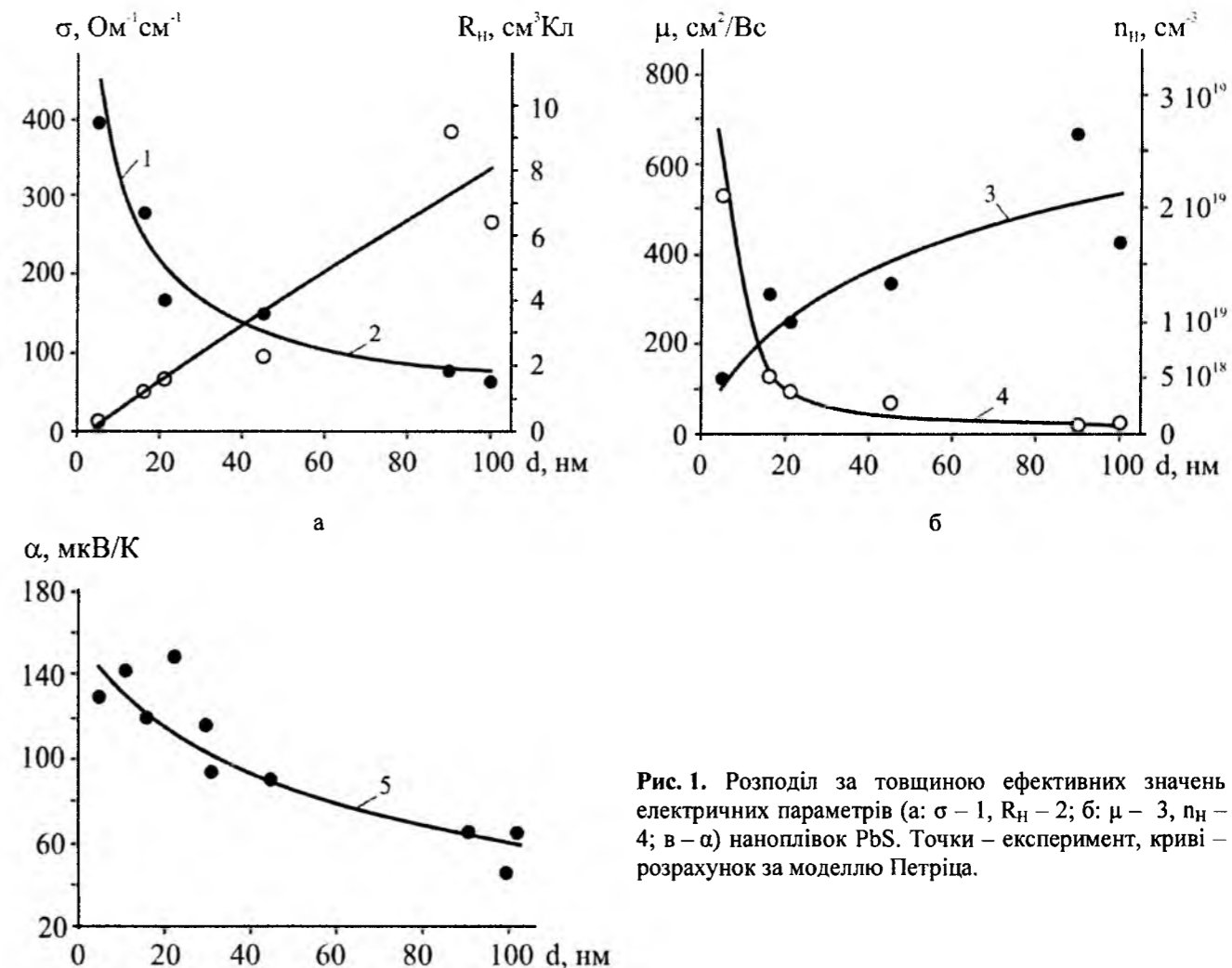


Рис. 1. Розподіл за товщиною ефективних значень електричних параметрів (а: σ – 1, R_H – 2; б: μ – 3, n_H – 4; в – а) наноплівок PbS. Точки – експеримент, криві – розрахунок за моделлю Петріца.

профілю розподілу концентрації носіїв заряду і питомої електропровідності, тобто локальних значень.

У загальному випадку ефективні електричні параметри $\sigma(d)$, $R_H(d)$, $\alpha(d)$, $\mu(d)$ плівок пов'язані з відповідними локальними $\sigma(z)$, $R_H(z)$, $\alpha(z)$, $\mu(z)$ значеннями співвідношеннями [6]:

$$\sigma(z) = \frac{\left[\sigma \left(d, +\frac{\Delta d}{2} \right) \cdot \left(d, +\frac{\Delta d}{2} \right) - \sigma \left(d, -\frac{\Delta d}{2} \right) \cdot \left(d, -\frac{\Delta d}{2} \right) \right]}{\Delta d} \quad (1)$$

$$R_H(z) = \frac{\left[R_H \left(d, +\frac{\Delta d}{2} \right) \cdot \left(d, +\frac{\Delta d}{2} \right) \cdot \sigma^2 \left(d, +\frac{\Delta d}{2} \right) - R_H \left(d, -\frac{\Delta d}{2} \right) \cdot \left(d, -\frac{\Delta d}{2} \right) \cdot \sigma^2 \left(d, -\frac{\Delta d}{2} \right) \right] \cdot \Delta d}{\left[\sigma \left(d, +\frac{\Delta d}{2} \right) \cdot \left(d, +\frac{\Delta d}{2} \right) - \sigma \left(d, -\frac{\Delta d}{2} \right) \cdot \left(d, -\frac{\Delta d}{2} \right) \right]^2} \quad (2)$$

$$\mu(z) = R_H(z) \sigma(z); \quad (3)$$

$$p(z) = \frac{1}{R_H(z) \cdot e} \quad (4)$$

$$S(z) = \frac{S \left(d, +\frac{\Delta d}{2} \right) \cdot \left(d, +\frac{\Delta d}{2} \right) \cdot \sigma \left(d, +\frac{\Delta d}{2} \right) - S \left(d, -\frac{\Delta d}{2} \right) \cdot \left(d, -\frac{\Delta d}{2} \right) \cdot \sigma \left(d, -\frac{\Delta d}{2} \right)}{\sigma \left(d, +\frac{\Delta d}{2} \right) \cdot \left(d, +\frac{\Delta d}{2} \right) - \sigma \left(d, -\frac{\Delta d}{2} \right) \cdot \left(d, -\frac{\Delta d}{2} \right)} \quad (5)$$

Тут $d_s \pm \Delta d/2$ – задана товщина плівки, яка відрізняється внеском наступного елементарного шару Δd ; z – координата цього шару.

Для оцінки провідності приповерхневого шару у плівках аналіз електричних властивостей проводився за допомогою двошарової моделі Петріца [7]. Тонку плівку у цій моделі представляють складеною з двох шарів: приповерхневого (s) (область поверхневого заряду) завтовшки d_s , концентрація носіїв струму в якому n_s , а їх рухливість μ_s , і об'ємного (b), які з'єднані паралельно. Товщина плівки $d = d_s + d_b$.

У цьому випадку [3]:

$$\sigma = \frac{\sigma_s d_s + \sigma_b d_b}{d}; \quad (6)$$

$$R = \frac{R_s \sigma_s^2 d_s + R_b \sigma_b^2 d_b}{(\sigma_s d_s + \sigma_b d_b)^2} d; \quad (7)$$

$$\mu = \sigma R = \frac{\sigma_s^2 d_s R_s + \sigma_b^2 d_b R_b}{\sigma_s d_s + \sigma_b d_b}; \quad (8)$$

$$S = \frac{S_s \sigma_s d_s + S_b \sigma_b d_b}{\sigma_s d_s + \sigma_b d_b}. \quad (9)$$

Співвідношення (6)-(9), за умови вимірних значень σ , R , μ та σ_b , R_b , μ_b і d , дає можливість наближено визначити параметри приповерхневого шару σ_s , R_s , μ_s відповідно.

На рис. 2, враховуючи експериментальні результати і отримані вирази (5) – (9), наведено профілі вже локальних значень кінетичних коефіцієнтів для досліджуваних наноплівки.

III. Аналіз результатів дослідження

З профілів локальних значень електричних параметрів (рис. 2) можна визначити середні значення провідності і концентрації об'ємного шару та, використовуючи модель Петріца, оцінити параметри приповерхневого шару. Результати розрахунку наведено в таблиці.

Таблиця

Значення параметрів приповерхневого шару (s) і об'єму (b) для наноплівки р - PbS

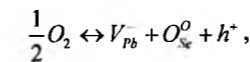
Параметри	p-PbS
d_s , нм	9,7
σ_s , Ом ⁻¹ см ⁻¹	350
σ_b , Ом ⁻¹ см ⁻¹	54
R_s , см ³ Кл ⁻¹	0,4
R_b , см ³ Кл ⁻¹	21
n_s , см ⁻³	$1,56 \cdot 10^{19}$
n_b , см ⁻³	$2,97 \cdot 10^{17}$
μ_s , см ² В ⁻¹ с ⁻¹	140
μ_b , см ² В ⁻¹ с ⁻¹	1134
S_s , мкВ/К	138
S_b , мкВ/К	20

З рис. 2 бачимо, що для вирощених описаним методом наноплівки мають місце суттєві неоднорідності електричних параметрів по товщині. Так, зокрема, ефективні (рис. 1) і локальні (рис. 2) значення електричних параметрів виявляють на поверхні збагачену дірками область. Поверхнева концентрація дірок на два порядки відрізняється від

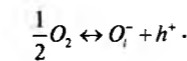
об'ємної і складає $p_s \sim 1,56 \cdot 10^{19}$ см⁻³.

Отримані результати можна інтерпретувати наступним чином. На початкових етапах осадження (плівки малої товщини), оскільки сірка це компонент, який найшвидше випаровується, будемо мати збагачення конденсату на халькоген, що веде до зростання концентрації основних носіїв. Другим важливим фактором є взаємодія поверхні з киснем повітря.

Адсорбовані молекули кисню, що проникли на поверхню, разом із кристалічною ґраткою наноплівки утворюють єдину квантовомеханічну систему. При цьому можливими кристалохімічними механізмами взаємодії кисню із поверхнею наноплівки можуть бути як заміщення киснем сульфур з утворенням вакансій пльомбуму:



так і вкорінення кисню у міжвузля – тетраедричні порожнини щільної упаковки атомів пльомбуму основної матриці



Суттєве спостережуване зростання поверхневої провідності наноплівки PbS на повітрі, пов'язане із збагаченням поверхні основними носіями заряду. Зменшення ж поверхневої рухливості μ_s найбільш імовірно пов'язане з утворенням потенціальних бар'єрів, які формуються на межах зерен за рахунок взаємодії з киснем.

У будь-якому випадку, виявлену неоднорідність у наноплівках варто враховувати при інтерпретації

експериментальних результатів. Внаслідок неоднорідності провідності матеріалу за товщиною, визначені з вимірювань ефекту Холла і електропровідності концентрація і рухливість носіїв струму є деякими усередненими величинами, що залежать від профілю їх розподілу.

Висновки

1. Досліджено розподіл за товщиною ефективних і локальних значень електричних параметрів для пльомбум сульфідів, вирощених із парової фази на сколах монокристалів KCl.

2. В рамках моделі Петріца розраховано значення електричних параметрів приповерхневих шарів.

3. Показано, що на поверхні пльомбум за рахунок взаємодії з атмосферним киснем утворюється сильно збагачений на акцепторні центри шар товщиною $d_s \approx (9,7)$ мкм з концентрацією носіїв $n_s \approx 3 \cdot 10^{19}$ см⁻³.

Робота частково фінансується МОН України (державний реєстраційний номер 0109U001414) та ДФФД МОН України (державний реєстраційний номер 0109U004505).

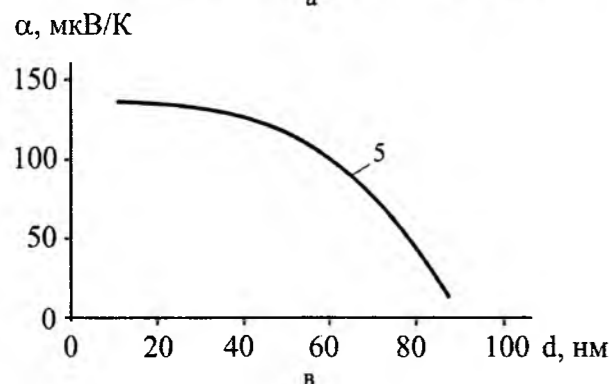
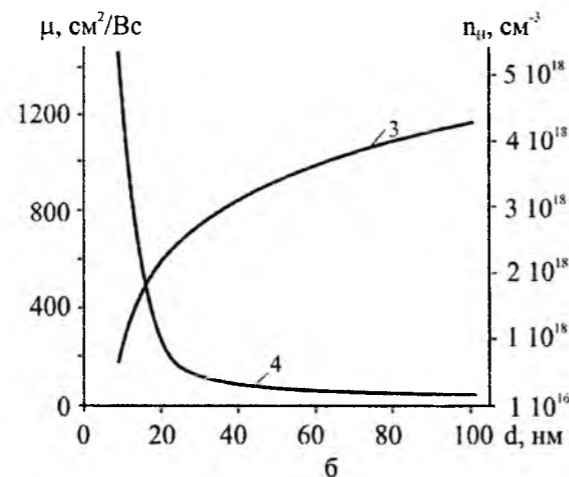
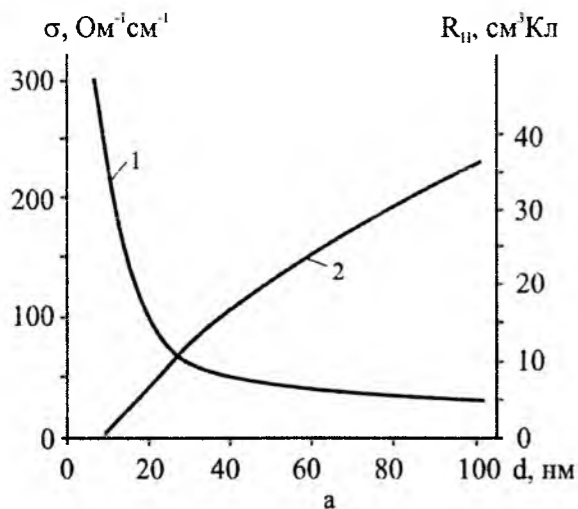
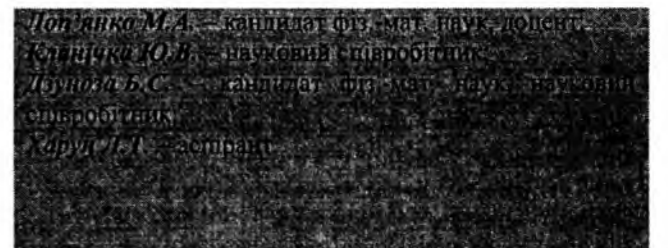


Рис. 2. Профілі розподілу за товщиною локальних значень електричних параметрів (а: σ – крива 1, R_{II} – крива 2; б: μ – крива 3, n_H – крива 4; а - в) для наноплівки PbS.

[1] Равич Ю.Н., Ефимова Б.А., Смирнова Н.А. Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe, PbSe, PbS. Наука, Москва. 384 с., (1968).
 [2] J.N. Zemel. Recent developments in epitaxial IV-VI films // J. Luminescence, 7, pp 524-541 (1973).
 [3] Д.М. Фреїк, М.А. Галушак, Л.Й. Межиловская. Физика и технология тонких плёнок. Вища школа, Львов. 182с., (1988).
 [4] Андриевский Р.А. Наноматериалы: концепция и современные проблемы // Рос.хим.ж. 56(5), сс. 50-56 (2002).
 [5] Д.М. Фреїк, Ю.В. Кланічка, Я.С. Яворський, Л.В. Туровська, Г.Д. Матеїк Механізми взаємодії кисню із тонкими пльомбум халькогенідів свинцю // Фізика і хімія твердого тіла. 9(2), С. 255-260 (2008).
 [6] Фреїк Д.М., Салій Я.П., Довгий О.Я., Галушак М.О., Калитчук І.В. Ефективні і локальні значення електричних параметрів у полікристалічних пльомбум телуриду свинцю // Фізика і хімія твердого тіла. 2(4), С. 711-718 (2001).
 [7] R.L. Petritz. Theory of an Experiment for Measuring the Mobility and Density of Carriers in the Space-Charge Region of a Semiconductor Surface // Phys. Rev. (110), P. 1254 (1958).

M.A. Lopyanko, Y.V. Klanichka, B.S. Dzundza, L.T. Harun

Near-Surface Layers and Profile Electric Parameters Nanofilms of Lead Sulfide PbS

Vasyl Stefanyk PreCarpathian National University
 57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine, E-mail: fcss@pu.if.ua

Investigational thickness dependences of effective and local values electric parameters nanofilms of PbS, reared from a steam phase. With the help two-layers Petric's model are expected the electric parameters near-surface layer.

PACS: 61.43.DQ, 68.60.DV, 71.20.RV

ISSN 1729-4428

Р.І. Бігун, З.В. Стасюк Межі застосовності теорій квантового переносу в ультратонких плівках простих металів

Львівський національний університет імені Івана Франка
вул. Драгоманова, 50, Львів, 79005

На основі результатів розрахунку електронної структури ультратонких металевих плівок у рамках теорії функціоналу густини показано, що величина енергії Фермі E_F вільних плівок міді та золота товщиною більшою за 2-3 нм достатньо близька до значення енергії Фермі масивних зразків металу. Отриманий результат дає змогу використовувати теоретичні моделі [3-5] для пояснення кінетичних явищ в ультратонких плівках золота та міді.

Ключові слова: тонкі металеві плівки простих металів, електронна структура, теорія функціоналу густини, енергія Фермі.

Стаття постуила до редакції 29.04.2009; прийнята до друку 15.06.2009.

Коли товщина плівки стає співмірною довжині хвилі Фермі λ_F вільного електрона, на явища переносу в плівці починають впливати квантово-інтерференційні ефекти. У роботах Тесановича З. [1,2] на основі квантово-механічного підходу до аналізу впливу поверхневої шорсткості на транспортні явища в металевих плівках було виявлено залежність умов квантового переносу від амплітуди поверхневих шорсткостей. Результати теорії успішно використано для пояснення розмірних залежностей питомого опору тонких плівок CoSi_2 . Було показано, що питома провідність σ має набагато сильнішу залежність від товщини ($\sigma \sim d^2$) тонких плівок, на відміну від аналогічної залежності для товстих плівок ($\sigma \sim d$). Отримані результати були узагальнені в роботах Фішмана Д. та Цалецького Д. [3-5], в яких показано, що в режимі квантового переносу заряду залишкова провідність проявляє степеневу залежність від товщини плівки d : $\sigma \sim d^\alpha$ (де $2,1 < \alpha < 6$). Показник $\alpha = 2,1$ відповідає числу каналів провідності $N \gg 1$, що характеризує металевий перенос заряду у плівці, а $\alpha = 6$ відповідає $N = 1$ та характеризує напівпровідникові та діелектричні плівки. Вище згадані теорії явищ переносу заряду базуються на припущенні, що електронна енергетична структура досліджуваного зразка ідентична енергетичній структурі масивного зразка металу. Тому цікавим є розрахунок зонної енергетичної структури ультратонких плівок металів з метою в'яснення умов, при яких електронний енергетичний спектр плівкового зразка може вважатись ідентичним електронній структурі масивного металу.

Розрахунок зонної енергетичної структури вільних плівок металів проводили в рамках теорії

функціоналу густини (ТФГ) [6,7]. В [6] розроблено програмний пакет FLEUR, який дозволяє проводити гнучкий розрахунок зонної структури, як тонких плівок металів, так і масивних зразків.

Розрахунок електронної енергетичної структури вільних металевих плівок, виконаний при трактуванні плівки в якості одномірного потенціальної ями шириною рівною товщині плівки, дає осциляційні залежності основних параметрів від товщини шару [3-5]. На Рис. 1 наведено відносні зміни енергії Фермі плівки міді при зміні товщини шару (крива 1). З рисунка видно, що в діапазоні товщин у межах 1-10 атомних шарів наявні осциляції E_F і лише при більших товщинах плівок енергія Фермі прямує до величин, близьких енергії Фермі масивного металу. Розрахунок електронної будови плівок одновалентних металів, виконаний з використанням моделі [6,7], дозволяє отримати результати, які краще відтворюють експериментальні дані. Зреласована структура ґратки плівки металу має менші значення повної енергії системи, що наближає структуру даної плівки металу до експериментально спостережуваної. З кривих 2 та 3 показаних на Рис. 1 видно, що найбільші відхилення значень енергії Фермі спостерігаються в області малих товщин плівки металу товщиною до 1-3 атомних шарів, а при товщинах 5-6 атомних шарів амплітуда відхилень зменшується, а значення енергії Фермі наближається до значення енергії Фермі масивного металу. Отриманий результат підтверджує

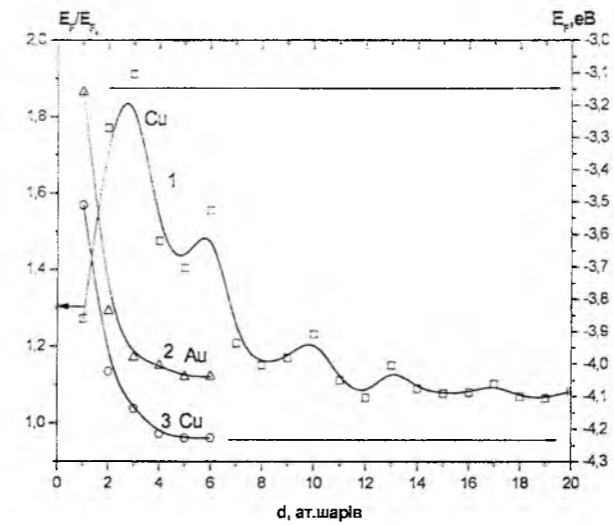


Рис. 1. 1 – відносна зміна енергії Фермі E_F у плівці міді розрахована в рамках моделі про частинку в потенціальної ямі. (E_{F_0} – енергія Фермі масивного зразка міді металу). 2 та 3 – розмірні залежності енергії Фермі E_F вільних плівок міді та золота розрахованих в рамках ТФГ.

той факт, що параметри електронної структури електрично суцільних металевих плівок товщиною більшою за 6 атомних шарів (2-3 нм) близькі до аналогічних енергетичних параметрів масивного металу. Тому при трактуванні результатів експериментального дослідження електричних властивостей ультратонких електрично суцільних плівок металів можна користуватись виразами теорії [1-5]. Зауважимо, що таке трактування було здійснене в експериментальних роботах [8,9].

Таким чином, розрахунки електронної структури ультратонких металевих плівок в рамках теорії функціоналу густини показали, що енергія Фермі E_F вільних плівок міді та золота товщиною, більшою за 2-3 нм, достатньо близька до значення енергії Фермі масивних зразків металу. Отриманий результат дає змогу використовувати теоретичні моделі [3-5] при трактуванні експериментальних даних.

Стасюк З.В. – доктор фізико-математичних наук, професор, завідувач кафедри фізичної і біомедичної електроніки, факультет електроніки.
Бігун Р.І. – кандидат фізико-математичних наук, асистент кафедри фізичної і біомедичної електроніки, факультету електроніки.

- [1] Tesanovic Z., Jaric M., Maekawa S. Quantum transport and surface scattering // Phys. Rev. B. 57(21), P.2760-2763 (1986).
- [2] Tesanovic Z. Surface scattering effects in quantum transport // J. Phys. C: Solid State Phys. 20(6), P. L829-L834 (1987).
- [3] Fishman G., Calecki D. Surface-induced resistivity of ultrathin metallic films: a limit law // Phys. Rev. Letters. 62(11), P.1302-1305. (1989).
- [4] Fishman G., Calecki D. Influence of surface roughness on the conductivity of metallic and semiconducting quasi-two-dimensional structures // Phys. Rev. B. 3(14), P.11581-11586 (1990).
- [5] Calecki D. Galvanomagnetic phenomena and surface roughness in thin metallic films // Phys. Rev. B. 42(11), P.6906-6915 (1990).
- [6] Blügel S., Bihlmayer G. Full-Potential linearized augmented plane-wave method // Computational Nanoscience. 31, P. 85-129. (2006).
- [7] Jones R.O., Gunnarson O. Density functional formalism, its applications and prospects // Rev. Mod. Phys. 61, P.689-695 (1989).
- [8] Р.І. Бігун, З.В. Стасюк. Перехід від квантового до класичного переносу заряду в тонких плівках міді // Фізика і хімія твердого тіла. 6(3), С. 414-417 (2005).
- [9] З.В. Стасюк, Р.І. Бігун. Балістичний перенос заряду в ультратонких плівках міді // Металофізика і новітні технології. 29(6), С.781-785 (2007).

R.I. Bihun, Z.V. Stasyuk

The Application Edge of Quantum Transport Theories in Ultra Thin Simple Metal Films

'Ivan Franko' Lviv National University
50, Dragomanova Str., Lviv, 79005, Ukraine

Electron structure of ultra thin copper and gold films in the framework of density functional theory (DFT) was calculated. It was shown, that Fermi energy of copper and gold films with thickness more 2-3 nm are close to the those bulk metals. The quantum transport theories [3-5] can be used for explanation of electron transport phenomena in ultra thin metal films.

Г.І. Копач¹, Н.Д. Волкова², Н.П. Клочко¹, В.Р. Копач¹

Наноструктуровані плівки діселеніду міді та індію, виготовлені методом електрохімічного осадження

¹Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», Україна, 61002, м. Харків, вул. Фрунзе, 21
Тел.: 380-577-315691 E-mail: kopach_vr@mail.ru

²Національний аерокосмічний університет ім. М.С. Жуковського «Харківський авіаційний інститут», Україна, 61070, м. Харків, вул. Чкалова, 17. Тел.: 380-577-074920; E-mail: licev@khai.edu

З погляду на придатність до великомасштабного виробництва дешевих тонкоплівкових сонячних елементів одностадійне електроосадження плівок діселеніду міді та індію (CIS) є одним з найбільш перспективних методів. Досліджено вплив різноманітних стаціонарних та динамічних методів електролізу на морфологію поверхні плівок CIS. Шляхом оптимізації режимів прямокутно-імпульсного електролізу за допомогою методів рентгенівської дисперсійної спектроскопії, растрової електронної мікроскопії та анодного травлення, а також на підставі аналізу даних електричних вимірів вдалося виготовити стехіометричні плівки CuInSe_2 з питомим електричним опором близько 10 Ом см та гладенькою поверхнею, створеною агломератами, діаметри яких не перевищували 30-300 нм, при $Q = 1.1 \div 1.2$, амплітуді катодного потенціалу 0,8 В та частотах $8 \leq f \leq 20$ Гц. Отже, електроосадження в імпульсному режимі забезпечило вдосконалення якості електроосаджених плівок CIS

Ключові слова: наноструктура; тонкоплівковий сонячний елемент, діселенід міді та індію; електроосадження; імпульсний електроліз.

Стаття поступила до редакції 23.03.2009; прийнята до друку 15.06.2009.

Вступ

Електрохімічне осадження напівпровідникових сполук викликає зростаючий інтерес у зв'язку з перспективою формування трьохвимірних наноструктур на колоїдних темплатах, полімерних масках та нанопористих мембранах, у тому числі в разі виготовлення самостворюваних систем, оскільки використання даного методу є прогресивним підходом до вирішення ключової проблеми нанотехнології – створення наночастинок з певними формою, ступенем дисперсності та характером періодичного розподілу в просторі.

Поруч з виготовленням трьохвимірних наночастинок в останнє десятиліття виник інтерес до електроосадження плівок напівпровідникових сполук з нанорозмірною мікроструктурою, які призначено до використання в якості надтонких абсорберів у фотоелектричних перетворювачах, оскільки даний метод дозволяє шляхом управління параметрами процесу електролізу виготовляти просторово неперервні структури, сферичні агломерати або орієнтовані в просторі наноструктуровані створення. Згідно нещодавно опублікованих даних [1], тонкі плівки трьохкомпонентних халькопїритних напівпровідникових сполук та твердих розчинів на їх

основі є перспективними для створення зонних структур сонячних елементів. Про гомоперехідні фотоперетворювачі на основі діселеніду міді та індію (CuInSe_2 , або CIS) з ефективністю понад 16 % згадувалося в літературі [2], ще у 1996 році. Однак ефективність сонячних елементів на базі електроосаджених плівок CIS є досі малою порівняно з тими елементами, для яких плівки CIS одержували вакуумними методами [1,2], хоча одностадійне електроосадження з точки зору малої вартості та можливості великомасштабного виробництва є оптимальним методом для виготовлення таких плівок [3]. Одним з найбільш перспективних засобів поліпшення властивостей електроосаджених плівок є використання поряд зі стаціонарними режимами динамічних режимів електролізу. Тим не менш, окремі спроби використання режиму пульсації потенціалу під час електроосадження CIS не були вдалими [4,5].

В даній роботі вивчається вплив параметрів потенціостатичного, потенціодинамічного, реверсивного, а також імпульсних режимів електролізу з прямокутною та синусоїдальною формами імпульсів на морфологію поверхні наноструктурованих плівок діселеніду міді та індію. Проведено дослідження впливу різноманітних режимів імпульсного електроосадження на хімічний

склад, електричні властивості та морфологію поверхні плівок CIS задля виявлення шляхів варіювання переліченими характеристиками цих плівок та з метою виготовлення наноструктурованих плівок, які мали б необхідні параметри.

I. Методика експерименту

Плівки CIS електроосаджували на катодах з водного кислого хлоридного електроліту, який містив 0,9 мМ CuCl_2 ; 4,5 мМ InCl_3 та 1,5 мМ SeO_2 (рН 1), за кімнатної температури в трьохелектродній комірці з платиновим протиелектродом та з насиченим Ag/AgCl електродом порівняння (SAE). Електроди були нерухомими, а електроліт перемішували за допомогою магнітної мішалки. Як катода використовували електрохімічно поліровані молібденові пластини або скляні підкладки, вкриті електропровідними шарами $\text{SnO}_2\text{-Sb}$, які було виготовлено за допомогою методу парофазного хімічного осадження [6]. Електроосадження відбувалося у наступних режимах

- в потенціостатичному режимі, тобто при постійному потенціалі підкладки Е.
- в потенціодинамічному режимі при зміні з постійною швидкістю потенціалу катоду-підкладки Е в бік від'ємних значень.
- в прямому імпульсному режимі з синусоїдальною формою імпульсів катодного потенціалу Е.
- в реверсивному імпульсному режимі з синусоїдальною формою знакозмінних імпульсів потенціалу підкладки Е: на десять прямих (катодних) імпульсів припадав один зворотний (реверсний, тобто анодний) імпульс.
- в прямому імпульсному режимі з прямокутною формою імпульсів катодного потенціалу Е.

Амплітуди імпульсів змінювали в інтервалі від 0,4 В до 1,0 В. Частоту імпульсів f варіювали від 0,7 Гц до 7 кГц. Скважність імпульсів, яку визначали за відношенням $Q = t/t_1$, де t – період імпульсу, а t_1 – тривалість імпульсу, становила від 1,1 до 6,0. Товщина плівок, яку вимірювали за допомогою інтерферометру, зі зменшенням скважності імпульсів зростала від 0,2 до 1,9 мкм. Час осадження становив 15 хв.

Об'ємний хімічний склад плівок досліджували за допомогою двох методів. З метою здійснення першого методу використовували растровий електронний мікроскоп «LEO 1530», який працював в режимі рентгенівської дисперсійної спектроскопії (EDX). Другим методом було анодне травлення, яке виконували за методикою, що її було описано в [7,8]. Цей метод полягав у реєстрації піків електричного струму, що з'являлися під час лінійної розгортки потенціалу електроду зі $\text{SnO}_2\text{-Sb}$ в анодний бік (від 0,0 В до 1,4 В відн. SAE) зі швидкістю 1 мВ/с в розчині 0,5 М H_2SO_4 . З метою дослідження

морфології електроосаджених плівок CIS використовували растровий електронний мікроскоп «LEO 1530» в режимі растрової електронної мікроскопії. Поперечний електроопір R_{\perp} електроосаджених плівок CIS досліджували одностороннім методом.

II. Результати та їх обговорення

Використання растрової електронної мікроскопії виявило можливість варіювання в широких межах морфології поверхні електроосаджених плівок діселеніду міді та індію шляхом зміни режиму їх катодного електрохімічного осадження.

На рис. 1 а можна бачити, що електроосаджені в

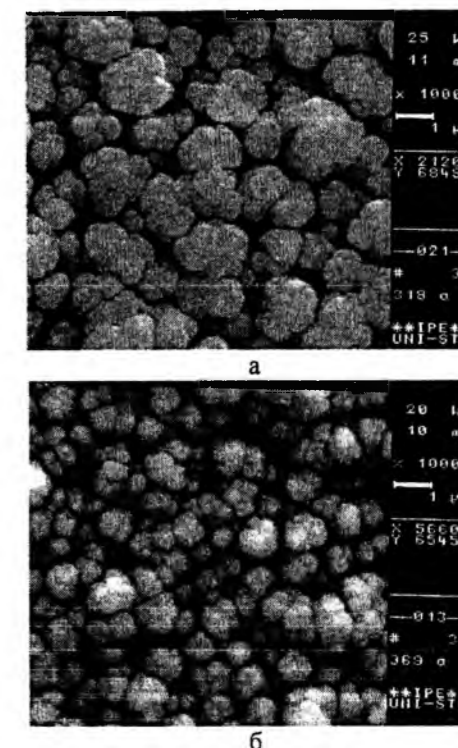


Рис. 1. Растрові електронно-мікроскопічні знімки поверхні плівок діселеніду міді та індію, електроосаджених при постійному потенціалі $E = -0,6$ В (а) та при зміні E від $-0,5$ до $-0,65$ В зі швидкістю 1 мВ/с (б).

потенціостатичному режимі плівки мали морфологію поверхні типу «цвітної капусти»: кристалічні зерна в цих плівках були об'єднані в квазі-сферичні агломерати розміром 1-2 мкм. Поверхня плівок діселеніду міді та індію, які було осаджено в потенціодинамічному режимі (рис. 1 б), відрізнялася від потенціостатичних меншими розмірами агломератів, але мала подібну до неї морфологію «цвітної капусти».

Використання імпульсного режиму з синусоїдальною формою імпульсів (рис. 2) забезпечувало квазі-фрактальну морфологію поверхні плівок діселеніду міді та індію. У разі прямих синусоїдальних імпульсів (рис. 2 а) скупчення фракталів складали в діаметрі близько 15

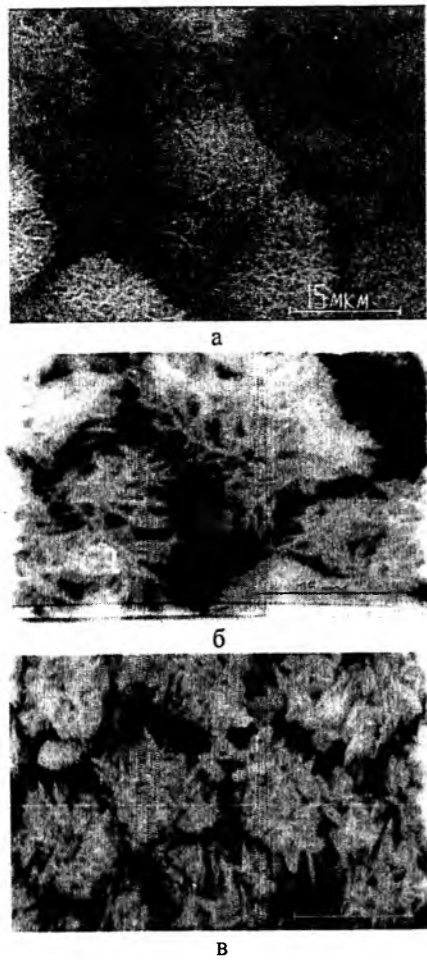


Рис. 2. Растрові електронно-мікроскопічні знімки поверхні плівок діселеніду міді та індію, електроосаджених в прямому імпульсному режимі з синусоїдальною формою імпульсів катодного потенціалу Е ($Q = 1,5$; $f = 167$ Гц; амплітуда $0,6$ В) (а) та в реверсивному імпульсному режимі з синусоїдальною формою знакозмінних імпульсів: б – $Q = 2$; $f = 50$ Гц; амплітуда $0,4$ В; в – $Q = 2$; $f = 50$ Гц; амплітуда $0,6$ В.

мкм, діаметр кожної окремої нитки не перевищував 500 нм, а її довжина сягала 5 мкм. Характерним є те, що поруч з фракталами спостерігалися агломерати «цвітної капусти».

Заміна прямого імпульсного режиму з синусоїдальною формою імпульсів катодного потенціалу на реверсивний режим з синусоїдальною формою знакозмінних імпульсів потенціалу приводила до повної ліквідації агломератів. Шляхом зміни амплітуди потенціалу вдавалося змінювати форму фракталів (рис. 2 б, в).

Морфологія поверхні плівок діселеніду міді та індію, електроосаджених у прямому імпульсному режимі з прямокутною формою імпульсів катодного потенціалу Е була винятково різноманітною, значно залежала від параметрів електролізу. На рис. 3 наведено деякі з найбільш яскравих прикладів поверхонь таких плівок.

Наступні дослідження проводилися нами з метою визначення режимів електрохімічного осадження, які

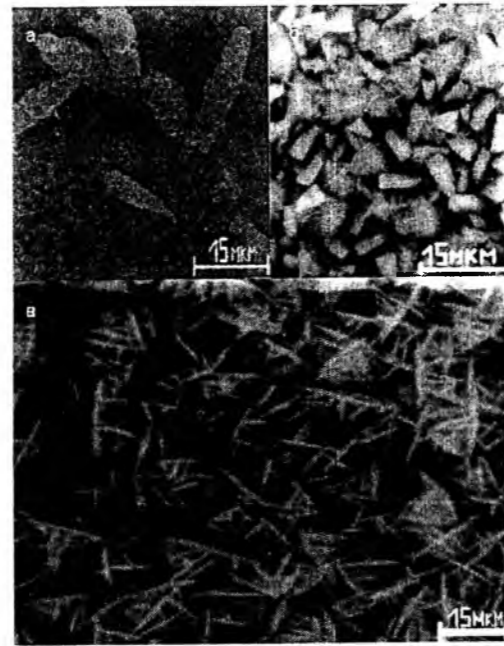


Рис. 3. Растрові електронно-мікроскопічні знімки поверхні плівок діселеніду міді та індію, електроосаджених в прямому імпульсному режимі з прямокутною формою імпульсів катодного потенціалу Е: а - $Q = 3$; $f = 17$ Гц; амплітуда $0,4$ В; б – $Q = 2,5$; $f = 20$ Гц; амплітуда $0,4$ В; в – $Q = 2,5$; $f = 20$ Гц; амплітуда $0,8$ В.

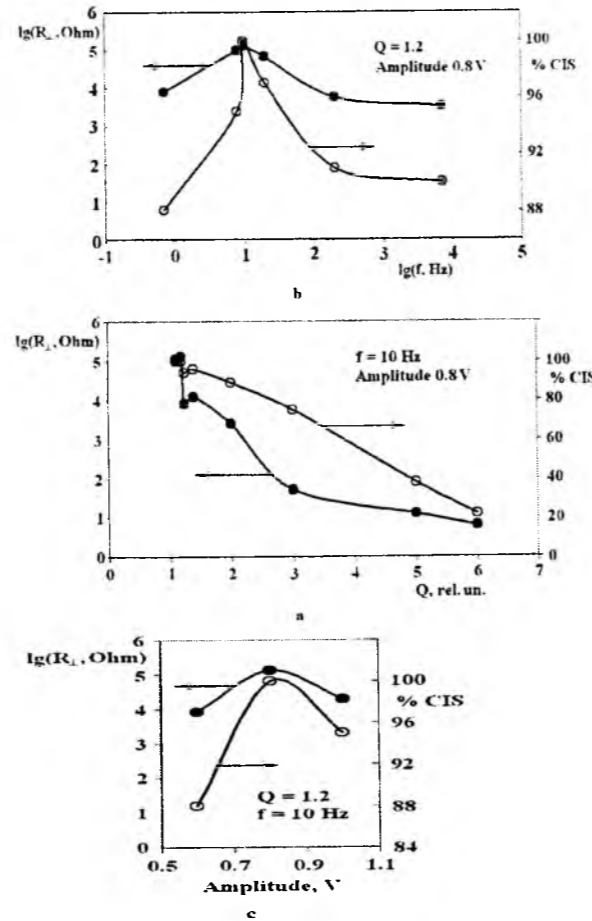


Рис. 4. Склад та поперечний електричний опір плівок CIS, електроосаджених в імпульсному режимі з прямокутною формою імпульсів катодного потенціалу Е.

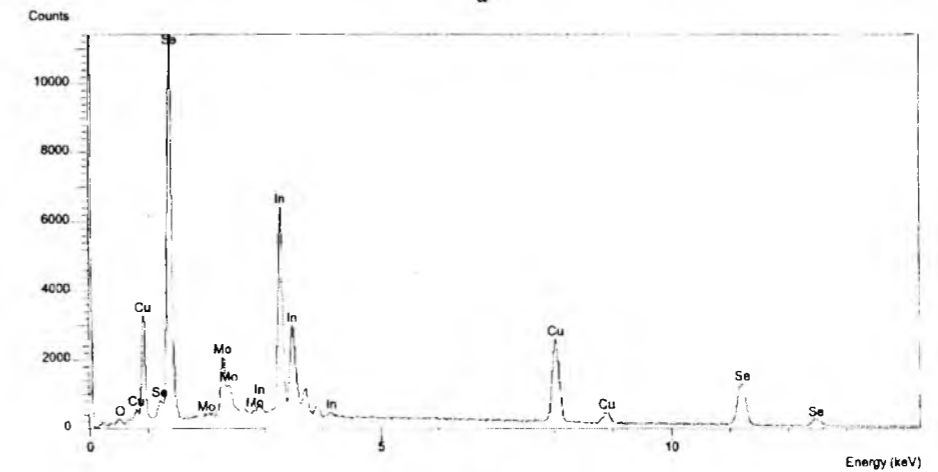
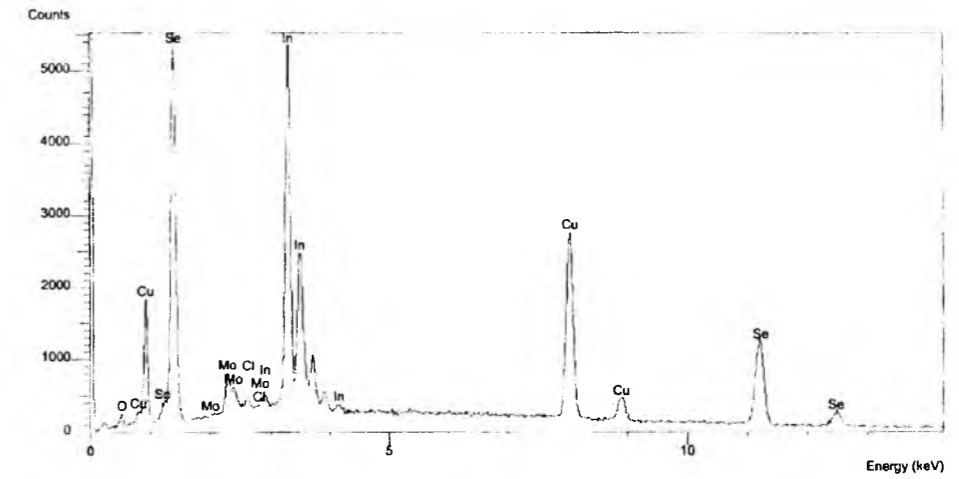


Рис. 5. Рентгенівські дисперсійні спектри плівок CIS, електроосаджених при амплітуді імпульсів $0,8$ В, $Q = 1,2$ та при частотах: а – $f = 1$ кГц; б – $f = 10$ Гц.

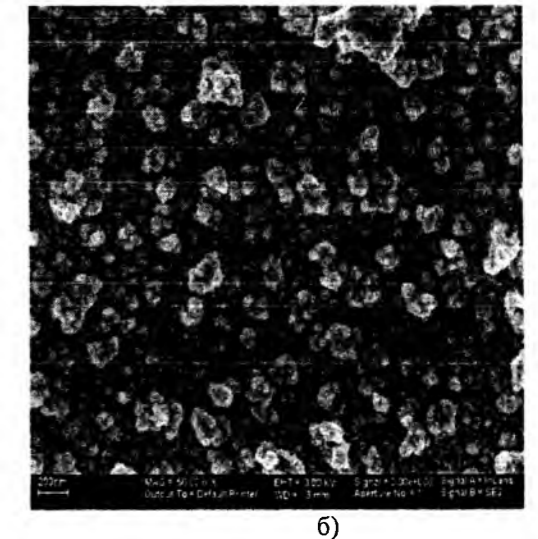
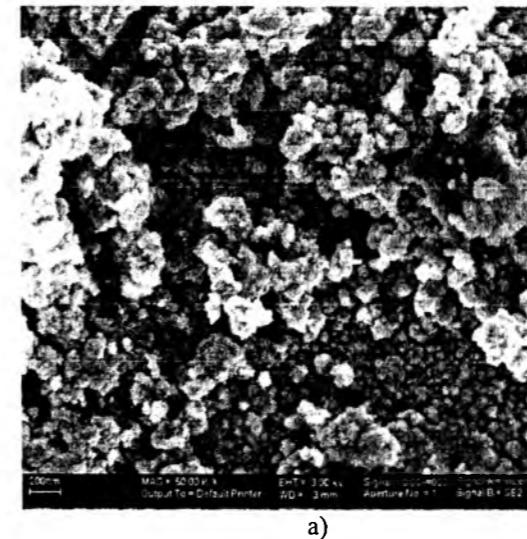


Рис. 6. Растрові електронно-мікроскопічні знімки поверхні плівок діселеніду міді та індію, електроосаджених в прямому імпульсному режимі з прямокутною формою імпульсів катодного потенціалу Е при амплітуді імпульсів $0,8$ В, $Q = 1,2$ та при частотах: а – $f = 1$ кГц; б – $f = 10$ Гц.

б забезпечували створення придатних для використання в фотоелектричних перетворювачах стехіометричних плівок діселеніду міді та індію з гладенькою поверхнею.

Аналіз хімічного складу плівок методом анодного травлення виявив наявність двох піків на анодних кривих. Перший пік з'являвся в межах анодних потенціалів $-0,2 \leq E_a \leq 0,4$ В відн. SAE і,

Таблиця
Склад та поперечний електроопір плівок CIS, електроосаджених в імпульсному режимі з прямокутною формою імпульсів катодного потенціалу E

№ зразка	Параметри електроосадження			Анодні струми, mA		Вміст в зразку, %		R _L , Ом
	Амплітуда потенціалу, В	Q, відн. од.	f, Гц	Перший пік	Другий пік	Домішки подвійних сполук	Основна фаза (CIS)	
1	0.8	1.1	10	0.000	0.835	0	100	1.1 · 10 ⁵
2	0.8	1.2	10	0.000	0.796	0	100	1.3 · 10 ⁵
3	0.8	1.25	10	0.040	0.615	6	94	7.9 · 10 ³
4	0.8	1.4	10	0.020	0.505	4	96	1.2 · 10 ⁴
5	0.8	2.0	10	0.070	0.560	11	89	2.5 · 10 ³
6	0.8	3.0	10	0.095	0.280	25	75	51.4
7	0.8	5.0	10	0.040	0.025	62	38	12.6
8	0.8	6.0	10	0.040	0.011	78	22	6.3
9	0.8	1.2	0.7	0.081	0.612	12	88	7.9 · 10 ³
10	0.8	1.2	8	0.038	0.654	5	95	9.8 · 10 ⁴
11	0.8	1.2	20	0.021	0.692	3	97	6.9 · 10 ⁴
12	0.8	1.2	200	0.012	0.117	9	91	5.6 · 10 ³
13	0.8	1.2	7000	0.011	0.103	10	90	3.2 · 10 ³
14	0.6	1.2	10	0.042	0.307	12	88	8.1 · 10 ³
15	1.0	1.2	10	0.048	0.878	5	95	1.9 · 10 ⁴

згідно з [7,8], відповідав окисненню домішок подвійних сполук Cu_{2-x}Se, Cu₂Se та/або In₂Se₃. Другий пік при 0.6 ≤ E_a ≤ 0.8 В відн. SAE, згідно з [7,8], відповідав окисненню CuInSe₂. Порівняння кривих анодного травлення для плівок CIS, електроосаджених при тих самих амплітуді потенціалу (0,8 В) та частоті імпульсів f = 10 Гц, але при різних значеннях Q, показало, що електроосаджені в умовах великої скважності імпульсів плівки CIS мали значну кількість домішок подвійних сполук, а плівки, які було одержано при значеннях Q близьких до одиниці, практично не містили домішкових фаз (таблиця, рис. 4). Зауважимо, що таке спостереження добре узгоджувалося з даними рентгенівської дисперсійної спектроскопії.

Дослідження впливу частоти імпульсів потенціалу на хімічний склад плівок CIS виявило екстремальну залежність (рис. 4). Криві анодного травлення плівок, які було виготовлено при амплітуді потенціалу E, що дорівнювала 0,8 В та при Q = 1,2 у випадках малих або великих частот свідчили про великий вміст домішок двохкомпонентних сполук. Особливо велика їх кількість спостерігалася для плівок, які було одержано при f ≥ 200 Гц. Разом з цим, криві анодного травлення для плівок, які було

осаджено при 8 ≤ f ≤ 20 Гц виявляли склад, близький до стехіометричного CuInSe₂, що незабаром було підтверджено EDX-аналізом таких плівок.

На рис. 5 а показано збагачені індієм плівки (24 at.% Cu, 46 at.% Se, 30 at.% In), які було одержано при амплітуді потенціалу 0.8 В, скважності імпульсів Q = 1.2 та частоті f = 1 кГц.

Рис. 5 б демонструє майже стехіометричну плівку CuInSe₂ (26 at.% Cu, 49 at.% Se, 25 at.% In), яку було електроосаджено при тих же амплітуді потенціалу і Q, але при середній частоті f = 10 Гц. Як можна побачити зі співставлення рис.6 а та рис.6 б, стехіометрична плівка (рис. 6 б) має більш гладеньку поверхню, ніж збагачена індієм плівка (рис.6 а). Діаметри агломератів на поверхні стехіометричної плівки діселеніду міді та індію не перевищують 30-300 нм.

Далі, для прецизійного визначення оптимальних амплітуд імпульсів було використано заміри поперечного електричного опору R_L плівок, оскільки відомо [2], що виділення подвійних фаз переважно по межах зерен призводить до створення короткозамкнених фотоперетворювачів або фотоперетворювачів з малим шунтуючим електричним опором. Електричні вимірювання підтвердили результати аналізів методами EDX та

анодного травлення: близькі до стехіометричних плівки CIS мали максимальні значення R_L (рис. 4). З іншого боку, ці вимірювання дозволили зробити вибір точного значення амплітуди імпульсів та порівняти плівки, одержані в імпульсному режимі, з виготовленими в потенціостатичному режимі згідно [8]. Виявилось, що в інтервалі від 0,6 В до 1,0 В найкращою амплітудою імпульсів була амплітуда 0,8 В. Співставлення з потенціостатичним режимом [8] виявило, що імпульсне електроосадження дозволяє одержувати гладенькі однофазні плівки CuInSe₂ з найбільшими значеннями R_L (біля 10⁵ Ом) і питомим електроопором близьким до 10 Ом см.

Висновки

Метод катодного електрохімічного осадження дозволяє виготовляти плівки напівпровідникових сполук з наперед заданою морфологією поверхні, яку створено нанорозмірними агломератами, квазі-фракталами або іншими формами, що визначаються параметрами стаціонарного або динамічного

електролізу.

Шляхом оптимізації режимів прямокутно-імпульсного електролізу за допомогою методів EDX, растрової електронної мікроскопії та анодного травлення, а також на підставі аналізу даних електричних вимірів вдалося виготовити стехіометричні плівки CuInSe₂ з питомим електричним опором біля 10 Ом см та гладенькою поверхнею, яку було створено агломератами, діаметри яких не перевищували 30-300 нм, при Q = 1.1÷1.2, амплітуді катодного потенціалу 0,8 В та частотах 8 ≤ f ≤ 20 Гц.

Копач Г.І. – кандидат фізико-математичних наук, доцент;
Волкова Н.Д. – кандидат хімічних наук, професор, директор Аерокосмічного ліцею;
Клочко Н.П. – кандидат технічних наук, старший науковий співробітник;
Копач В.Р. – кандидат технічних наук, доцент.

- [1] M. Burgelman, J. Verschraegen, S. Degraeve, P. Nollet. Analysis of CdTe solar cells in relation to material issues // *Thin Solid Films*, 480-481, pp. 392-398 (2005).
- [2] J.J. Lofersky. The role of multinary alloys of I-III-VI₂ chalcopyrite in solar cells // *Cryst. Res. Technol.*, **31**, pp. 419-429 (1996).
- [3] T. Nakazawa, S. Kuranouchi. One step electrodeposition of CuIn(S_eS)₂ films // *Cryst. Res. Technol.*, **31**(S), pp. 497-500 (1996).
- [4] J. F. Guillemoles, P. Cowache, L. Thouin et al. Properties versus composition in electrodeposited and Se annealed CuInSe₂ thin films // *Cryst. Res. Technol.*, **31**, pp. 509-512 (1996).
- [5] C.D. Lokhande, S.H. Pawar. Electrodeposition of thin film semiconductors // *Phys. Stat. Sol. (a)*, **111**(17), pp.111-114 (1989).
- [6] В.Т. Войко, Г.І. Копач, Н.Р. Клочко Г.С. Хрипунов, А.И. Черников. Структура и свойства прозрачных слоев SnO₂:Sb, полученных парофазным химическим осаждением // *Гелиотехника*, **5**, сс. 41-45 (1990).
- [7] L. Thouin, J. Vedel. Electrodeposition and characterization of CuInSe₂ thin films // *J. Electrochem. Soc.*, **142** (9), pp. 2996-3001 (1995).
- [8] N.P. Klochko, V.R. Kopach, A.A. Rjabchun G.S. Khripunov, N.A. Kovtun. Relation between deposition conditions and composition of electrodeposited Cu-In-Se thin films // *Functional Materials*, **5** (1), pp. 48-51 (1998).

G.I.Kopach¹, N.D. Volkova², N.P. Klochko¹, V.R.Kopach¹

Nanostructured Copper Indium Diselenide Films Prepared by Electrodeposition Technique

¹National Technical University (KhPI), 21 Frunze Str., 61002 Kharkiv, Ukraine
²National Aerospace University (KhAI), 17 Chkalov Str., 61070 Kharkiv, Ukraine
E-mail: licey@khai.edu; kopach_vr@mail.ru

From a viewpoint of low cost and large area copper indium diselenide (CIS) film production, one step electrodeposition is one of the most promising techniques for manufacturing of this semiconductor material for thin film solar cells. The influence of different stationary and dynamical electrodeposition regimes on CIS films surface morphology has been investigated. Optimization of rectangular potential impulse electrodeposition parameters by means of energy-dispersive X-ray spectroscopy, anodic stripping, scanning electron microscopy and by means of electrical measurements have allowed obtaining of near-stoichiometric CuInSe₂ films with resistivity in order of 10 Ohm cm at Q = 1.1÷1.2, amplitude of cathode potential 0.8 V and at frequencies 8 ≤ f ≤ 20 Hz. So, pulse plating technique has provided the improvement of electrodeposited CIS film quality.

ISSN 1729-4428

С.І. Круковський², Д.М. Заячук¹, І.О. Мрихін^{1,2}, Ю.С. Михащук¹

Епітаксійні шари GaAs отримані газофазною хлоридною епітаксією з використанням галієвого джерела легованого ітербієм

¹Національний університет "Львівська політехніка", 79013, вул.С.Бандери, 12, м. Львів, Україна

²Науково-виробниче підприємство "Карат", 79031, вул. Стрийська, 202, м. Львів, Україна,
e-mail: carat207@i.ua, тел. (032)2422021

Матеріали статті присвячені одному із способів покращення параметрів шарів GaAs, отриманих методом газотранспортних реакцій в системі Ga-AsCl₃-H₂ який базується на використанні галієвого джерела з додаванням ітербію попередньо відпаленого при високих температурах в атмосфері високочистого водню. Досліджені особливості нарощування шарів GaAs показали, що цей спосіб може бути використаний, при оптимально підібраних концентраціях ітербію в галієвому джерелі, для відтворюваного нарощування епітаксійних шарів з високою рухливістю електронів.

Ключові слова: газофазна епітаксія, хлоридна епітаксія, неконтрольовані домішки, фонові домішки, рідкісноземельні елементи.

Стаття поступила до редакції 24.12.2008; прийнята до друку 15.06.2009.

Зменшення залишкового домішкового фону в напівпровідниках є однією із найважливіших задач матеріалознавства напівпровідників незалежно від методу їх отримання. Аналіз основних джерел забруднення епітаксійних шарів GaAs, InP та їх твердих розчинів показав, що основними неконтрольованими домішками в них є донорні та амфотерні хімічні елементи S, Si, Mg, Te, O₂ та інші [1]. Причому, тоді як концентрацію фонових домішок, які можуть потрапляти із галію, можна дещо зменшувати, вибираючи більш чисті матеріали (значно підвищуючи при цьому вартість процесів), то концентрацію амфотерного кремнію, котрий потрапляє в розплав завдяки хімічним реакціям взаємодій водню із кварцовою оснасткою, зменшити є значно важче. Заміна водню на інертний газ (азот, гелій, аргон) погіршує гальваноманітні та оптичні властивості епітаксійних шарів [2]. Додавання парів води у водень, хоч і дозволяє дещо зменшити концентрацію кремнію, яка потрапляє у розплав із газової фази, проте значно збільшує ймовірність потраплення газоподібного Ga₂O, який частково може розчинитись в галії, додатково забруднюючи епітаксійні шари.

В найширше використовуюваному різновиді газофазної епітаксії – хлоридній епітаксії в системі Ga-AsCl₃-H₂, якщо в першому наближенні прийняти за критерій чистоти величину концентрації носіїв заряду та їх рухливість, чистота епітаксійних шарів визначається якістю вихідних Ga та AsCl₃, а також

концентрацією кисню та кремнію, які можуть потрапляють у плівку із газової фази. Отже, пошук ефективних, простих та відтворюваних способів кристалізації чистих епітаксійних шарів GaAs, є задачею актуальною.

На сьогодні одним із основних способів отримання чистих некомпенсованих епітаксійних шарів сполук A₃B₅ є використання рідкісноземельних елементів [1]. Ще більшого ефекту було досягнуто завдяки застосуванню комплексного легування алюмінієм та рідкісноземельними елементами, підібраними в оптимальних пропорціях [3].

Рідкісноземельні елементи були опробовані у всіх відомих технологічних методах з метою покращити властивості, отриманих з їх використанням, епітаксійних шарів та структур. Перші успіхи в цьому напрямку стимулювали цілий ряд робіт, в котрих для дослідження впливу РЗЕ на властивості A₃B₅ матеріалів, були залучені різні технологічні методи: методи нарощування кристалів [1], рідиннофазна епітаксія, молекулярно-променева епітаксія (МПЕ) [1], МОС-гібридна технологія [4], іонне легування [5]. Проте, результати, досягнуті кожним із цих методів виявились дуже різними. Причиною такої різноманітної поведінки властивостей кристалів та шарів є надзвичайно висока хімічна активність РЗЕ, та фізико-хімічні особливості кожного із застосовуваних технологічних методів.

В одній із перших робіт, де методом МОС-

гібридної епітаксії (один із різновидів газофазної епітаксії) були отримані шари InP, леговані ітербієм. Епітаксійні плівки InP мали n-тип провідності з концентрацією електронів (1·10¹⁵-1·10¹⁶) см⁻³ [6]. Про рухливість електронів не повідомлялось. Максимальна концентрація атомів ітербію в шарах InP становила (5-6)·10¹⁸ см⁻³. В наступному, також не було повідомлень про значне покращення параметрів шарів A₃B₅, отриманих методом газофазної епітаксії. Причиною цього є особливість проведення газофазних процесів, де всі компоненти газової атмосфери контактують із стінками кварцевого реактора. Внаслідок розпаду металоорганічної сполуки (носія РЗЕ), цей елемент взаємодіє із кварцом, відновлюючи його до легкого SiO, який потрапляючи в зону реакції, забруднює епітаксійну плівку кремнієм.

Найкращих результатів було досягнуто при використанні їх в методі рідиннофазної епітаксії. На відміну від решти технологічних методів, де роль РЗЕ зводиться до гетерування неконтрольованих домішок в матриці напівпровідника, в РФЕ, більшість неконтрольованих домішок залишається за межами напівпровідника в розчині-розплаві у виді сполук з РЗЕ, і тільки, невелика кількість атомів РЗЕ може потрапити в кристалічну ґратку, де виконує роль гетеруючих центрів. Завдяки застосуванню РЗЕ в РФЕ вдалося досягнути значного покращення електрофізичних, оптичних та структурних параметрів більшості напівпровідникових матеріалів A₃B₅ при значному спрощенні їх технології отримання.

Базуючись, на отриманих результатах по отриманню чистих епітаксійних шарів методом РФЕ, є сенс поєднати переваги, що дає застосування РЗЕ, із традиційною методикою газофазної епітаксії сполук A₃B₅.

В даній роботі розглядається один із способів покращення параметрів шарів GaAs, отриманих методом газотранспортних реакцій в системі Ga-AsCl₃-H₂, який базується на використанні галієвого джерела з додаванням ітербію попередньо відпаленого при високих температурах в атмосфері високочистого водню.

В запропонованому в даній роботі варіанті газофазної епітаксії сполук A₃B₅ методом газотранспортних реакцій в системі Ga-AsCl₃-H₂ технологічний процес розбивається на дві стадії. На першій стадії джерело з добавкою оптимальної кількості рідкісноземельного елемента розміщується у відкритому графітовому контейнері і відпалюється при високих температурах (1150 ± 25°C) впродовж не менше 12 годин. Вибір графітового контейнера зумовлений тим, що кварцеву оснастку рідкісноземельні елементи розкисляють і тим самим забруднюють епітаксійні шари кремнієм. Вибір температури відпалу галієвого джерела GaAs T_в = 1150 ± 25°C зумовлений тим, що при 1100 °C всі компоненти, а також подвійна сполука YbGa₂ (T_{пл} YbGa₂ = 1100°C), яка утворюється внаслідок взаємодії галію з ітербієм, знаходяться в рідкому стані і тому не утворює двофазного розчину в якому

погіршується взаємодія ітербію із фоновими домішками (переважно з хімічними елементами шостої групи).

На другій стадії технологічного процесу відпалене галієве джерело в графітовому контейнері розміщується у високотемпературній зоні (780-850 °C) установки газофазної епітаксії, а підкладка GaAs, для нарощування епітаксійних шарів, встановлюється в низькотемпературній зоні (730-750 °C). Кристалізація епітаксійних шарів здійснюється згідно стандартних технологічних режимів, характерних для газофазної епітаксії в системі Ga-AsCl₃-H₂

Для керованого впливу на властивості епітаксійних шарів GaAs необхідно встановити оптимальні концентрації ітербію в галієвому джерелі, що використовується в газофазній епітаксії, при котрих забезпечуються мінімальні концентрації та максимальні рухливості електронів і зберігається досконала морфологія епітаксійного шару.

З цією метою була проведена серія експериментів по відпалу галієвого джерела з різними концентраціями ітербію – від 0 до 0,15 ат%. Епітаксійні шари GaAs нарощені з використанням цих джерел мали товщину 7-12 мкм та різну морфологію поверхні. Від дзеркальної – до поверхні з дефектами у вигляді канавок, орієнтованих вздовж кристаліграфічних осей.

Загальна тенденція поведінки електрофізичних параметрів в шарах n-GaAs виявилась у зменшенні концентрації електронів при зростанні кількості ітербію у розплаві. Причому, зменшення концентрації електронів супроводжується, як правило, зростанням їх рухливості.

На рис. 1 приведені дані отримані на основі вимірювання концентрації та рухливості електронів дослідних зразків n-GaAs, які вирощені методом газотранспортних реакцій в системі Ga-AsCl₃-H₂ з використанням галієвого джерела з додаванням ітербію, що піддавалось попередньому відпалу при температурі 1150 ± 25°C впродовж 12 годин.

На основі наших досліджень було виявлено існування критичної концентрації ітербію в розплаві, вище котрої морфологія епітаксійних шарів суттєво погіршується (шар стає мало придатним для фотолітографічних процесів). Розглянемо еволюцію морфології поверхні епітаксійних шарів GaAs, отриманих із галієвих розплавів, легованих ітербієм (рис. 2). Поверхня шару, отриманого із галієвого джерела, що містить не більше 0,05 ат% ітербію, має характерну морфологію поверхні у виді невисоких терас (рис. 2а), висота яких, залежить від концентрації трихлориду арсену в газовому потоці та розорієнтації підкладки.

Збільшення кількості ітербію у розплаві до 0,09 ат % приводить до еволюції рельєфу від терас до великої кількості дрібних виступів однаково орієнтованих. Катастрофічні зміни поверхні шару спостерігаємо, якщо кількість ітербію становить 0,14 ат % та більше (рис. 2 в). При використанні таких джерел у газофазній епітаксії кристалізовані

епітаксійні шари містять дефекти плівки у виді пірамід, призм тощо. Причому такі дефекти можуть поширюватись майже на всю товщину шару. Морфологія поверхні епітаксійного шару погіршується настільки, що утруднюється проведення вимірювань електрофізичних параметрів з використанням методики ефекта Холла.

Як видно із рисунків та фотографій поверхні епітаксійних шарів n-GaAs, вирощених методом

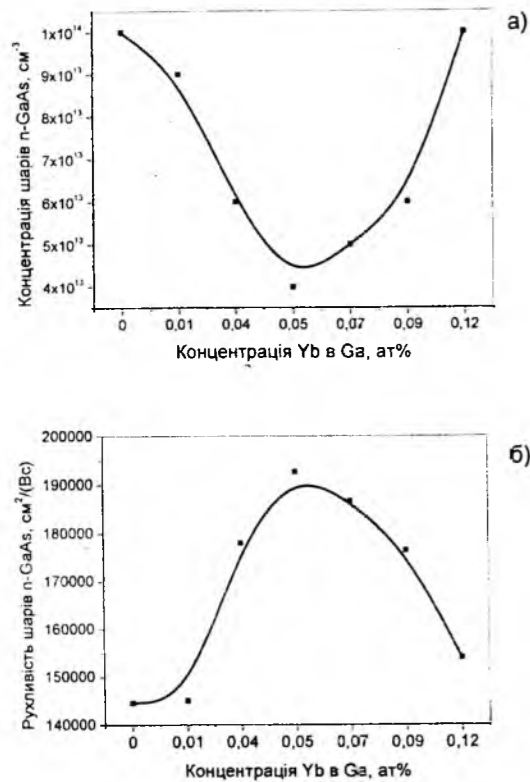


Рис. 1. Залежність електрофізичних параметрів концентрації (а) та рухливості (б) шарів n-GaAs (77 К) від концентрації Yb в галієвому джерелі, ат%.

газотранспортних реакцій з використанням галієвого джерела з додаванням ітербію в кількості 0,05-0,07 ат% дозволяє досягнути підвищення рухливості електронів приблизно в 1,3 рази у порівнянні із параметрами шарів вирощених із галієвого джерела без додавання ітербію.

Для пояснення спостережених нами особливостей поведінки електрофізичних властивостей та морфології епітаксійних шарів можна запропонувати такий підхід. Оскільки, основними фоновими домішками в галієвих розплавах є кремій, сірка, телур, магній, а також кисень, то ітербій в розплаві при високих температурах взаємодіє з цими домішками з утворенням малорухливих комплексів у розчині-розплаві. Завдяки цьому зменшується кількість цих елементів, які можуть утворювати легкі хлориди і переноситись через газову фазу в

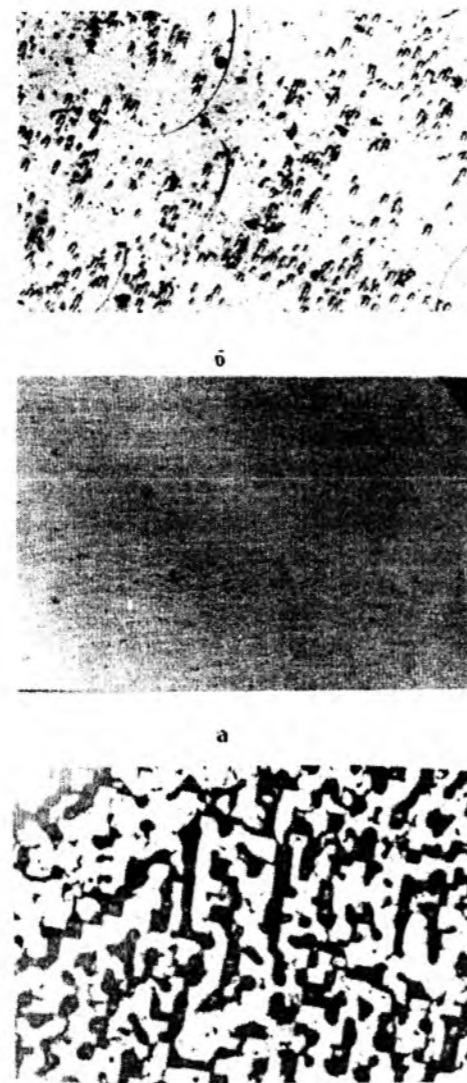


Рис. 2. Фотографії (×100) поверхні епітаксійних шарів GaAs отриманих методом газотранспортних реакцій в системі Ga – AsCl₃ – H₂ із галієвих джерел легованих різними концентраціями ітербію: а) 0,05 ат %; б) 0,09 ат %; в) 0,14 ат %.

низькотемпературну зону осадження потрапляючи в епітаксійний шар, що кристалізується. Наслідком цього є зменшення концентрації електронів та підвищення їх рухливості.

На основі викладених міркувань можна припустити, що домінуючим фактором, який визначає властивості шарів GaAs, отриманих із галієвого джерела, легованого РЗЕ, є його хімічна активність по відношенню до фонових домішок.

Досліджений нами ефект впливу рідкісноземельних елементів на морфологію епітаксійних шарів GaAs і, зокрема, встановлення існування критичної концентрації РЗЕ в розплаві, вище котрої морфологія плівок суттєво погіршується, дають підстави стверджувати про існування значного впливу РЗЕ на фізико-хімічні процеси формування епітаксійних шарів. Морфологічна неоднорідність плівок є результатом різних швидкостей

зародкоутворення та особливостей їх укрупнення на різних ділянках підкладки. Наслідком цих процесів є неоднчасне зарощування поверхні підкладки епітаксійним шаром і як результат – неоднорідність рельєфу його поверхні.

Досліджені особливості нарощування шарів GaAs газофазною хлоридною епітаксією в системі

Ga-AsCl₃-H₂, з використанням галієвого джерела легованого ітербієм показали, що цей спосіб може бути з успіхом використаний, при оптимально підібраних концентраціях ітербію в галієвому джерелі, для відтвореного нарощування епітаксійних шарів з високою рухливістю електронів.

- [1] В.Ф. Мастеров, Л.Ф. Захаренков. Редкоземельные элементы в полупроводниках A³B⁵ // ФТП, 21(4), сс. 610-630 (1990).
- [2] Н.Р. Аигина, В.В. Арбенина, Т.М. Малинина. Четырехкомпонентные твердые растворы в системе In-Ga-As-P – новый материал электронной техники // Зарубежная электронная техника, 8(266), сс. 80-82 (1983).
- [3] S.I. Krukovsky, D.M. Zayachuk, O.V. Rybak, I.O. Mryhin. High-resistance low-doped GaAs and AlGaAs layers obtained by LPE // Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics, 6(1), pp. 55-57 (2003).
- [4] R.S. Smith, H.D. Muller, H. Ennen. Erbium doping of molecular beam epitaxial GaAs // Appl. Phys. Lett, 50(1), pp. 48-51 (1987).
- [5] Д. Палмер, В.А. Дравин, В.М. Коннов. Характеризация элеткролюминесцентных структур на основе арсенида галлия, ионно-легированного Yb и O₂ // ФТП, 35(3), сс. 339-343 (2001).
- [6] K. Uwai, H. Nakagome, K. Takahei. Yb-doped InP grown by metalorganic chemical vapor deposition // Appl. Phys. Lett, 50(15), pp. 977-979 (1987).

S.I. Krukovsky², D.M. Zayachuk¹, I.O. Mrykhin^{1,2}, Yu.S. Mykhashchuk¹

The Epitaxial Layers GaAs Obtained by Vapor Phase Epitaxy with Using the Gallium Source Doped by Ytterbium

¹Lviv Polytechnic National University, 79013 Lviv, Ukraine

²Scientific research company "Carat", 79031, Ukraine, Lviv, Stryjska Str., 202, e-mail: carat207@i.ua . tel. (032)2422021

Materials of the article are devoted to one of the methods of improvement parameters of GaAs layers, obtained by gas-transport reactions method in the system Ga-AsCl₃-H₂ which is based on using a gallium source with ytterbium addition preliminary annealed at high temperatures in the atmosphere of high-clean hydrogen. Investigated features of increasing GaAs layers showed that this method can be used, at optimum neat concentrations of ytterbium in the gallium source, for reproduced increasing of epitaxial layers with high mobility of electrons.

УДК 543.424:546.65

ISSN 1729-4428

В.Ф. Зінченко¹, О.В. Стамікосто¹, Н.М. Компаніченко²
**Фазовий склад та спектральні характеристики систем
 $\text{LnF}_3\text{-Ln}_2\text{S}_3$ (Ln-La, Sm, Gd, Tm)**

¹Фізико-хімічний інститут ім. О.В. Богатського НАН України, 86 Люстдорфська дорога,
65080, Одеса, Україна, тел.: 80-487-662398; Fax: 80-487-659602,

e-mail: vfzinchenko@ukr.net

²Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України,
проспект Паладіна, 32/34, 03680, Київ-142, Україна, тел.: (8044)-424-34-61, Fax: (8044)-424-35-70;

e-mail: omelchuk@ionc.karnt.net

Методами рентгенівського фазового аналізу (РФА), спектроскопії дифузного відбиття (СДВ) та ІЧ спектроскопії досліджено характер взаємодії та фазовий склад продуктів у системах $\text{LnF}_3\text{-Ln}_2\text{S}_3$ (Ln-La, Sm, Gd, Tm). Встановлено факт утворення (у випадку системи $\text{TmF}_3\text{-Tm}_2\text{S}_3$ - у значній кількості), крім звичних фаз сульфогторидів складу LnSF , також "аномальних" фаз сполук різновалентних лантанідів. Їх наявність спричиняє появу окисненнісних фаз при контакті продуктів синтезу з повітрям. Обговорено вплив останніх на характер спектральних кривих в ІЧ діапазоні спектру.

Ключові слова: спектроскопія дифузного відбиття (СДВ), методи рентгенівського фазового аналізу (РФА), різновалентні лантаніди.

Стаття поступила до редакції 22.09.2008; прийнята до друку 15.06.2009.

Вступ

Сульфогториди (або, інакше, фторидсульфіди) лантанідів із загальною формулою LnSF відомі для усього ряду, а також ітрію. Вони кристалізуються у двох структурних типах [1,2]: а) тетрагональний, типу PbFCl - для сполук лантанідів від La до Dy (крім Eu), а також для низько-температурної модифікації ($\alpha\text{-LnSF}$) сполук лантанідів від Y до Er; б) гексагональний - для високотемпературної модифікації сполук лантанідів та ітрію ($\beta\text{-LnSF}$, Ln - Y, Ho, Er), а також YbSF та LuSF . Автором роботи [3] встановлено можливість утворення різновалентної сполуки Yb(II, III) нового структурного типу, $\text{Yb}_3\text{S}_2\text{F}_4$. Систематичне дослідження, проведене нами [4], виявило значну поширеність фаз цього типу серед продуктів синтезу сульфогторидів. Встановлено, що т. з. "аномальні" сульфогториди наявні в якості домішок до сульфогторидів лантанідів звичного складу, зокрема, NdSF , SmSF , GdSF , DySF . У випадку сульфогториду тулію фаза складу $\text{Tm}_3\text{S}_2\text{F}_4$ становить понад половину усього продукту синтезу. Обробка ж у сольовому розтопі NaCl-KCl призводить до появи аналогічних фаз й у випадку сполук ітрію, лантану, а також збільшення її вмісту у вищезгаданих сполуках [5].

I. Методика досліджень

У даній роботі зроблено спробу з'ясувати питання про взаємозв'язок між фазовим складом, електронними спектрами дифузного відбиття та ІЧ спектрами пропускання деяких сульфогторидів лантанідів. Методику синтезу сульфогторидів та їх кількісного РФА детально описано в роботі [4]. Спектри дифузного відбиття у діапазоні 200-2500 нм за допомогою спектрофотометра "Lambda 9" (Perkin-Elmer) записували у координатах $F(R) = f(\lambda)$, де $F(R)$ - функція Кубелки-Мунка [6], що є аналогом оптичної густини розчину. ІЧ спектри пропускання порошоків, запресованих у матрицю бромиду калію, за звичайною методикою знімали на спектрофотометрі Specord M-80 у діапазоні хвильових чисел 1600-200 cm^{-1} (довжин хвиль 6,25-50 мкм).

II. Результати експерименту та їх обговорення

Електронні спектри зразків сульфогторидних лантанідів, включаючи лантан, самарій, гадоліній та тулій (у меншій мірі) в УФ діапазоні виявляють широку та слабкоструктуровану смугу поглинання

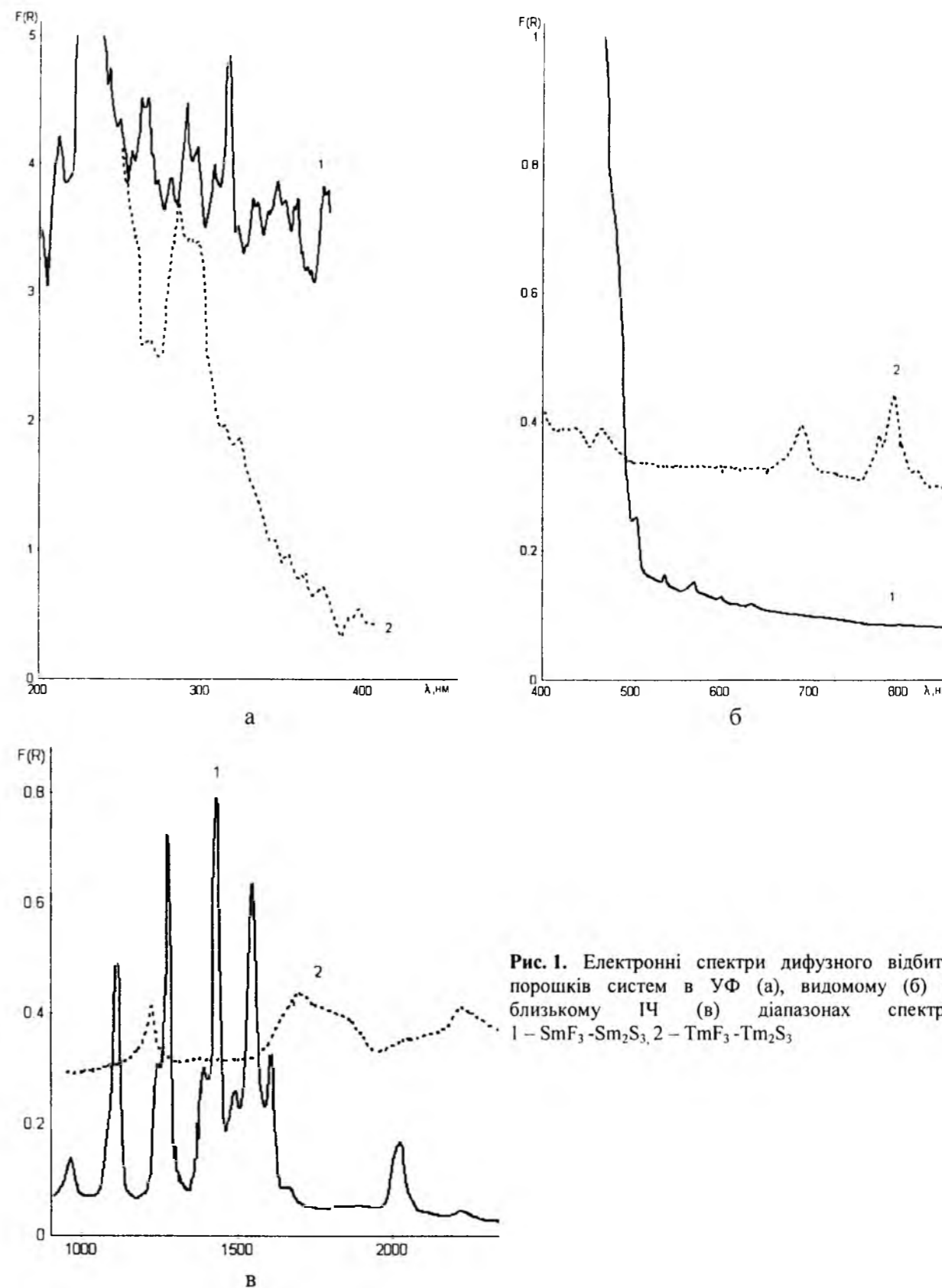


Рис. 1. Електронні спектри дифузного відбиття порошоків систем в УФ (а), відомому (б) та близькому ІЧ (в) діапазонах спектру: 1 - $\text{SmF}_3\text{-Sm}_2\text{S}_3$, 2 - $\text{TmF}_3\text{-Tm}_2\text{S}_3$

(рис. 1 а). Її можна віднести до електронного переносу заряду $\text{S}^{2-} \rightarrow \text{Ln}^{3+}$, оскільки вона є характерною й для сульфідів лантанідів і відсутня для фторидів лантанідів. Виняток становить сульфогторид тулію, у випадку якого смуга

поглинання є значно зсунутою у короткохвильовий бік і відображує переважно електронні переходи $4f \rightarrow 5d$ в Tm(II) через значний вміст фази $\text{Tm}_3\text{S}_2\text{F}_4$ (табл.).

Оскільки йони La^{3+} та Gd^{3+} мають порожню та,

Таблиця

Фазовий склад продуктів взаємодії у системах $\text{LnF}_3\text{-Ln}_2\text{S}_3$

Система	Якісний та кількісний (мас.%) склад фаз	Примітки
$\text{LaF}_3 - \text{La}_2\text{S}_3$	$\text{LnSF}(53), \text{La}_2\text{S}_3(25), \text{LaF}_3(21)$	Наявні домішки оксофаз
$\text{SmF}_3 - \text{Sm}_2\text{S}_3$	$\text{SmSF}(89), \text{Sm}_3\text{S}_2\text{F}_4(11)$	Наявні домішки оксофаз
$\text{GdF}_3 - \text{Gd}_2\text{S}_3$	$\text{GdSF}(95), \text{Gd}_3\text{S}_2\text{F}_4(5)$	Наявні домішки оксофаз
$\text{TmF}_3 - \text{Tm}_2\text{S}_3$	$\text{Tm}_3\text{S}_2\text{F}_4(57), \text{TmSF}(26), \text{TmOF}(17)$	Вміст оксофаз значний

відповідно, наполовину заповнені (а отже – стабільні) електронні оболонки, у них неможливі (або утруднені) внутрішньоцентрові 4f-4f електронні переходи. Натомість такі переходи мають місце в йонах Sm^{3+} та Tm^{3+} (а також у Sm^{2+} , Gd^{2+} та Tm^{2+}), що проявляється у вигляді відносно вузьких смуг (піків) у видимому й близькому ІЧ діапазонах спектру (рис. 1 б, в). Проте, вони є значно менш виразними у порівнянні з аналогічними піками фторидів лантанідів (особливо це є помітним у випадку сульфогториду тулію з вищеназваних причин).

ІЧ спектри пропускання (рис. 2) продуктів

синтезу підтверджують дані РФА та електронних спектрів дифузного відбиття. Крім смуг поглинання в області $300\text{-}450\text{ см}^{-1}$, характерних для фторидів металів (рис. 2, крива 1а), у випадку сульфогторидів лантанідів з'являється низка смуг в області $450\text{-}650\text{ см}^{-1}$. Особливо виразними вони є у випадку тулію. Це, безумовно, є ознакою наявності оксигенвмісних фаз (оксофаз) у продукті, які виникають внаслідок окиснювального гідролізу фази $\text{Tm}_3\text{S}_2\text{F}_4$ за можливою схемою:

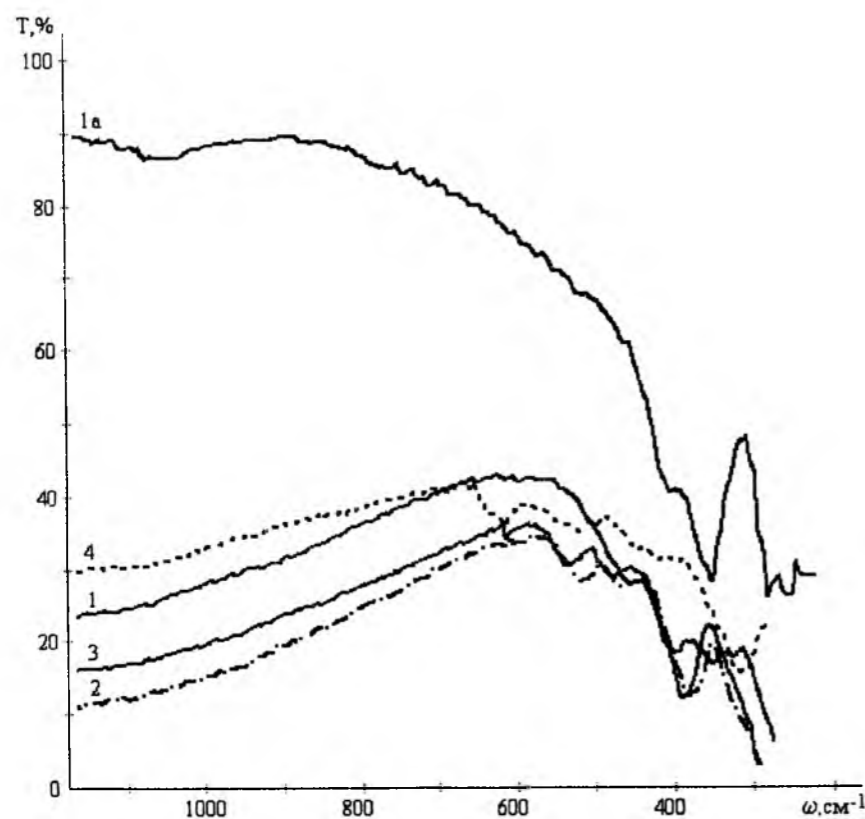
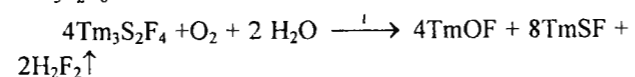


Рис. 2. Коливальні спектри пропускання систем у середньому та далекому ІЧ діапазонах спектру: 1 – $\text{LaF}_3 - \text{La}_2\text{S}_3$, 2 – $\text{SmF}_3 - \text{Sm}_2\text{S}_3$, 3 – $\text{GdF}_3 - \text{Gd}_2\text{S}_3$, 4 – $\text{TmF}_3 - \text{Tm}_2\text{S}_3$ (для порівняння наведено й LaF_3 (1а))

Крім того, у випадку сульфогториду лантану “фторидна” смуга в діапазоні $300\text{-}450\text{ см}^{-1}$ є невиразною, що пояснюється наявністю значної кількості фаз вихідних речовин (реакція відбулась приблизно наполовину). Найвиразнішими є смуги поглинання для сульфогторидів самарію та гадалінію, які містять найменшу кількість домішкових фаз. Звертає на себе увагу той факт, що зі збільшенням порядкового номеру лантаніду спостерігається певний гіпсохромний зсув смуг поглинання, що, безумовно, пов'язане зі зростанням жорсткості зв'язків лантанід-фтор. Однак, у випадку сульфогториду тулію відбувається зворотне явище (батохромний зсув основної смуги поглинання), що є наслідком значного вмісту фази $\text{Tm}_3\text{S}_2\text{F}_4$ з наявністю відносно великого за розміром йону Tm^{2+} . Таким

чином, встановлено вплив фазового складу систем $\text{LnF}_3\text{-Ln}_2\text{S}_3$, зокрема “аномальних” фаз сульфогторидів різновалентних лантанідів типу $\text{Ln}_3\text{S}_2\text{F}_4$, на характер електронних й коливальних спектрів продуктів синтезу. Виявлено кореляцію між вмістом “аномальних” й оксигенвмісних фаз, що викликано нестабільністю валентного стану Ln(II) в атмосфері повітря.

Зінченко В.Ф. – доктор хімічних наук, доцент, завідувач відділу;
Стамікосто О.В. – інженер відділу;
Компаніченко Н.М. – кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник відділу.

- [1] П.Г. Рустамов, О.М. Алиев, А.В. Эйнулаев, И.П. Алиев. *Хальколантанаты редких элементов (химия редких элементов)*. Наука. М., 284 с (1989).
- [2] Th. Schleid, H. Grossholz. Über Fluoridsulfide (MFS) der Lanthanide (M = La-Nd, Sm, Gd-Lu) im A-Typ mit PbFCl-Struktur // *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **627**, S.2693-2699 (2001).
- [3] Th. Schleid. $\text{Yb}_3\text{F}_4\text{S}_2$: Eine gemischtvalentes Ytterbiumfluoridsulfid gemäß $\text{YbF}_2 \cdot 2\text{YbFS}$ // *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **626**, S. 2429-2431 (2000).
- [4] Н.М. Білявіна, В.Ф. Зінченко, Н.П. Єфрюшина, Н.А. Чивірьова, В.Я. Марків, В.П. Антонович, О.В. Мозкова, О.В. Стамікосто. Умови утворення та кристалічна структура сульфогторидів $\text{Ln}_3\text{S}_2\text{F}_4$ (Ln=Y, Nd, Sm, Gd, Dy, Tm) в продуктах синтезу ПУМ LnSF // *Фіз. і хім. твердого тіла*. 3(4) сс. 625-632 (2002).
- [5] В.Ф. Зінченко, О.Г. Срьомін, Н.П. Єфрюшина, І.В. Стоянова, Н.М. Білявіна, Л.В. Садковська, О.В. Стамікосто. Вплив умов синтезу та термообробки на оптичні властивості сульфогторидів лантанідів // *Укр. хім. Журнал*, **70**(3) сс. 30-34 (2004).
- [6] Г. Кортюм, В. Браун, Г. Герцог. Принципы и методика измерения в спектроскопии диффузного отражения // *Успехи физ. наук*, **85**(2), сс. 365-380 (1965).

V.F. Zinchenko¹, O.V. Stamikosto¹, N.M. Kompanichenko²

Phase Composition and Spectral Characterization of Systems $\text{LnF}_3\text{-Ln}_2\text{S}_3$ (Ln-La, Sm, Gd, Tm)

¹O.V. Bogatsky Physico-Chemical Institute of NAS of Ukraine, 86, Lyustdorfska doroga, Odesa. 65080, tel. 80-487-662398, Fax: 80-487-659602, E-mail: : vfzinchenko@ukr.net

²V.I. Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of NAS, 32/34, Ukraine, Palladina Av. 03680, Kyiv, tel: (8044)-424-34-61, Fax: (8044)-424-35-70; E-mail: omelchuk@ionc.kar.net

Character of interaction and phase composition of products in systems $\text{LnF}_3\text{-Ln}_2\text{S}_3$ (Ln - La, Sm, Gd, Tm) by the methods of the X-ray phase analysis (XRPA), spectroscopy of diffuse reflectance (SDR) and IR spectroscopy was investigated. The fact of formation (in case of system $\text{TmF}_3\text{-Tm}_2\text{S}_3$ - in a significant amount), besides of usual phases of sulphofluorides of composition LnSF , also "abnormal" phases of compounds of different -valence lanthanides. Their presence causes an occurrence of oxygen-containing phases at contact of products of synthesis with air. Influence of the last on character of spectral curves in an IR spectrum range is discussed.

УДК 537.311.322

ISSN 1729-4428

В.А. Ромака^{1,2}, Р.Є. Гладішевський³, Д. Фрушарт⁴, В.В. Ромака³, Д. Гігноукс⁴,
А.М. Горинь³, Б.С. Кужель³

Особливості інтерметалічного напівпровідника n -ZrNiSn. II. Електрокінетичні та магнітні дослідження

¹Інститут прикладних проблем механіки і математики ім. Я. Підстригача НАН України, вул. Наукова, 3-б,
79060, Львів, Україна, E-mail: vromaka@polynet.lviv.ua;

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

³Львівський національний університет ім. І.Франка, вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005, Львів, Україна;

⁴Лабораторія Нееля Національного центру наукових досліджень, ВР 166, 38042 Гренобль, Франція.

Досліджено температурні, концентраційні та польові залежності питомого електроопору, коефіцієнту термо-ЕРС та магнітної сприйнятливості інтерметалічного напівпровідника n -ZrNiSn, сильнолегованого атомами рідкісноземельних металів R = Y, Dy, Ho, Er в інтервалах: $T = 1,5 \div 400$ К, $N_A^R \approx 9,5 \cdot 10^{19}$ см⁻³ ($x = 0,005$) \div $9,5 \cdot 10^{21}$ см⁻³ ($x = 0,5$), $H \leq 15$ Т. Підтверджено результати розрахунків кристалічної та зонної структур n -ZrNiSn про донорну природу структурних дефектів нелегованого напівпровідника, а також про акцепторну природу дефектів у $Zr_{1-x}R_xNiSn$, утворених атомами R. Встановлена кореляція між концентрацією атомів рідкісноземельних металів, амплітудою модуляції зон неперервних енергій, а також ступенем заповнення носіями струму потенціальних ям дрібномасштабних модуляцій. Обговорення результатів ведеться у рамках моделі сильнолегованого та сильнокомпенсованого напівпровідника Шкловського-Ефроса.

Ключові слова: напівпровідник, акцепторна домішка.

Стаття постуила до редакції 03.03.2009; прийнята до друку 15.06.2009.

Вступ

У нашій попередній роботі [1] було досліджено вплив легування інтерметалічного напівпровідника n -ZrNiSn атомами рідкісноземельних металів (R), зокрема, R = Y, Dy, Ho, Er, на зміну кристалічної та електронної структур. Проведені дослідження дозволили запропонувати принципово іншу модель кристалічної структури нелегованого напівпровідника n -ZrNiSn і на цій основі описати процес її трансформації у міру введення атомів рідкісноземельних металів. Було, зокрема, встановлено, що кристалічна структура n -ZrNiSn є неупорядкованою, кристалографічні позиції атомів Zr на ~1% зайняті атомами Ni, що пояснює донорну природу дефектів нелегованого напівпровідника. Легування n -ZrNiSn атомами рідкісноземельних металів супроводжується упорядкуванням кристалічної структури, а атоми R заміщають лише кристалографічні позиції атомів Zr, генеруючи дефекти акцепторної природи.

Розрахунок розподілу електронної густини (DOS) ZrNiSn, здійснений на основі нової моделі кристалічної структури [1], показав, що n -ZrNiSn є вузькозонним напівпровідником, у якого рівень Фермі (ϵ_F) розташовується у забороненій зоні біля

дна зони провідності, а ширина забороненої зони $\epsilon_g \approx 450$ меВ. Легування n -ZrNiSn атоми R супроводжується дрейфом рівня Фермі у напрямі валентної зони, що призведе до зміни типу основних носіїв струму – від електронів до дірок, а також зменшення значень енергії активації ϵ_1^p із рівня Фермі на рівень протікання валентної зони. Для концентрацій R, при яких ϵ_F лежить у забороненій зоні, буде мати місце механізм стрибкової провідності ϵ_3^p [2], а перетин рівнів Фермі та протікання валентної зони $Zr_{1-x}R_xNiSn$ супроводжується переходом провідності діелектрик-метал.

Дана робота є продовженням досліджень [1], а її головною метою є експериментальне підтвердження моделей кристалічної та електронної структур як нелегованого напівпровідника n -ZrNiSn, так і сильнолегованого атомами рідкісноземельних металів. Окрім того, наявність значних концентрацій дефектів донорної природи в n -ZrNiSn та генерація сумірної концентрації дефектів акцепторної природи робить досліджувані напівпровідники сильнолегованими та сильнокомпенсованими. У такому разі, дана робота також може дати відповідь – чи має місце кореляція між концентрацією R, амплітудою модуляції зон неперервних енергій, а

також ступенем заповнення носіями струму потенціальних ям дрібномасштабних модуляцій, що є характерним для моделі сильнолегованого та сильнокомпенсованого напівпровідника Шкловського-Ефроса [3,4]. Враховуючи, що інтерметалічний напівпровідник n -ZrNiSn входять у коло досліджуваних термоелектричних та термометричних матеріалів, оптимізація параметрів якого здійснюється шляхом відповідного легування, проведені дослідження також мають продемонструвати ефективність керування основними фізичними закономірностями функцій перетворення напівпровідника при введенні атомів рідкісноземельних металів.

Вимірювалися температурні, концентраційні та польові залежності питомого електроопору (ρ), коефіцієнту термо-ЕРС (α), магнітної сприйнятливості (χ) в інтервалах: $T = 1,5 \div 400$ К, $N_A^R \approx 9,5 \cdot 10^{19}$ см⁻³ ($x = 0,005$) \div $9,5 \cdot 10^{21}$ см⁻³ ($x = 0,5$), $H \leq 15$ Т. Методики вимірювання питомого електроопору, коефіцієнту термо-ЕРС у відношенні до міді та магнітної сприйнятливості наведені у [5].

I. Електрокінетичні та магнітні дослідження $Zr_{1-x}R_xNiSn$

Температурні залежності питомого електроопору та коефіцієнту термо-ЕРС для всіх досліджених зразків $Zr_{1-x}R_xNiSn$ є типовими для легованих та компенсованих напівпровідників – електроопір зменшується із збільшенням температури, а на залежностях $\ln \rho(1/T)$ та $\alpha(1/T)$ мають місце високо- та низькотемпературні активаційні ділянки [2]. Виключення складають сильнолеговані зразки, у яких відбувся перехід провідності діелектрик-метал – рівень Фермі перетнув рівень протікання валентної зони [2,7]. На рис. 1, як приклад, наведені температурні залежності електроопору та термо-ЕРС для окремих зразків n -ZrNiSn, сильнолегованого атомами Dy. Можемо бачити, що зразки $Zr_{1-x}Dy_xNiSn$, $x = 0 \div 0,08$, є типовими напівпровідниками з активаційними ділянками на залежностях $\ln \rho(1/T)$ та $\alpha(1/T)$, а у $Zr_{1-x}Dy_xNiSn$, $x \geq 0,134$, такі ділянки відсутні, провідність носить металічний характер, а електроопір зростає із збільшенням температури. Залежності $\ln \rho(1/T)$ з високою точністю можуть бути

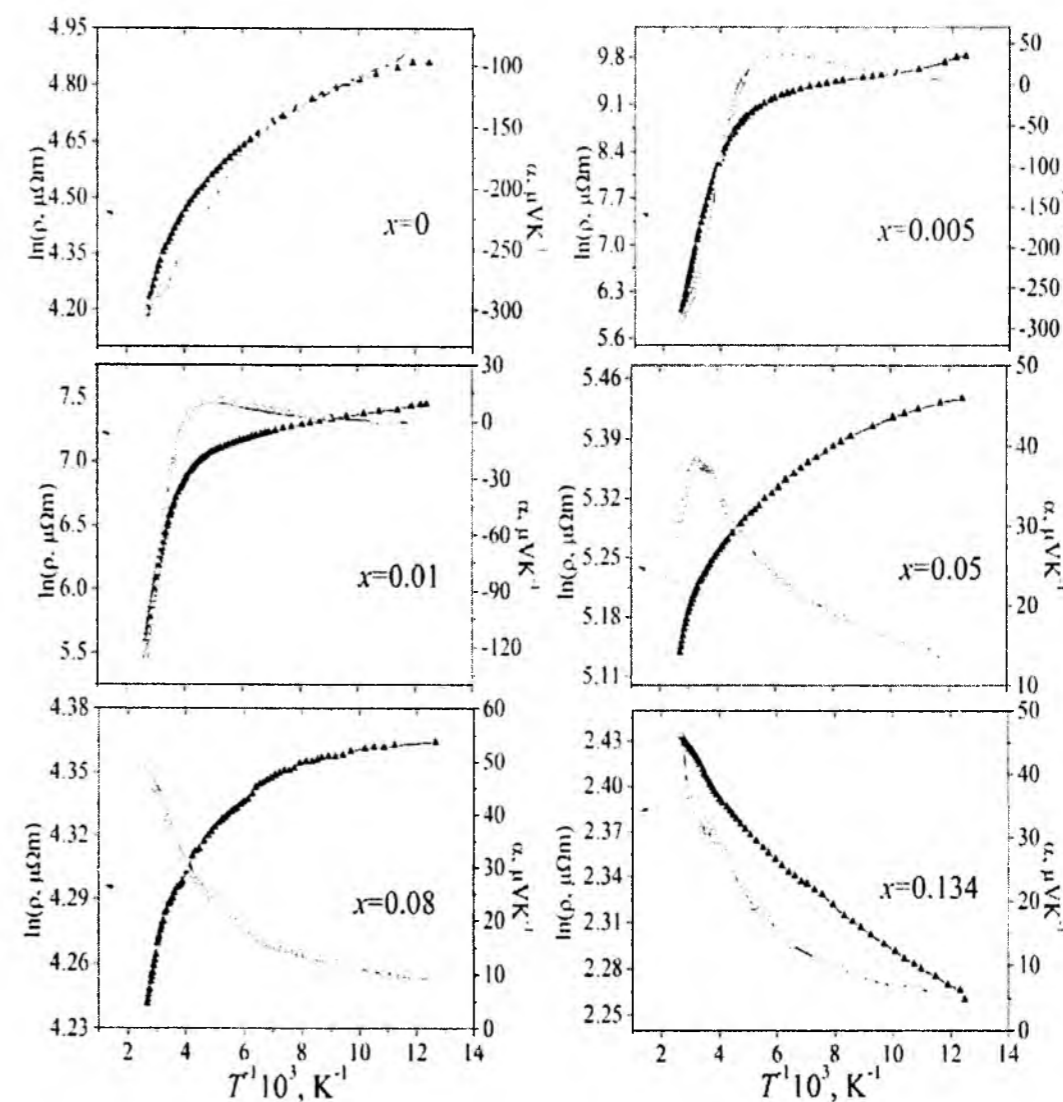


Рис. 1. Температурні залежності питомого електроопору та коефіцієнту термо-ЕРС $Zr_{1-x}Dy_xNiSn$.

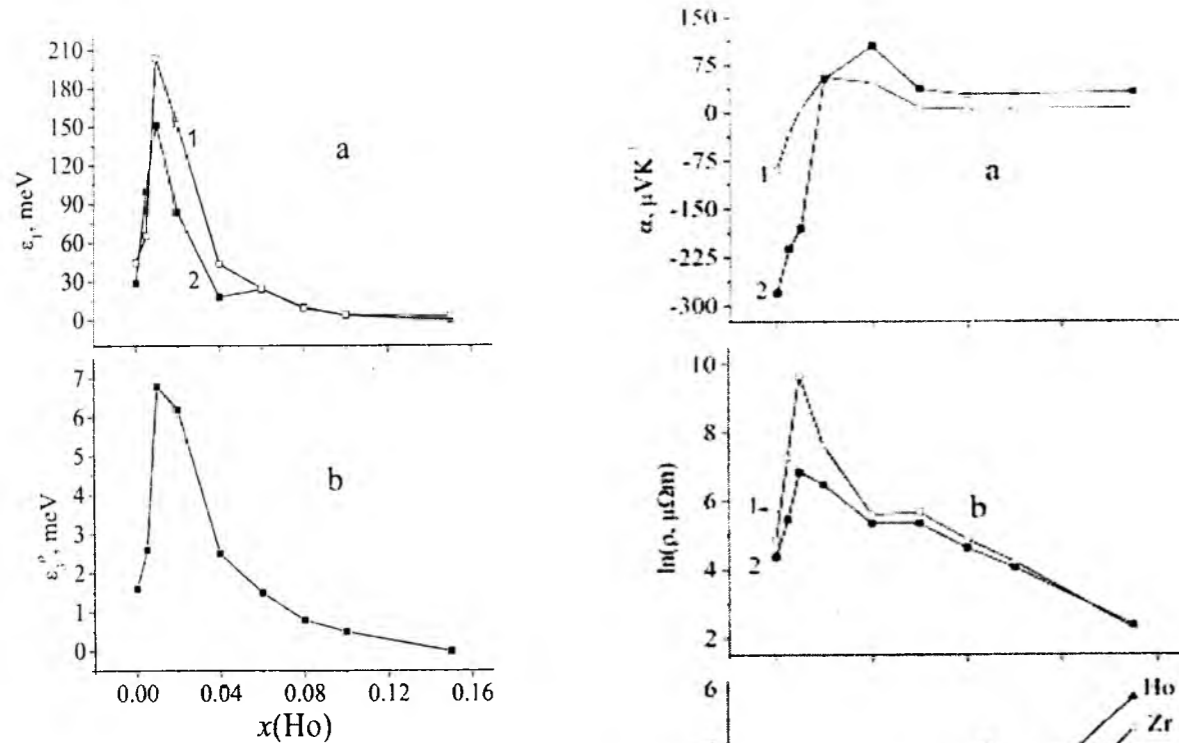


Рис. 2. Зміна значень енергії активації ϵ_1^α (1) ϵ_1^ρ (2) (а) та ϵ_3^ρ (b) $Zr_{1-x}Ho_xNiSn$.

апроксимовані за допомогою відомого співвідношення [2]

$$\rho^{-1}(T) = \rho_i^{-1} \exp\left(-\frac{\epsilon_1^\rho}{k_B T}\right) + \rho_3^{-1} \exp\left(-\frac{\epsilon_3^\rho}{k_B T}\right), \quad (1)$$

де перший високотемпературний доданок описує активацію носіїв струму із рівня Фермі на рівень протікання зон неперервних енергій, а другий, низькотемпературний, – стрибкову провідність [6]. У свою чергу, температурні залежності коефіцієнту термо-ЕРС $\alpha(1/T)$ можуть бути апроксимовані за допомогою наступної залежності [7]

$$\alpha = \frac{k_B}{e} \left(\frac{\epsilon_1^\alpha}{k_B T} - \gamma + 1 \right), \quad (2)$$

де γ – параметр, що залежить від природи розсіювання і у випадку n - $ZrNiSn$ складає 1,04.

Із високо- та низькотемпературних активаційних ділянок залежностей $\ln \rho(1/T)$ та $\alpha(1/T)$ $Zr_{1-x}R_xNiSn$ на основі співвідношень (1) та (2) вираховані значення енергій активації, з високотемпературних ділянок залежностей $\ln \rho(1/T)$ визначені значення енергій активації з рівня Фермі на рівень протікання зони провідності (валентної зони) (ϵ_1^ρ), а з низькотемпературних – значення енергій активації стрибкової провідності (ϵ_3^ρ) (рис. 2). З аналогічних активаційних ділянок $\alpha(1/T)$ вираховані значення енергій активації ϵ_1^α та ϵ_3^α .

Необхідно відзначити, що особливістю сильнолегованих та компенсованих напівпровідників є різниця у значеннях енергій активації, визначених з температурних залежностей питомого електроопору та коефіцієнту термо-ЕРС [8]. Для традиційних, слабологованих напівпровідників, значення енергій

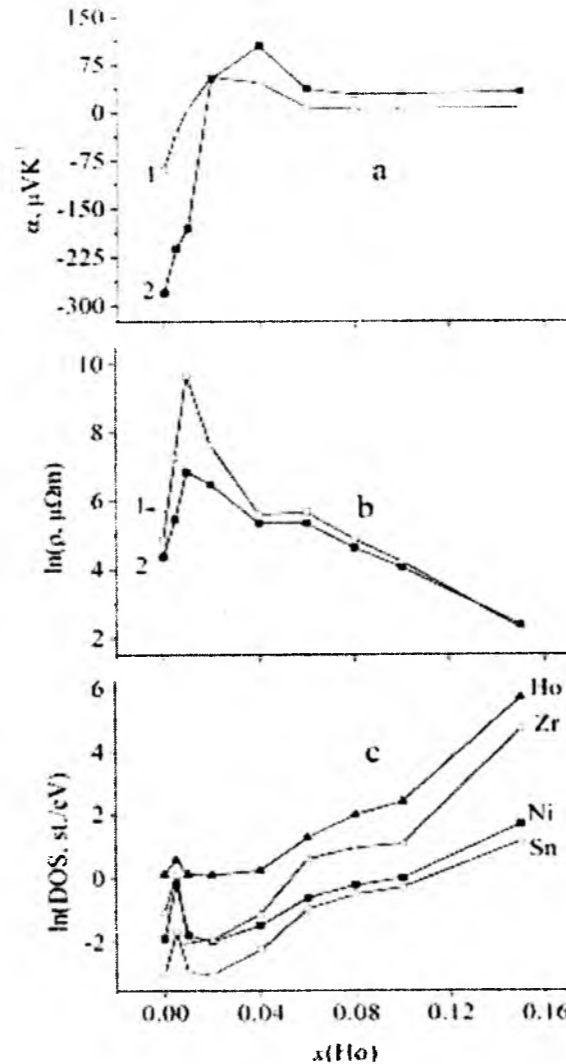


Рис. 3. Зміна значень коефіцієнту термо-ЕРС (а), питомого електроопору (b) та вкладу компонентів в DOS (c) $Zr_{1-x}Ho_xNiSn$.

активації є інваріантним відносно способу визначення. У той же час, в сильнолегованих та компенсованих напівпровідниках у силу флуктуації значних концентрацій заряджених центрів має місце модуляція зон неперервних енергій [3, 4], а різна фізична природа активаційних процесів породжує різницю у значеннях енергій активації. У роботі [9] на прикладі напівпровідникового твердого розчину $ZrNiSn_{1-x}In_x$, у якому вдалося отримати повністю компенсований зразок з $x = 0,02$, показано, що значення ϵ_1^ρ дають енергетичний зазор між рівнем Фермі та протікання, а ϵ_1^α – значення амплітуди модуляції зон неперервних енергій; значення енергій активації ϵ_3^ρ та ϵ_3^α , відповідно, сумірні із ступенем заповненості дрібномасштабної флуктуації та її амплітудою. Окрім того, у повністю компенсованому зразку $ZrNiSn_{0,98}In_{0,02}$, у якого $\epsilon_1^\rho = \epsilon_1^\alpha$, а рівень Фермі розміщується по середині забороненої зони [4], вдалося визначити ширину забороненої зони $\epsilon_g \approx 362$ меВ.

Як можна бачити з рис. 1, коефіцієнт термо-ЕРС n - $ZrNiSn$ має від'ємні значення, а отже електрони є основними носіями електричного струму. Цей

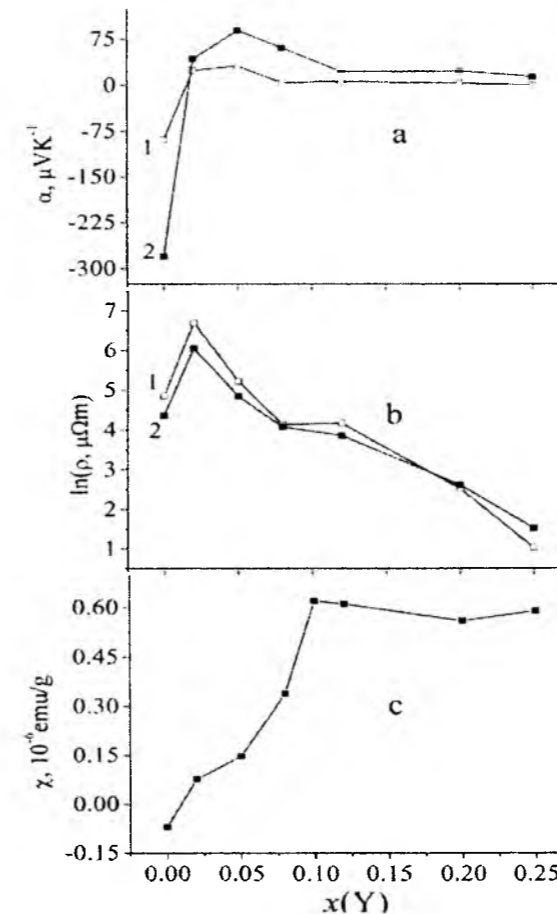


Рис. 4. Зміна значень коефіцієнту термо-ЕРС (а), питомого електроопору (b) та магнітної сприйнятливості (c) $Zr_{1-x}Y_xNiSn$.

експериментальний результат співпадає як з результатами інших досліджень, зокрема [10, 11], так і з результатами роботи [1], які передбачають, що власні структурні дефекти напівпровідника мають донорну природу («априорне легування донорними домішками»). У такому разі, донорний рівень розташується біля дна зони провідності, фіксуючи рівень Фермі, значення $\epsilon_1^\rho = 28,9$ меВ (рис. 2а) показує віддаленість рівня Фермі від рівня протікання зони провідності, а $\epsilon_1^\alpha = 44,6$ меВ – визначає амплітуду модуляції зон неперервних енергій нелегованого n - $ZrNiSn$.

Уведення в n - $ZrNiSn$ найменших концентрацій домішки рідкісноземельного металу, який займає кристалографічні позиції атомів Zr, генеруючи дефекти акцепторної природи [1], означає збільшення концентрації вільних дірок у напівпровіднику електронного типу провідності – у провідності одночасно беруть участь вільні електрони та дірки, концентрації яких змінюються. Це призводить до збільшення ступеню компенсації $Zr_{1-x}R_xNiSn$ і, як результат, у відповідності до моделі сильнолегованих та сильнокомпенсованих напівпровідників [3,4], збільшення значень амплітуди модуляції зон неперервних енергій, а рівень Фермі почне дрейфувати у напрямі валентної зони. Доказом саме такого характеру процесів у $Zr_{1-x}R_xNiSn$ є

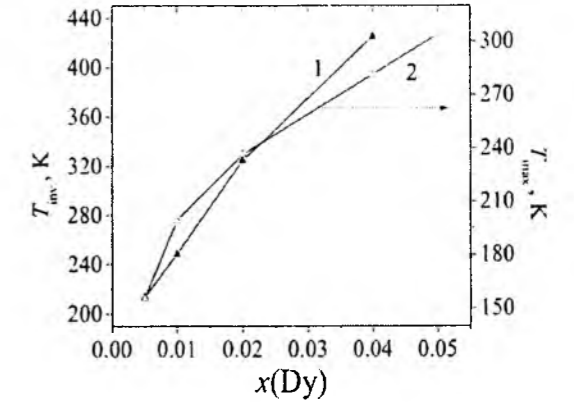


Рис. 5. Зміна значень температури інверсії знаку термо-ЕРС (1) та максимуму залежності $\alpha(1/T)$ (2) $Zr_{1-x}Dy_xNiSn$.

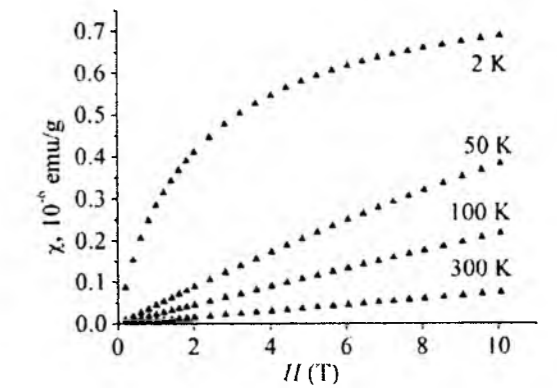


Рис. 6. Польові залежності магнітної сприйнятливості $Zr_{0,9}Ho_{0,1}NiSn$ при різних температурах.

збільшення значень $\epsilon_1^\alpha(x)$ у, наприклад, $Zr_{1-x}Ho_xNiSn$ на ділянці $0 < x \leq 0,01$ (рис. 2а), а про дрейф рівня Фермі засвідчує збільшення значень $\epsilon_1^\rho(x)$ (рис. 2а).

Максимальні значення енергій активації $Zr_{0,99}Ho_{0,01}NiSn$ $\epsilon_1^\rho = 151,4$ меВ та $\epsilon_1^\alpha = 203,4$ меВ відображають розташування рівня Фермі у напівпровіднику, близькому до стану повної компенсації – біля середини забороненої зони [4,9]. У нашому випадку, значення $\epsilon_1^\rho = 0,01$ та $\epsilon_1^\alpha = 0,01$ є максимальними, однак відрізняються. У даному зразку має місце незначна перекомпенсація акцепторами, на що вказують додатні значення $\alpha(x)$ (рис. 3а). У такому разі, значення $\epsilon_1^\rho(x)$ показують віддаленість рівня Фермі від рівня протікання тепер валентної зони. Після перекомпенсації $Zr_{1-x}Ho_xNiSn$, $x > 0,01$, зменшення значень $\epsilon_1^\rho(x)$ вказує на зменшення амплітуди модуляції зон неперервних енергій, що є, зокрема, результатом упорядкування кристалічної структури напівпровідника і, як наслідок, зменшення амплітуди флуктуації заряджених домішкових центрів [1].

Різкий спад залежності $\epsilon_1^\rho(x)$ в інтервалі $x = 0,01 \div 0,04$, а також монотонне зменшення на ділянці $x = 0,04 \div 0,15$, показує динаміку руху рівня Фермі до рівня протікання валентної зони $Zr_{1-x}Ho_xNiSn$: $\Delta \epsilon_1^\rho / \Delta x = 1,6$ меВ/ат.%. Той факт, що значення $\epsilon_1^\rho(x)$ при $x \geq 0,15$ рівні нулю, говорить, що

відбувся перетин рівнів Фермі та протікання валентної зони. При цьому, для цих зразків будуть відсутні активаційні ділянки на залежностях $\ln(\rho(1/T))$ (рис. 1). Із рис. 2 випливає також, що має місце кореляція у поведінці залежностей $\varepsilon_1^p(x)$ та $\varepsilon_1^a(x)$ $Zr_{1-x}Ho_xNiSn$, а також ступенем заповнення потенціальної ями дрібномасштабної флуктуації.

Збільшення ступеню компенсації $Zr_{1-x}R_xNiSn$ (збільшення концентрації дірок у напівпровіднику n -типу) супроводжується стрімким зменшенням значень коефіцієнту термо-ЕРС з подальшою зміною його знаку (рис. 3а, 4а). Це і є незаперечним експериментальним фактом участі у провідності $Zr_{1-x}R_xNiSn$ у певних концентраційному та температурному діапазонах кількох типів носіїв струму, зокрема: вільних електронів, активованих з домішкового донорного рівня у зону провідності, та вільних дірок, генерованих уведенням атомів рідкісноземельних металів та активованих у валентну зону.

Оскільки за тип носіїв електричного струму «відповідає» коефіцієнт термо-ЕРС, то участь у провідності двох типів вільних носіїв струму породить екстремум на залежності $\alpha(1/T)$, як точку рівного парціального вкладу у електропровідність $Zr_{1-x}R_xNiSn$ вільних електронів та дірок. Як видно з рис. 1, зміна значень температурних залежностей коефіцієнта термо-ЕРС $Zr_{1-x}Dy_xNiSn$ характеризується появою такого екстремума, який зсувається в область вищих температур при збільшенні концентрації акцепторної домішки. Так, наприклад, у зразках серії $Zr_{1-x}Dy_xNiSn$ такий екстремум з'являється при найменш досяжних в експерименті концентраціях акцепторної домішки Dy , $x = 0,005$ (рис. 5) і виходить за межі досліджуваного температурного інтервалу при $x \geq 0,06$.

Доказом одночасної участі в електропровідності вільних електронів та дірок є також факт інверсії знаку коефіцієнта термо-ЕРС $Zr_{1-x}R_xNiSn$ при різних температурах, значення яких зростають із збільшенням концентрації акцепторної домішки.

На рис. 5, як приклад, наведена залежність температури інверсії знаку коефіцієнту термо-ЕРС від складу $Zr_{1-x}Dy_xNiSn$; чим більшою є концентрація акцепторних домішок, тим до вищих температур потрібно нагріти напівпровідник, щоб у зоні провідності з'явилася така кількість електронів, концентрація яких буде співпадати з концентрацією вільних дірок. У зразках, наприклад, $Zr_{1-x}Dy_xNiSn$ при $x > 0,04$ у досліджуваному температурному інтервалі концентрація дірок завжди буде перевищувати концентрацію електронів.

Факт появи у інтерметалічному напівпровіднику n - $ZrNiSn$ вільних дірок, вклад яких зростає із збільшенням концентрації атомів рідкісноземельних металів, а також збільшенням температури, засвідчують концентраційні залежності питомого електроопору та коефіцієнту термо-ЕРС. На рис. 3 та 4, як приклад, наведені, зокрема, залежності $\alpha(x)$ та $\rho(x)$ для $Zr_{1-x}Ho_xNiSn$ та $Zr_{1-x}Y_xNiSn$, відповідно.

Можемо бачити, наприклад, при $T = 80$ К у $Zr_{1-x}Ho_xNiSn$ та $Zr_{1-x}Y_xNiSn$ значення $\rho(x)$ збільшується від $\rho_{x=0} = 1,3 \cdot 10^2$ мкОм·м до $\rho_{x=0,005} = 1,4 \cdot 10^3$ мкОм·м та $\rho_{x=0,02} = 8,1 \cdot 10^2$ мкОм·м, відповідно. Така поведінка $\rho(x)$ є зрозумілою і пов'язана із зменшенням густини станів на рівні Фермі при збільшенні ступеню компенсації напівпровідника електронного типу провідності шляхом уведення акцепторної домішки. На цих же концентраційних ділянках у $Zr_{1-x}Ho_xNiSn$ та $Zr_{1-x}Y_xNiSn$ значення $\alpha(x)$ є ще від'ємними, що засвідчує електронний тип провідності напівпровідника, а зменшення значень $\alpha(x)$ показує зменшення вкладу електронів у провідність $Zr_{1-x}R_xNiSn$. Максимум на залежності $\rho(x)$ відповідає стану, близькому до повної компенсації напівпровідника – концентрації дефектів донорної та акцепторної природи майже урівноважені, а значення $\alpha(x)$ близькі до нуля; в електропровідності $Zr_{1-x}R_xNiSn$ одночасно беруть участь вільні електрони та дірки, а також стрибки носіїв по локалізованих станах. Зменшення значень $\rho(x)$ $Zr_{1-x}R_xNiSn$ при $x \geq 0,02$ ми пов'язуємо із перетином рівнем Фермі середини забороненої зони, дрейфом у напрямі валентної зони та збільшенням концентрації вільних дірок шляхом їх термічного закиду, про що свідчить додатний знак коефіцієнта термо-ЕРС. Практична незмінність значень $\alpha(x)$ у $Zr_{1-x}R_xNiSn$, $x \geq 0,12 \div 0,15$, вказує на перетин рівнів Фермі та рівня протікання валентної зони – реалізується перехід електропровідності діелектрик-метал.

Для розуміння динаміки парціального вкладу компонентів $Zr_{1-x}R_xNiSn$ на зміну густини станів на рівні Фермі на рис. 3с наведені результати таких розрахунків на прикладі $Zr_{1-x}Ho_xNiSn$, які повністю узгоджуються з результатами експерименту. Можемо бачити, що мінімум на залежності DOS(x) відповідає станам найбільшої компенсації напівпровідника: значення електроопору є найбільшими, а коефіцієнту термо-ЕРС – близькими до нуля. Мінімальними є значення DOS практично всіх компонентів $Zr_{1-x}R_xNiSn$, а найбільші зміни мають місце для атомів Ni та Zr; атоми Ni витісняються з $\sim 1\%$ кристалграфічних позицій атомів Zr, які вони займали [1], а також заміщаються атоми Zr атомами Ho. Зрозумілим є найбільший вклад у DOS $Zr_{1-x}Ho_xNiSn$, $x \geq 0,04$, атомів Ho, оскільки їх концентрація лише зростає, а $Zr_{1-x}Ho_xNiSn$ вже є напівпровідником діркового типу провідності.

На останок, на прикладі немагнітної домішки Y та магнітної – Ho, наведемо результати температурних та польових залежностей магнітної сприйнятливості $Zr_{1-x}R_xNiSn$, які завершують тему дослідження локальної аморфізації структури сильнолегованого та компенсованого n - $ZrNiSn$, яка детермінує всі його фізичні властивості. Відомо, що n - $ZrNiSn$ є слабким діаманетиком, а $\chi = -0,07 \cdot 10^{-6}$ см³/г [5]. Уведення найменших концентрацій домішок рідкісноземельних металів змінює магнітний стан речовини – $Zr_{1-x}R_xNiSn$ стає парамагнетиком Паулі. І якщо подальше легування n - $ZrNiSn$ атомами Y залишас $Zr_{1-x}Y_xNiSn$

парамагнетиком Паулі, то $Zr_{1-x}Ho_xNiSn$ перетворюється у парамагнетик Кюрі-Вейса. У такому разі, залежність $\chi(x)$ $Zr_{1-x}Y_xNiSn$ відображає зміну густини станів на рівні Фермі, що є характерною особливістю парамагнетика Паулі. Ріст залежності $\chi(x)$ на ділянці $0 \leq x \leq 0,02$ (рис. 4с) ми не можемо пов'язати із ростом густини станів, оскільки саме у цьому діапазоні концентрацій $Zr_{1-x}Y_xNiSn$ відбувається зміна магнітного стану речовини – від діаманетного до парамагнітного. Однак, ріст залежності $\chi(x)$ на ділянці $0,02 < x \leq 0,12$ пов'язаний саме із збільшенням густини станів на рівні Фермі, про що свідчить також стрімке зменшення значень питомого електроопору через збільшення концентрації вільних дірок, які тепер визначають провідність напівпровідника. Вихід $\chi(x)$ $Zr_{1-x}Y_xNiSn$, $x \geq 0,12$, на квазінасичення пов'язаний із перетином рівнів Фермі та протікання валентної зони.

Із температурних залежностей магнітної сприйнятливості $Zr_{1-x}Ho_xNiSn$, коли напівпровідник є парамагнетиком Кюрі-Вейса, враховані значення ефективного магнітного моменту на атом рідкісноземельного металу, значення яких відповідають атомам Ho^{3+} : $\mu_{ef}/\mu_B \approx 10,6(5)$. Такий результат, окрім іншого, засвідчує відповідність складу шихти компонентів та твердого розчину $Zr_{1-x}Ho_xNiSn$. Надзвичайно цікавим видається наступний результат. Виявилось, що в зразках $Zr_{1-x}Ho_xNiSn$ значення магнітної сприйнятливості залежать від напруженості магнітного поля (H), а самі залежності $\chi(H)$ є різними при різних температурах, що проявляється різним кутом їх нахилу (рис. 6).

Класичний парамагнітний стан речовини є результатом двох протилежних факторів: прикладеного магнітного поля, яке орієнтує магнітні моменти у напрямі поля, та теплових коливань, які руйнують таку орієнтацію. У цьому випадку значення магнітної сприйнятливості не залежать від напруженості магнітного поля при довільних температурах, а залежності $\chi(H)$ повинні бути паралельними. Той факт, що в $Zr_{1-x}Ho_xNiSn$, $x = 0,1$, залежності $\chi(H)$ не розташовані паралельно (рис. 6) вказує на «замороженість» магнітних моментів Ho у матриці n - $ZrNiSn$, що є властивим спіновим стеклом

(spin glass). З даного експериментального факту напрошується висновок, що атоми Ho хаотично розташовані у кристалічній структурі інтерметалічного напівпровідника в позиціях атомів Zr. Даний висновок є додатковим свідченням локальної аморфізації кристалічної структури сильнолегованого напівпровідника n - $ZrNiSn$.

Висновки

Таким чином, результати електрокінетичних та магнітних досліджень легування n - $ZrNiSn$ атомами рідкісноземельних металів, зокрема, R = Y, Dy, Ho, Er узгоджуються із результатами структурних досліджень, розрахунку розподілу електронної густини та зонної структури напівпровідника. Легування n - $ZrNiSn$ домішкою R дозволяє прогнозувати та отримувати термоелектричні та термометричні матеріали із заданими властивостями.

Робота виконана в рамках грантів Національної академії наук України (№ 0106U000594) та Міністерства освіти і науки України (№ 0109U002069, № 0109U001151).

Ромака В.А. – доктор технічних наук, професор;

Гладішевський Р.С. – доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри неорганічної хімії;

Фрушарт Д. – доктор фізики, професор;

Гізноукс Д. – доктор фізики, професор;

Ромака В.В. – аспірант;

Горинь А.М. – кандидат хімічних наук, науковий співробітник;

Кужель Б.С. – кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник.

- [1] В.В. Ромака, Р.С. Гладішевський, Л.П. Ромака, Е.К. Нілі, Р.В. Крайовський³, Ю.К. Гореленко. Особливості інтерметалічного напівпровідника n - $ZrNiSn$. I. Критерій розчинності атомів рідкісноземельних металів в n - $ZrNiSn$ // *Фіз. і хім. тв. тіла.*, **10**(2), сс. 360-366 (2009).
- [2] Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос. Электронные свойства легированных полупроводников. Наука, М., 416 с. (1979).
- [3] Б.И.Шкловский, А.Л. Эфрос. Переход от металлической проводимости к активационной в компенсированных полупроводниках // *ЖЭТФ*, **61**(2), сс. 816-825 (1971).
- [4] Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос. Полностью компенсированный кристаллический полупроводник как модель аморфного полупроводника // *ЖЭТФ*, **62**(3), сс. 1156-1165 (1972).
- [5] В.А. Ромака, Д. Fruchart, В.В. Ромака, Е.К. Нілі, Ю.В. Стаднык, Ю.К. Гореленко, Л.Г. Аксельруд. Особенности структурных, электрокинетических и магнитных свойств сильно легированного полупроводника $ZrNiSn$. Акцепторная примесь Dy // *ФТП*, **43**(1), сс. 11-17 (2009).
- [6] Б.И. Шкловский. Прыжковая проводимость сильно легированных полупроводников // *ФТП*, **7**(1) сс. 112-118 (1973).
- [7] Н. Мотт, Э. Дэвис. *Электронные процессы в некристаллических веществах*. Мир, М. 368 с. (1982).

- [8] H. Overhof, W. Beyer. A model for the electronic transport in hydrogenated amorphous silicon // *Philosophical Magazine B*, 43(3), pp. 433-450 (1981).
- [9] В.А. Ромака, Ю.В. Стадник, В.В. Ромака, Д. Фрушарт, Ю.К. Гореленко, В.Ф. Чекурин, А.М. Горынь. Особенности проводимости сильно легированного акцепторной примесью In интерметаллического полупроводника $n\text{-ZrNiSn}$ // *ФТП*, 41(9), сс. 1059-1065 (2007).
- [10] C. Uher, J. Yang, S. Hu, D.T. Morelli, G.P. Meisner. Transport Properties of pure and doped MNiSn ($M = \text{Zr, Hf}$) // *Phys. Rev. B.*, 59(13), pp. 8615-8621 (1999).
- [11] Y. Kawaharada, K. Kurosaki, H. Muta, M. Uno, S. Yamanaka. Thermophysical properties of $\text{NiZrSn}_{1-x}\text{Sb}_x$ half-Heusler compounds // *Journ. Alloys and Comp.*, 381, pp. 9-11 (2004).

PACS:64.70KB

ISSN 1729-4428

Н.Ю. Філоненко, І.М. Спиридонова

Утворення твердих розчинів впровадження-заміщення в бормістичих сплавах

Дніпропетровський національний університет
49050, м. Дніпропетровськ, вул. Гагаріна, 72

В роботі досліджували вплив добавок бору на зміну параметра решітки фериту сплавів системи Fe-B-C, Fe-B, Fe-C. Значення довжини та енергії зв'язку розраховували за методикою системи радіусів неполярних іонів. Отримано результати, згідно яким позиція бора впровадження-заміщення в твердому розчині α -заліза сплаву системи Fe-B-C залежить від вмісту бора в сплаві.

Ключові слова: ферити, твердий розчин, α -залізо.

Стаття поступила до редакції 17.11.2008; прийнята до друку 15.06.2009.

Features of $n\text{-ZrNiSn}$ Intermetallic Semiconductor. II. Electrotransport and Magnetic Investigated

¹Ya. Pidstryhach Institute for Applied Problems of Mechanics and Mathematics, Nat. Acad. Sci. of Ukraine, 3b Naukova Str., Lviv 79060, Ukraine;

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

³Ivan Franko Lviv National University, 6, Kyryl and Mefodii Str., Lviv 79005, Ukraine;

⁴Laboratoire de Neel, CNRS, BP 166, 38042 Grenoble Cedex 9.

Electrotransport and magnetic characteristics of the $n\text{-ZrNiSn}$ intermetallic semiconductor, heavy doped with the rare earth metal ($R = \text{Y, Dy, Ho, Er}$) (from $N_A^R \approx 9,5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ($x = 0,005$) $\div 9,5 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ ($x = 0,5$)), were investigated in the $T = 1,5 \div 400 \text{ K}$, $H \leq 15 \text{ T}$. The got experimental results comport with the conclusions of calculations of crystal and electronic structures of the $n\text{-ZrNiSn}$ about donor-type nature of structural defects of the undoped semiconductor, and also about acceptor-type nature of defects in $\text{Zr}_{1-x}\text{R}_x\text{NiSn}$, formed the atoms of R. The of dependence between the impurity concentration, amplitude of and large-scale fluctuation, and also between and level of occupation the potential well of the low-scale fluctuation (i.e. fine structure) by the charge carriers was determined. The of data analysis was carried out within the framework of the heavy doped and compensated semiconductor of the of Shklovskiy-Efros of model.

Key words: semiconductor, acceptor impurity.

Відомо, що в бормістичих сплавах утворюються тверді розчини впровадження або заміщення в залежності від умов отримання сплаву.

Питання про те, якого типу розчин утворює бор із залізом, є спірним дотепер. Дослідники, що проводили визначення внутрішнього тертя сплавів на основі заліза, легованих бором [1,2,3] прийшли до висновку, що бор, аналогічно вуглецю, утворює із залізом твердий розчин впровадження. Проте, результати рентгеноструктурних досліджень [4] свідчать про зменшення параметрів решітки α - та γ -заліза, що суперечить приведеному вище висновку. Ряд авторів [5-9], походячи із зіставлення даних внутрішнього тертя, рентгеноструктурного аналізу, енергії активації дифузії, а також з того, що по відношенню розмірів атомів розчинника і розчиненої речовини бор займає нейтральне положення між елементами, прийшли до висновку, що бор може утворювати як розчин заміщення, так і розчин впровадження в аустеніті та фериті.

Тому представляє інтерес до якого типу твердих розчинів (впровадження, заміщення) відноситься бормістичий сплав. У зв'язку з цим досліджували вплив добавок бору на зміну параметра решітки фериту сплавів системи Fe-B-C, Fe-B, Fe-C. Досліджуваними сплавами служили зразки з вмістом бору 0,0001-0,1% (ваг.) і вуглецю 0,005%-0,25% (ваг.).

Рентгеноструктурний аналіз проводили на установці ДРОН-3 в Fe-випромінюванні при напрузі $U = 35 \text{ кВ}$ і анодному струмі $I = 14 \text{ мА}$, швидкості запису 4 град./хв. Для дослідження властивостей отриманих сплавів використовували дюриметричний аналіз. Довжину і енергію зв'язку параметра решіток для систем: Fe-B, Fe-C, Fe-B-C розраховували за

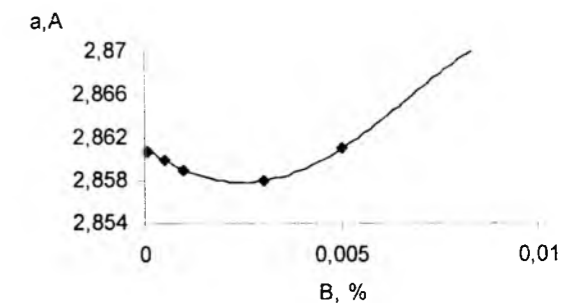


Рис. 1. Залежність зміни параметра решітки фериту від вмісту бора в сплаві.

методикою системи радіусів неполярних іонів [10,11].

На підставі результатів рентгеноструктурного аналізу отримали залежність зміни параметра грат фериту залежно від вмісту бора для систем Fe-B (рис. 1).

Як видно з рис. 1, при вмісті бора в сплаві 0,0003-0,003% (ваг.) параметр решітки фериту зменшується.

Результати дослідження залежності мікротвердості фериту від вмісту бора та вуглецю у бормістичому сплаві на основі заліза наведені на рис. 2.

Як видно з рис. 2, при малому вмісті бора (<0,003%) спостерігається зменшення мікротвердості. Із збільшенням вмісту бора в сплаві (>0,003%) мікротвердість фериту зростає.

Для знаходження d – середньої довжини зв'язку між атомами заліза і бора, були розраховані заряди атомів кожного реагенту, включаючи сферичну (Z_{min}) і направлену ($\Delta e/2$) компоненти, «направлену» зарядну густину – ρ . Для цього використовували

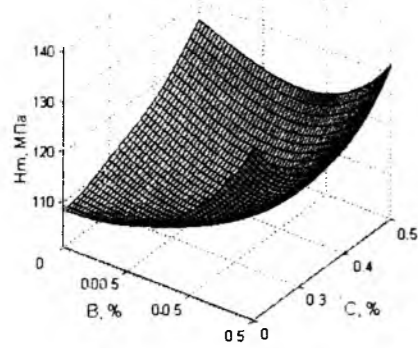


Рис. 2 Залежність мікротвердості фериту у бормістичному сплаві від вмісту вуглецю й бора.

сукупність рівнянь, що описують зміну радіусу неполярного іона (R_i^z) залежно від заряду (z) і атомного радіуса (R_i^0):

$$\lg R_{nB}^{zB} = \lg R_{nB}^0 + (z_{\min B} + \Delta e / 2) \lg \alpha_B \quad (1)$$

$$\lg R_{nA}^{zA} = \lg R_{nA}^0 - (z_{\min A} + \Delta e / 2) \lg \alpha_A \quad (2)$$

$$d = R_{nA}^{zA} + R_{nB}^{zB} \quad (3)$$

В результаті розрахунку отримали співвідношення для d-довжини зв'язку:

$$d = 0,332 - 1,603z_A - 1,613z_B \quad (4)$$

та для енергії зв'язку:

$$Q = 249,07 + 131,39z_A + 164,43z_B \quad (5)$$

Коефіцієнт кореляції дорівнював $r = 0,98$.

Значення довжини та енергії зв'язку, що

розраховано по отриманим залежностям (4, 5) наведені в табл. 1

Як видно з результатів розрахунку, наведених в табл.1, енергія зв'язку максимальна між атомами заліза і бора для твердих розчинів заміщення.

Результати розрахунку довжини та енергії зв'язку Fe-B у фериті залежно від вмісту вуглецю і бора в сплаві наведено в табл. 2.

Як видно з табл. 2, із збільшенням вмісту бора і вуглецю в α -розчині заліза довжина зв'язку зменшується.

На підставі результатів рентгеноструктурного аналізу та розрахункових даних довжини і енергії зв'язку можна визначити положення атомів бору в решітці фериту (рис. 3) при малій концентрації бора ($\leq 0,003$ % (ваг.)). Якщо атоми заліза зміщуються на величину $0,008 \text{ \AA}$ (рис. 3 а) в першій координаційній сфері, то атом бору займає позицію заміщення атома заліза. Крім того, якщо в ґратах α -заліза утворюється бівакансія, то можливе впровадження атома бора в октаедричну пору (рис. 3 с).

Відомо, що легуючі елементи, які входять в твердий розчин, зміщують метал, деформуючи його кристалічну решітку. У разі утворення розчину заміщення кристалічні решітки можуть стискатися або розширяться залежно від співвідношення розмірів атома елемента, що розчиняється та атома матриці.

Відношення атомного радіуса бора до атомного радіуса заліза складає приблизно 0,75, а розмір пор в решітці α - заліза значно менше і, тому, впровадження бору в такі пори при концентрації $\leq 0,0003$ % повинно викликати змінення кристалічної решітки, яке експериментально не спостерігається.

Табл. 1

Заряди елементів, довжина та енергія зв'язку Fe-Fe, Fe-C, Fe-B, B-C

Зв'язок	Заряди, e		Довжина зв'язку, \AA	Q кДж/моль	Q* кДж/моль
	z_A	z_B			
Fe-Fe	+0,0075	+0,0075	2,67	78,2	75,2 [7]
Fe-C	-1,398	+1,023	2,12	151,4	153,4 [8]
Fe-B (заміщ.)	-1,325	+0,693	2,37	163,2	-
FeB(впровад.)	-1,023	+0,380	2,03	148,3	-
B-C	+1,247	-1,984	1,56	89,0	-

Q* - енергія зв'язку за літературними даними.

Табл. 2

Довжина зв'язку Fe-B у фериті залежно від вмісту вуглецю і бора в сплаві

Вміст, % (ваг.)		Довжина зв'язку, \AA
C	B	
0,1	0,003	2,83
0,1	0,05	2,80
0,25	0,003	2,79
0,25	0,05	2,78
0,5	0,003	2,75
0,5	0,5	2,73

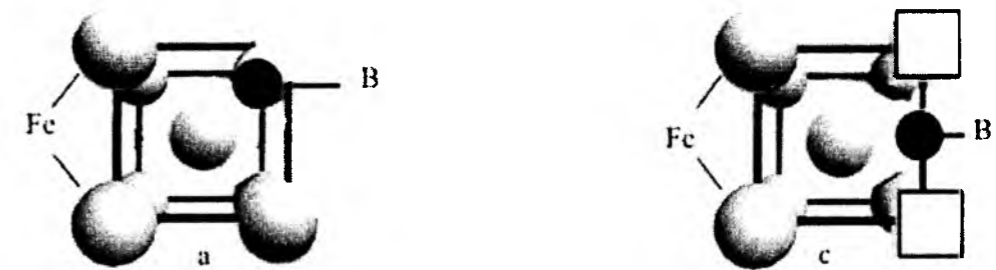


Рис. 3. Положення атомів бору у фериті відповідно до розрахункових даних.

При концентрації добавки бору 0,0003-0,003% (ваг.) атоми бору займають позицію заміщення в твердому α -розчині, внаслідок чого спостерігається зменшення параметра решітки (рис. 1). При кількості $\geq 0,003$ % (ваг.) бору, атоми розміщуються не тільки у вузлах решітки, але й впроваджуються в решітку заліза, досить сильно збільшуючи її параметр, що супроводжується зростом мікротвердості.

Таким чином, в залежності від вмісту бору в сплаві він займає позицію впровадження-заміщення з співвідношенням об'ємів впровадження та заміщення.

твердому розчині α -заліза сплаву системи Fe-B-C залежить від вмісту бору в сплаві.

- При вмісті бору в сплаві 0,0003-0,003% (ваг.) атоми бору займають позицію заміщення в твердому розчині α - заліза, внаслідок чого спостерігається зменшення параметра решітки та мікротвердості.
- При кількості бору $\geq 0,003$ % (ваг.) атоми розміщуються не тільки у вузлах решітки, але і впроваджуються в решітку фериту, що узгоджується з розрахунковими даними.

Висновки

- Позиція бору впровадження-заміщення в

Філоненко Н.Ю. – мол. науковий співробітник;
Спиридонова І.М. – докт. хім. наук, професор.

- [1] С.А. Головин, М.А. Кристал, А.Н. Слободов. Электронно-микроскопическое исследование выделения фаз из пересыщенного твердого раствора // *Металловедение и обработка металлов*, 3, сс. 53-54 (1970).
- [2] Ф.Н. Тавадзе. *Внутреннее трение в металлах и сплавах*. Наука, М. 350 с. (1966).
- [3] Р.М. Stocchi, В.А. Melandri, А. Tammba. Comments on the condition of boron in α -iron // *Nuovo Cim*, 51(1), pp. 342-348 (1967).
- [4] А.М. Нестеренко, А.Б. Сычко. Размерно-геометрические аспекты легирования стали бором и медью // *МИТОМ*, 5, сс. 61-63 (2004).
- [5] М.А. Кристал. *Механизм диффузии в железных сплавах*. М., Металлургия. 398 с.(1972).
- [6] Х. Дж. Гольдшмит. *Сплавы внедрения*. М., Мир, 1, 423 с. (1971).
- [7] R.M. Goldhoff, J.W. Spretnak. Boron segregation and temperature embrittlement of ferrites steel // *J. Metals*, 9(10), pp. 745-751 (1957).
- [8] I. Haiashil, T. Sugeon. Nature of boron in α -iron. Diffusion of boron in alloys // *Acta Met.*, 18, pp. 693-697 (1970).
- [9] Wendang Wang, Sanhong Zhany, Henlie He. Diffusion of boron in alloys // *Acta Met.*, 43, pp.1693-1699 (1995).
- [10] Э.В. Приходько. *Металлохимия многокомпонентных систем*. М., Металлургия. 320 с. (1995).
- [11] Н.А. Свидунович, В.П. Глыбин, Л.К. Свирко. *Взаимодействие компонентов в сплавах*. М., Металлургия. 156 с. (1998).

N.Yu. Filonenko, I.M. Spiridonova

Formation of Solid Solutions of Introduction-Substitution is in Boron Alloys

Dnipropetrovsk National University 72, Gagarin Str., 49050, Dnipropetrovsk

The boron addition effect on lattice parameter change of the ferrite for Fe-B-C, Fe-B, Fe-C systems are investigated in this work. The bond length and binding energy are calculated by procedure for radius of nonpolar ions system. According obtaining results the position of interstitial- substitutional for boron in solid solution of α -Fe alloy for Fe-B-C system depend on boron content in it.

УДК 535.3, 535.5

ISSN 1729-4428

Д.М. Фреїк, М.О. Шевчук, Л.В. Туровська, Л.Й. Межиловська
**Кристалохімічні моделі дефектної підсистеми
нестехіометричного самарій сульфїду**

Фізико-хімічний інститут,
кафедра фізики і хімії твердого тіла
Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, Україна, 76025, e-mail: freik@pu.if.ua

Вперше запропоновано кристалоквазіхімічні формули для опису дефектної підсистеми самарій сульфїду при надстехіометричному самарію та самолегуванні сіркою n-SmS:S. Показано, що наявність нейтральних вакансій Сульфуру та диспропорціонування зарядового стану Самарію у структурі SmS добре пояснюють експериментальні результати.

Ключові слова: кристалохімія, точкові дефекти, самарій сульфїд, процеси диспропорціонування.

Стаття постуила до редакції 15.01.2009; прийнята до друку 15.06.2009.

Вступ

В останній час увагу дослідників привертають сполуки на основі рідкісноземельних елементів (РЗЕ) у зв'язку із їхніми особливими властивостями, перспективою фундаментальних фізико-хімічних досліджень та технічних використань: мікроелектроніка, радіотехніка, термоелектричне перетворення енергії, отримання низьких температур [1].

Відмінною особливістю монохалькогенідів РЗЕ є те, що вони не підпорядковуються правилам хімічної валентності. Вимірювання магнітної сприйнятливості і співставлення постійних ґраток із сумою йонних радіусів свідчать про те, що атоми РЗЕ знаходяться в цих сполуках у вигляді йонів із формальними зарядами +2 та +3 [1]. Тому, виходячи із умови про переважання йонного характеру зв'язку у монохалькогенїдах РЗЕ, можна вважати, що атоми металу віддають валентні електрони на хімічний зв'язок. Питання, пов'язані із кристалохімічним механізмом формування дефектної підсистеми у монохалькогенїдах РЗЕ, у літературі не висвітлені. Нами зроблена спроба це реалізувати на прикладі нестехіометричного самарію сульфїду.

I. Фізико-хімічні властивості

Самарій сульфїд SmS відноситься до напівпровідникових матеріалів змінного складу із достатньо широкою областю гомогенності, повністю зміщеною в бік металу, 50÷54,3 ат. % Sm [1]. Останнє обумов-

лює існування матеріалу тільки n-типу провідності із можливою зміною концентрації електронів у значних межах $6 \cdot 10^{18} \div 4 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$. Він кристалізується у структурі типу NaCl, параметр ґратки якої із збільшенням вмісту самарію зростає від $a = 5,9694 \text{ \AA}$ для 50,50 ат. % Sm до $5,9718 \text{ \AA}$ для 54,3 ат. % Sm [1, 2].

У межах області гомогенності сполуки, крім лінійного зростання холлівської концентрації із збільшенням вмісту самарію (рис. 1 – крива 1), спостерігається монотонне зростання питомої електропровідності (рис. 1 – крива 2) та зменшення коефіцієнта термо-е.р.с. (рис. 1 – крива 3) [1, 3]. Встановлено, що на межі області гомогенності при наближенні до стехіометричного складу (50 ат. % Sm) має місце різка зміна характеру функціональної залежності кінетичних коефіцієнтів: зменшення концентрації електронів і питомої електропровідності та зростання коефіцієнта термо-е.р.с. [1].

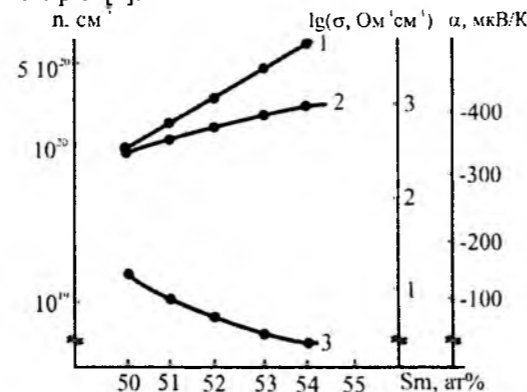


Рис. 1. Залежність концентрації носіїв струму (n – 1) питомої електропровідності (σ – 2) і термо-е.р.с. (α – 3) SmS від вмісту самарію.

**II. Кристалохімічні моделі
дефектної підсистеми**

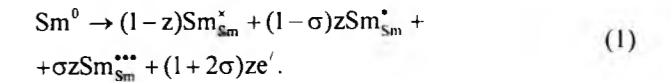
Зразу відзначимо, що питання відносно природи точкових дефектів кристалічної структури нестехіометричного SmS, їх зарядового стану залишаються на даний час дискусійними.

Співвідношення розрахованої і експериментальної густин свідчать про міжвузлове розміщення надлишкового Самарію Sm_i [1, 4]. При цьому є докази, що двовалентний стан Самарію Sm^{2+} у кристалічній структурі SmS вдається трансформувати у трьохвалентний ($Sm^{2+} \leftrightarrow Sm^{3+} + e^-$), тобто він має змішану валентність. Про це, зокрема, свідчать залежності магнітної сприйнятливості Sm від температури [1].

Нагадаємо, що у вільному стані атом Самарію характеризується незаповненим 4f-рівнем і повністю заповненими 5d- і 6s-електронними станами Sm ($4f^6 5d^1 6s^2$). Враховуючи відносну енергетичну близькість 4f- і 5d-орбіталей та незначну енергію їх йонізації (~0,18 eV), ряд авторів [5] схиляються до думки про можливий перехід 4f-електронів у зону провідності кристалу та їх основну участь у транспортних явищах.

Враховуючи вище відзначене, а також необхідність погодження із експериментом, ми пропонуємо наступні кристалохімічні моделі точкових дефектів у кристалах SmS при надлишку самарію (моделі А). За умови надлишку самарію у межах області гомогенності деяка його частка (1-z) у розрахунку на один моль заміщає катіонні позиції у двозарядному стані Sm^{2+} ($4f^6 5d^1 6s^2$), які у кристалічній ґратці є електрично нейтральними Sm_{Sm}^x . Інша z частка самарію є електрично активною у трьохкратно йонізованому стані Sm^{3+} ($4f^6 5d^1 6s^2$). При цьому одні із них (1-σ)z займають також катіонні місця і є однократно йонізованими донорами Sm_{Sm}^+ . Решта σz частка – трьохзарядні йони Sm_i^{+++} – знаходяться в міжвузлях у тетраедричному оточенні йонів Сульфуру. Це є досить

ймовірним, так як йонний радіус Sm^{3+} (1,47 Å) є меншим за йонний радіус Sm^{2+} (1,65 Å) та атомний радіус Самарію (1,80 Å) [6]. Таким чином, Самарій у кристалічній ґратці SmS може розміщуватися у трьох наступних позиціях:



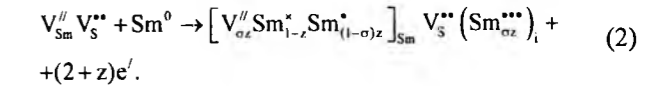
При цьому будемо вважати, що вакансії у підґратці халькогену V_S можуть бути йонізованими V_S^{2+} (модель АI) або електрично нейтральними $V_S^{\cdot\cdot}$ (модель АII) по відношенню до кристалічної ґратки SmS.

Самолегування сіркою n-SmS:S (моделі В) здійснюється через заміщення Сульфуром аніонних вузлів. При цьому також можливі два механізми: за наявності йонізованих вакансій Сульфуру V_S^{2+} (модель ВI) чи нейтральних $V_S^{\cdot\cdot}$ (модель ВII).

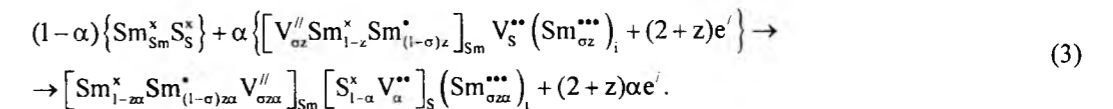
III. Кристалоквазіхімічні формули

В основі кристалоквазіхімічного аналізу, згідно [7], лежить суперпозиція відповідного легуючого кластера і кристалохімічної формули сполуки. Кристалохімічний кластер формуються на основі антиструктури, яка для SmS має вигляд $V_{Sm}'' V_S^{\cdot\cdot}$.

Враховуючи запропоновані моделі дефектної підсистеми нестехіометричного самарій сульфїду, запишемо для них кристалоквазіхімічні формули. Кристалоквазіхімічний кластер n-SmS (надлишок самарію у границях області гомогенності) буде представлений як:



Тоді для моделі АI (заряджені вакансії халькогену V_S^{2+}) кристалоквазіхімічна формула буде наступною:



Тут $0 \leq \alpha \leq 0,04$ – відхилення від стехіометричного складу в основній матриці.

Рівняння електронейтральності для випадку (3)

матиме вигляд:

$$n + q_{V_{Sm}''} [V_{Sm}'] = p + q_{V_S^{\cdot\cdot}} [V_S^{\cdot\cdot}] + q_{Sm_{Sm}^x} [Sm_{Sm}^x] + q_{Sm_i^{+++}} [Sm_i^{+++}], \quad (4)$$

де $p = 0$, $n = A\alpha(2+z)$, $[V_{Sm}'] = A\sigma z\alpha$, $[V_S^{\cdot\cdot}] = A\alpha$, $Sm_{Sm}^x = A(1-\sigma)z\alpha$, $Sm_i^{+++} = A\sigma z\alpha$, $q_{Sm_{Sm}^x} = 1$,

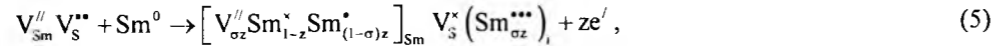
$q_{V_{Sm}''} = q_{V_S^{\cdot\cdot}} = 2$, $q_{Sm_i^{+++}} = 3$.

Тоді холлівська концентрація $n_H = |n - p|$, згідно

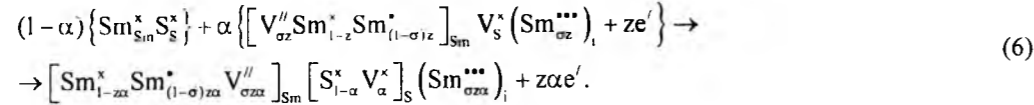
(4), буде: $n_H = A\alpha(2+z)$.

Для моделі АІІ (нейтральні вакансії халькогену)

V_S^{\bullet} кристалоквазіхімічний кластер запишеться наступним чином:



а кристалоквазіхімічна формула:



Рівняння повної електронейтральності, згідно (6), буде:

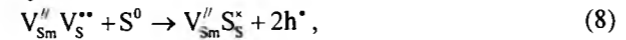
$$n + q_{V_S''} [V_{Sm}''] = p + q_{Sm_i^{\bullet}} [Sm_i^{\bullet}] + q_{Sm_i^{***}} [Sm_i^{***}], \quad (7)$$

де $p=0$, $n = A\alpha z$, $[V_{Sm}''] = A\sigma z\alpha$, $Sm_{Sm}^{\bullet} = A(1-\sigma)z\alpha$, $Sm_i^{***} = A\sigma z\alpha$, $q_{Sm_i^{\bullet}} = 1$, $q_{V_S''} = 2$, $q_{Sm_i^{***}} = 3$.

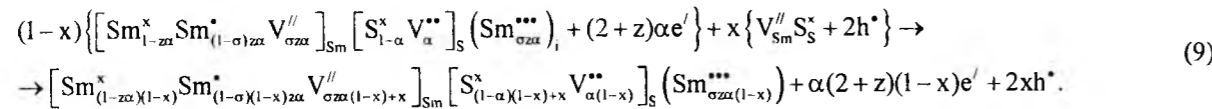
Тоді холлівська концентрація чисельно рівна $n_H = A\alpha z$.

Розглянемо більш детально механізми самолегу-

вання сіркою самарій сульфідом n-типу. Для моделі ВІ кристалоквазіхімічний кластер запишеться як:



а кристалоквазіхімічна формула:



Тут $0 \leq x \leq 0,04$ – величина легуючої домішки (S).

На основі кристалоквазіхімічної формули (9) можна розрахувати концентрацію точкових дефектів у катіонній та аніонній підгратках і вільних носіїв за-

ряду (n, p), а також холлівську концентрацію.

Так, для самолегування сіркою рівняння електронейтральності, згідно (9), буде:

$$n + q_{V_S''} [V_{Sm}''] = p + q_{V_S^{**}} [V_S^{**}] + q_{Sm_i^{\bullet}} [Sm_i^{\bullet}] + q_{Sm_i^{***}} [Sm_i^{***}], \quad (10)$$

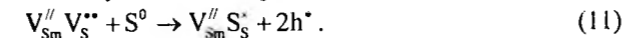
де, $n = A\alpha(2+z)(1-x)$, $p = 2Ax$, $[V_{Sm}''] = A(\sigma z\alpha(1-x) + x)$, $[V_S^{**}] = A\alpha(1-x)$, $Sm_{Sm}^{\bullet} = A(1-\sigma)(1-x)z\alpha$, $Sm_i^{***} = A\sigma z\alpha(1-x)$, $q_{Sm_i^{\bullet}} = 1$, $q_{V_S''} = q_{V_S^{**}} = 2$, $q_{Sm_i^{***}} = 3$.

Холлівська концентрація чисельно рівна:

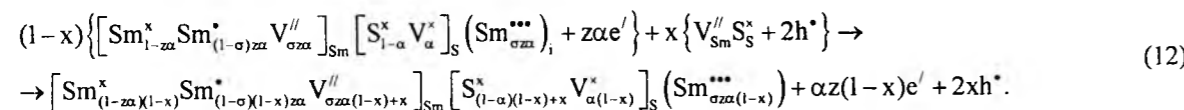
$$n_H = A[\alpha(2+z)(1-x) - 2x].$$

У випадку моделі ВІІ процеси самолегування n-SmS:S можна представити наступним чином.

Легуючий кластер:



Кристалоквазіхімічна формула:



Аналогічно рівняння електронейтральності для випадку (12):

$$n + q_{V_S''} [V_{Sm}''] = p + q_{Sm_i^{\bullet}} [Sm_i^{\bullet}] + q_{Sm_i^{***}} [Sm_i^{***}], \quad (13)$$

де $n = A\alpha z(1-x)$, $p = 2Ax$, $[V_{Sm}''] = A(\sigma z\alpha(1-x) + x)$, $Sm_{Sm}^{\bullet} = A(1-\sigma)(1-x)z\alpha$, $Sm_i^{***} = A\sigma z\alpha(1-x)$,

$$q_{Sm_{Sm}^{\bullet}} = 1, q_{V_{Sm}''} = 2, q_{Sm_i^{***}} = 3.$$

Холлівська концентрація рівна $n_H = A[\alpha z(1-x) - 2x]$.

IV. Результати та їх обговорення

Деякі з результатів розрахунку концентрації точкових дефектів (N), вільних носіїв (n, p) та холлівської концентрації (n_H) для різних моделей дефектів нестехіометричного самарій сульфідом приведено на рис. 2–7.

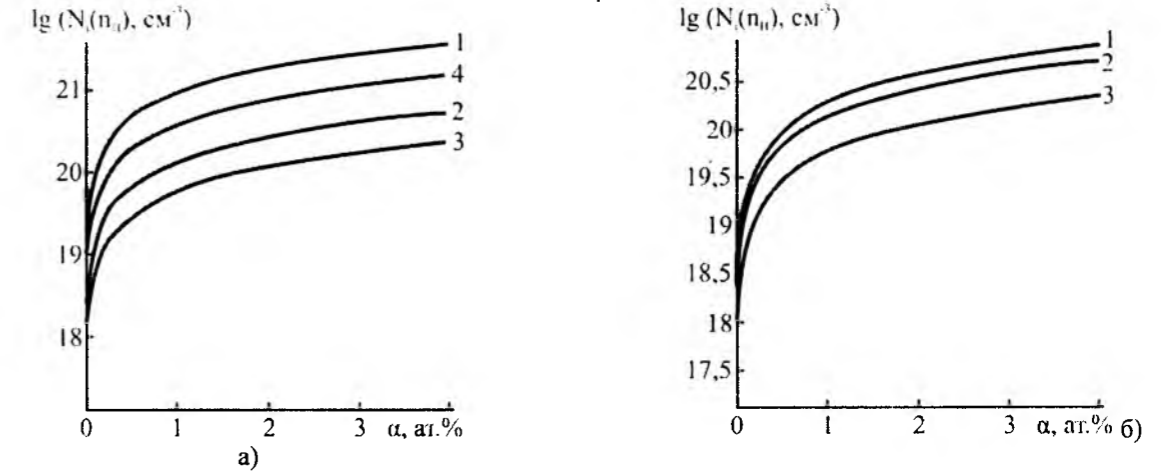


Рис. 2. Залежності холлівської концентрації ($n_H - 1$) та концентрації точкових дефектів ($[Sm_{Sm}^{\bullet}] - 2$, $[V_{Sm}'']$, $[Sm_i^{***}] - 3$, $[V_S^{**}] - 4$) для SmS від вмісту надстехіометричного Sm для моделей АІ – а і АІІ – б. $z = 0,5$; $\sigma = 0,3$.

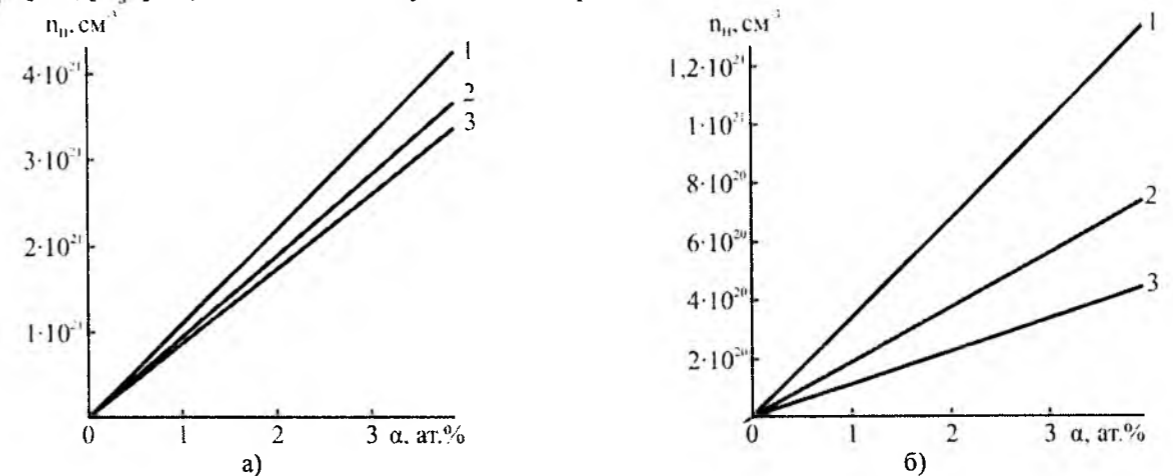


Рис. 3. Залежність холлівської концентрації (n_H) SmS від величини надстехіометричного Sm для різних значень диспропорціонування зарядового стану z: 1 – 0,9; 2 – 0,5; 3 – 0,3. а – модель АІ; б – модель АІІ.

З рис. 2 видно, що за умови реалізації як моделі АІ, так і моделі АІІ має місце зростання концентрації як основних точкових дефектів: йонізованих атомів Самарію Sm_{Sm}^{\bullet} , Sm_i^{***} та вакансій у катіонній V_{Sm}'' і аніонній V_S^{**} підгратках (рис. 2 – криві 2, 3, 4), так і холлівської концентрації n_H (рис. 2 – крива 1) із збільшенням надстехіометричного самарію.

Зауважимо, що збільшення величини йонізованих атомів Sm^{3+} (z) у кристалічній структурі SmS веде, що є природно, до зростання концентрації електронів (рис. 3). Особливим при цьому є те, що для випадку реалізації дефектної підсистеми із нейтральними вакансіями Сульфур V_S^{\bullet} (модель АІІ) величина холлівської концентрації n_H на порядок менша (рис. 2, б), ніж при наявності позитивно заряджених

вакансій V_S^{**} (рис. 2, а), які є донорами. Це також зображено і на просторових діаграмах для холлівської концентрації (рис. 3).

Що стосується механізмів самолегування електронного самарій сульфідом сіркою n-SmS:S, то при його реалізації за рахунок зростання концентрації двозарядних акцепторних центрів, пов'язаних із утворенням вакансій Самарію V_{Sm}'' (рис. 5 – крива 1) має місце початкове зменшення концентрації електронів, конверсія типу провідності із n- на p-тип та зростання концентрації дірок (рис. 5 – крива 2) при збільшенні концентрації сірки. При цьому збільшення початкового відхилення від стехіометрії в бік самарію у базовій матриці сполуки n-SmS веде до зменшення кривої термодинамічного n-p-переходу в область більших значень концентрації сірки (рис. 6, 7).

Проведені розрахунки залежностей холлівської концентрації носіїв струму від величини відхилення від стехіометричного складу та диспропорціонування зарядового стану Самарію (рис. 2–7) у SmS добре співпадають із результатами експерименту (рис. 1) за

умови утворення нейтральних вакансій Сульфуру V_S^* (модель АІ) та наявності деякої частки ($z \approx 0,3$) трьохкратного йонізованих атомів Самарію Sm^{3+} .

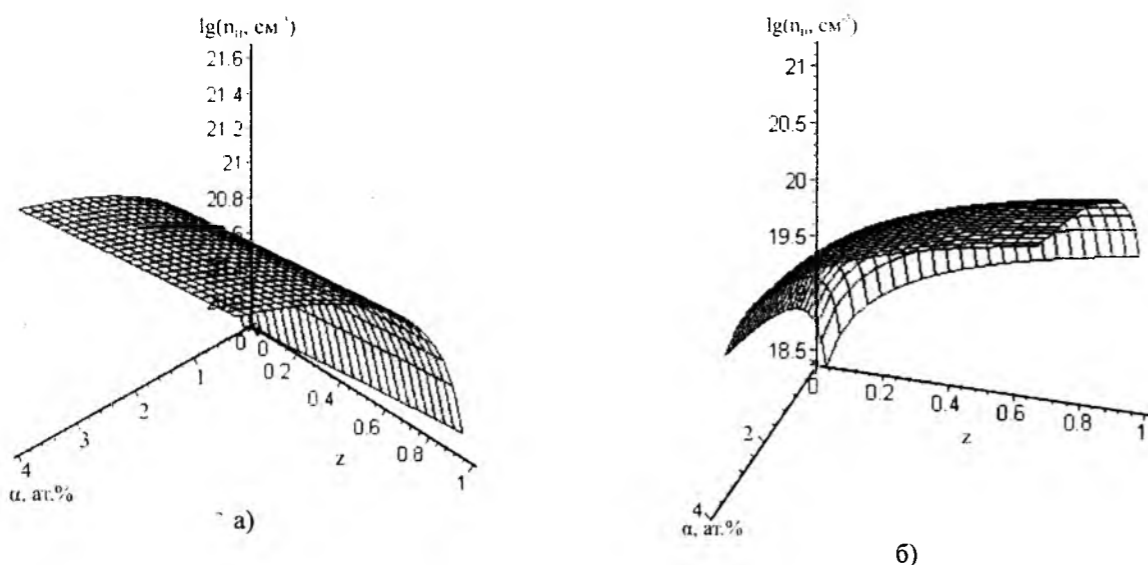


Рис. 4. Просторові діаграми залежності холлівської концентрації (n_H) SmS від величини початкового відхилення від стехіометрії на бік Sm (α) та величини диспропорціонування зарядового стану Самарію (z): а – модель АІ; б – модель АІІ.

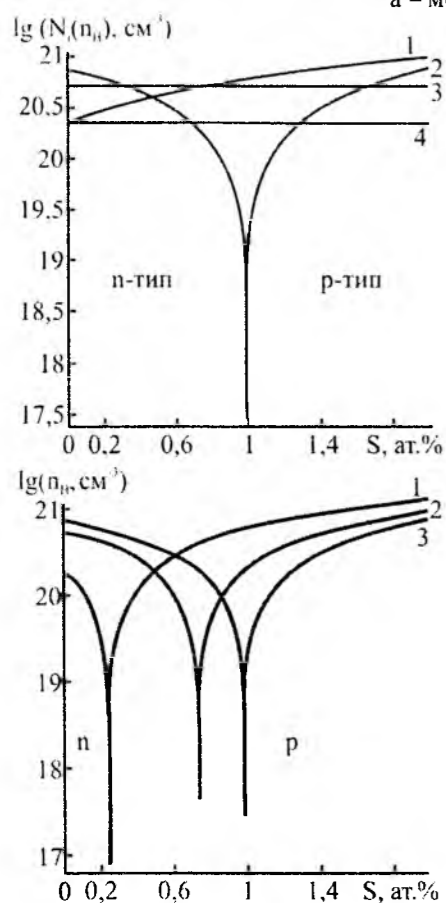


Рис. 6. Залежність холлівської концентрації носіїв (n_H) від вмісту S для різних значень величини початкового відхилення від стехіометрії на бік Sm (α) (1 – 1 ат.%; 2 – 3 ат.%; 3 – 4 ат.%). $z = 0,5$; $\sigma = 0,3$. Механізм ВІІ.

Рис. 5. Залежність концентрації точкових дефектів N ($[V_{Sm}^{II}]$ – 1, $[Sm_{Sm}^*]$ – 2, $[Sm_{Sm}^{3+}]$ – 4) та холлівської концентрації (n_H – 2) n-SmS:S від вмісту легуючої домішки (S): $z = 0,5$; $\sigma = 0,3$. Механізм ВІІ.

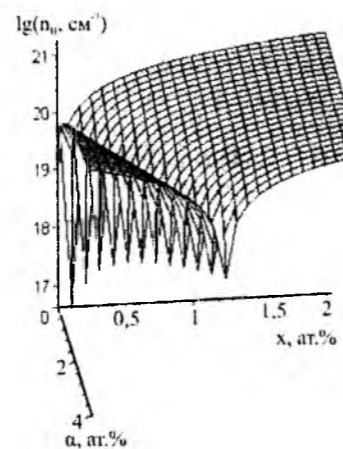


Рис. 7. Просторова діаграма залежності холлівської концентрації носіїв (n_H) від величини початкового відхилення від стехіометрії на бік Sm (α) та вмісту S (x). Механізм ВІІ.

Висновки

1. Проаналізовано залежності фізико-хімічних властивостей самарій сульфідів в межах області гомогенності.
2. Вперше запропоновано кристалоквазіхімічні моделі дефектної підсистеми і кристалохімічної формули для нестехіометричного SmS.
3. Представлено розрахунки залежностей концентрації точкових дефектів та холлівської концентрації носіїв для SmS від вмісту надстехіометричних Sm та величини диспропорціонування зарядового стану Самарію.
4. Проведено кристалохімічний аналіз процесів самолегуння SmS сіркою.
5. Показано, що експериментальні результати погоджуються із розрахунком за умови утворення нейтральних вакансій Сульфуру (V_S^*) та трьохзарядних йонів Самарію (Sm^{3+}) у структурі SmS при надлишку Sm.

[1] А.В. Голубков, Е.В. Гончарова, В.П. Жузе, Г.М. Логинов, В.М. Сергеева, И.А. Смирнов. *Физические свойства халькогенидов редкоземельных элементов*. Наука, Л. 304 с. (1973).

[2] В.М. Сергеева, Е.В. Гончарова, Н.Ф. Карпенко, М.А. Дёмина, И.А. Смирнов, А.Н. Андрушин, Ю.К. Мисурев. Исследование области гомогенности SmS // *Неорганические материалы*, 10 (8), сс. 2114–2117 (1972).

[3] V.P. Zhuze, E.V. Gonharova, N.F. Kartenko, T.I. Komarova, L.S. Parfenieva, V.M. Sergeeva, I.A. Smirnov // *Phys.stat.sol.* (1973).

[4] В.П. Жузе, О.А. Галинова, В.М. Сергеева, Н.М. Рудник // *Физика твердого тела*, 13 (5), сс. 811–815 (1971).

[5] С.М. Блохин, Э.Е. Вайнштейн // *Физика твердого тела*, 7 (2), сс. 558–561 (1965).

[6] С.А. Семилетов. Тетраэдрические и октаэдрические ковалентные радиусы // *Кристаллография*, 21 (4), сс. 752–758 (1976).

[7] С.С. Лисняк. Кристаллоквазіхимическая модель исследований в химии твердого тела // *Неорганические материалы*, 32 (2), сс. 1913–1917 (1992).

D.M. Freik, M.O. Shevchuk, L.V. Turovska, L.Yo. Mezhylovskia

Crystal-Chemical Models of Nonstoichiometric Samarium Sulfide Defective Subsystem

Physicochemical Institute
Department of Physics and Chemistry of Solid State
at the Vasyl Stefanyk PreCarpathian National University
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine, e-mail: freik@pu.if.ua

Crystal-quasichemical formulas for description of samarium sulfide defective subsystem with superstoichiometrical Samarium and self-alloying by sulphur of n-SmS:S are first offered. It is demonstrated that presence of neutral vacancies of Sulfur and disproportionation of the charge state of Samarium in the structure of SmS is well explained by experiments.

УДК 621.785.5:669.781.8(088.8)

ISSN 1729-4428

І.М. Спірідонова, О.В. Сасвич, В.П. Федаш, В.І. Мостовий

Вплив методів і режимів насичення на типи та кількість дефектів боридного шару

Дніпропетровський національний університет

Досліджена залежність появи тріщин від часу боридування - при збільшенні часу процесу спостерігається збільшення і поглиблення тріщин (при постійній густині струму). Зміна температурного режиму має вирішальне значення на кількість активних центрів та швидкість дифузії і масопереносу. Поєднання електролізного боридування з подальшим відпалом дозволяє одержувати якнайменше дефектні і досконалі боридні шари. Дослідження виникнення дефектів свідчать про можливість їх подальшого зникнення унаслідок процесів масопереносу. З цієї точки зору виникає підрозділ дефектів на групи: дефекти, які при певних режимах або подальших обробках заліковуються і дефекти, усунути які неможливо.

Стаття поступила до редакції 07.12.2008; прийнята до друку 15.06.2009.

Боридування металевої поверхні підвищує термін служби деталей, що працюють в умовах сухого і в'язкого тертя [1,2]. Проте, працездатність поверхневого шару значною мірою залежить від ступеня досконалості (якості) боридного покриття. Маючи високу твердість, він також відомий своєю крихкістю [3]. Крихкість боридного шару пов'язана з його низькими пластичними характеристиками, а також з дефектами, що виникають як в самому процесі боридування так і при подальшій обробці деталей.

У зв'язку з цим в роботі вивчалось утворення дефектів в боридних шарах, одержаних різними методами боридування: порошкового, рідинного, електролізного, циклічного і імпульсного.

Боридуванню піддавали сталь 45 на зразках розміром 10x10x30 мм. Насичення бором поверхні проводили за стандартними схемами різними методами за режимами, що провокували утворення дефектів. Порошкове боридування проводили при температурі 950 °С протягом 3 годин; рідинне боридування - при температурі 950 °С протягом 3 годин; електролізне - при температурі 950 °С протягом 1 години при густині струму 25 А/дм²; циклічне - при температурі 900 °С протягом 2 годин насичення (5 хв електроліз-20 хв вимкнений струм, 10 хв електроліз-25 хв струм вимкнений); імпульсне - при температурі 950-1000 °С протягом 3 годин.

Методом металографії на покриттях виявляли слідувачі особливості і види дефектів: наявність включень нестехіометричних боридів FeхВу, дифузійні пори, ділянки перлиту, продольні і поперечні тріщини, а також включення графіту. Встановлено, що їх утворення залежить як від методу

боридування, так і від часу і температури за тим, чи іншим способом.

Наявність дефектів різних видів в дифузійній зоні схематично представлені на рис. 1.

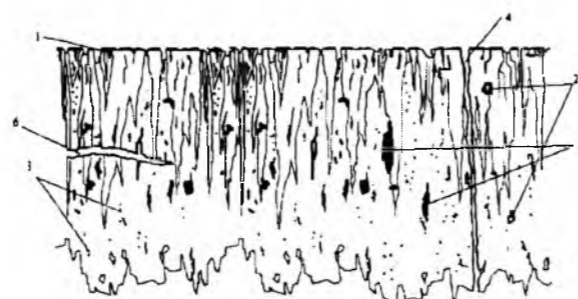


Рис. 1. Дефекти дифузійної зони: 1-включення нестехіометричних боридів FeхВу, 2- дифузійні пори, 3-ділянки перлиту, 4- продольна тріщина, 5-включення графіту, 6-поперечна тріщина.

На рис.2-3 приведені дефекти боридних шарів, які утворились при боридуванні електролізним способом. Наявність нестехіометричних вищих боридів в поверхневій зоні боридного шару представлена на рис. 2-а; наявність пор і графітних включень - на рис 2-б.

Тріщини, що розташовані паралельно поверхні представлені на рис. 3-а; а тріщини, що розташовані уздовж дифузійного шляху, тобто перпендикулярно поверхні - на рис. 3-б.

Дефекти, отримані при різних способах насичення представлені в таблиці 1.

Аналіз результатів показує, що нестехіометричні бориди заліза утворюються тільки при електролізному боридуванні. Це можна пояснити



а



б

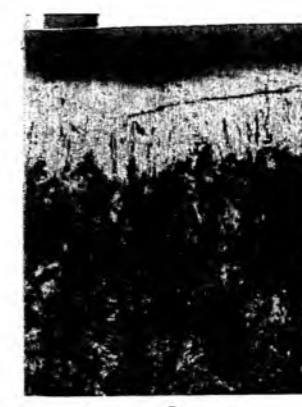
Рис. 2. Дефекти боридного шару (сталь 45, t =2 год, T =900°С): а - наявність нестехіометричних боридів FeхВу (збільшення x 200), б - включення графіту, пори боридного шару (збільшення x 400).

тим, що приповерхнева концентрація атомів бору при електролізі поступово підвищувалася. За рахунок цього дифузія атомарного бору в поверхневі шари металу при високих температурах зростає, і як наслідок - спостерігається утворення нестехіометричних боридів заліза. Їх утворення при електролізному боридуванні, залежить від часу і температури проведення процесу. При тривалому процесі боридування і високій поверхневій концентрації бору спостерігається розвиток високодефектного шару нестехіометричних боридів FeхВу, що і підтверджується результатами досліджень, наведених в таблиці 2.

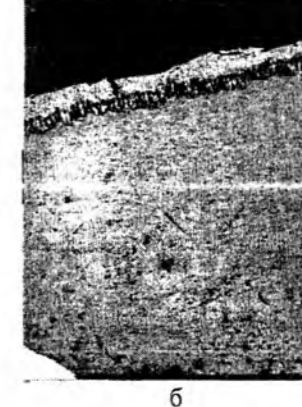
Так включення FeхВу в боридному шарі з'являються при електролізному боридуванні тільки після 2 годин, а у разі циклічного електролізного боридування - після 3-х годинного насичення. Таку відмінність в часі можна пояснити тим, що в процесі циклічного боридування, (періодичне включення і вимкнення струму), при вимкненому струмі відбувається розчинення фаз в приповерхневих шарах металу (зокрема включення FeхВу) за рахунок вирівнювання градієнта концентрації бору.

Утворення дефектів боридного шару також залежить і від температури, при якій проводиться процес (табл.3.).

При порошковому, електролізному і циклічному електролізному методах боридування в дифузійній зоні з'являються пори. Механізми їх формування



а



б

Рис. 3. Тріщини в боридному шарі (н/сталь, t = 2 год, T =900°С): а - продольна тріщина (збільшення x 200), б - поперечна тріщина (збільшення x 100).

залежать від способу насичення поверхні бором.

У випадках електролізного і циклічного електролізного боридування утворення пор пов'язане з інтенсивною дифузією бору і виникненням вакансій в сплаві. Навіть при звичайній термообробці в поверхневому шарі зразка можливе утворення мікропор і пор, які є результатом злиття вакансій в бівакансії, з подальшим утворенням комплексу (конгломерату) вакансій або об'ємної пори. Оскільки і електролізне і циклічне електролізне боридування проходять при високих температурах, то вже це провокує утворення великої кількості пор, тобто процес утворення пор закладений «генетично» і протікає паралельно з процесом насичення поверхні металу бором. В результаті такого насичення відбувається утворення нових з'єднань - бориду заліза, що і є причиною зміни кристалевої решітки сплаву. За рахунок подальшої дифузії атомів бору і заліза об'єм нової фази росте, і можливо сприяє закриттю пор.

Практично при всіх методах нанесення боридного шару за винятком циклічного спостерігається існування ділянок перлиту (таблиця 1). Проте дані приведені в таблиці 2 показують, що при невеликій товщині боридного шару, який утворюється протягом перших двох годин в процесі циклічної електролізної ХТО ділянки перлиту відсутні, тоді як при звичайному електролізному

Таблиця 1

Дефекти боридного шару залежно від способу насичення

Спосіб насичення	Температура, °С	Час насичення, год	Види дефектів					
			FeхВу	Пори	Ділянки перлиту	Включення графіту	Продовжні тріщини	Поперечні тріщини
Порошковий (на основі В4С)	950-1000	3	-	+	+	+	+	+
Рідинний (на основі В2О3)		3	-	-	+	-	-	-
Електролізний		3	+	+	+	+	+	+
Електролізний+відпал		3	-	-	-	-	+	-
Циклічне електролізне борювання		3	-	-	+	-	-	-
Імпульсне борювання		3	-	-	+	-	-	-

Таблиця 2

Утворення дефектів в процесі електролізної і циклічної електролізної хіміко-термічної обробки (ХТО) на сталі 45 залежно від часу насичення

№	Температура, °С	Час насичення, год	Види дефектів					
			FeхВу	Пори	Ділянки перлиту	Включення графіту	Продовжні тріщини	Поперечні тріщини
Електролізне борювання								
1	850-900	1	-	+	+	-	-	-
2		2	+	+	+	+	-	+
3		3	+	+	+	+	-	+
4		6	+	+	+	+	+	+
Циклічне борювання ($\tau=(5/20+10/2) \cdot n$, где n-кількість циклів)								
1	850-900	1	-	-	-	-	-	-
2		2	-	-	-	+	-	-
3		3	+	+	+	+	-	-
4		6	+	+	+	+	-	+

Таблиця 3

Утворення дефектів в процесі електролізної і циклічної електролізної ХТО на сталі 45 залежно від температури

№	Температура, °С	Час насичення, год	Види дефектів					
			FeхВу	Пори	Ділянки перлит-ные	Включення графіту	Продовжні тріщини	Поперечні тріщини
Електролізне борювання								
1	800-850	3	-	+	-	-	-	-
2	850-900	3	+	+	+	+	-	+
3	950-1000	3	+	+	+	+	+	+
Циклічне борювання ($\tau=(5/20+10/2) \cdot n$, где n-кількість циклів)								
4	800-850	3	+	+	+	-	-	-
5	850-900	3	+	+	+	+	-	-
6	950-1000	3	+	+	+	+	-	-

борюванні спостерігається їх поява навіть після першої години. Проте навіть при шестигодньому борюванні при температурі 900 °С ділянки перлиту існують (таблиця 2). Такий ефект можна пояснити відставанням спрямованості масопереносу в нормальному напрямі. На схемі (рис. 4) показана перевага дифузії бору у напрямі [001] зростання боридних голок.

Результати наведені в таблиці 1 також показують, що як продовжні, так і поперечні тріщини утворюються тільки при порошковому і електролізному борюванні. Саме в цих випадках боридний шар має найбільшу глибину, з неоднорідністю по його товщині та великою концентрацією дефектів різних видів. Різні коефіцієнти лінійного і температурного розширення

Вплив методів і режимів насичення на типи та кількість дефектів...

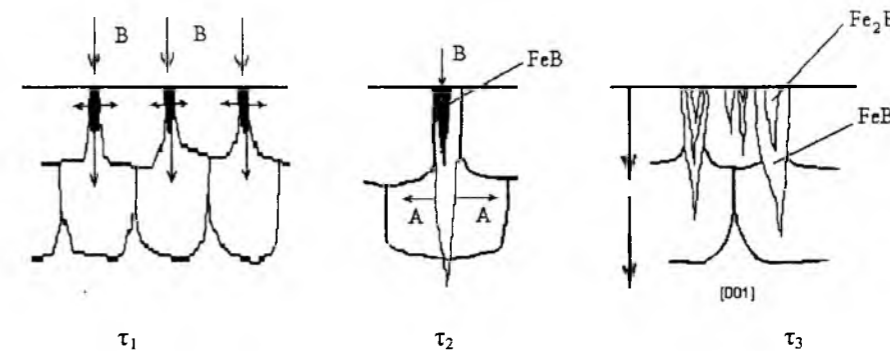


Рис. 4. Переважний напрямок зростання боридних голок ($\tau_1 < \tau_2 < \tau_3$ – послідовне зростання часу борювання).

при охолодженні зразків обумовлюють виникнення внутрішніх високих механічних напруг, які сприяють утворенню тріщин (рис 3 а-б). Причому у разі електролізного борювання поява продовжних тріщин спостерігається тільки при 6-годинному насиченні, тоді як поперечні тріщини утворюються вже після першої години процесу борювання. Це можна пояснити збільшеною кількістю дефектів перехідного шару (і природно різким збільшенням внутрішньої напруги), що супроводжує зростання голок бориду в кристалевій решітці сплаву-основи, які викликають розшарування.

Аналіз отриманих результатів показує переваги електролізного методу борювання, хоча при ньому з'являється необхідність оптимізації одного з факторів, який впливає на появу дефектів, а саме – густина струму. Зростання числа дефектів залежить від густини струму - збільшення густини струму забезпечує більшу кількість макродефектів.

Висновки

1. Встановлено, що кількість і тип дефектів боридного шару залежать від методу насичення поверхні та від режиму процесу.
2. Розподіл дефектів на макро- і мікро- дефекти умовно. Концентрація мікродефектів може змінюватися у досить широких межах (декілька порядків), а межі концентрації макродефектів значно менші та точніші.
3. Найдосконалішими є покриття отримані електролізним методом. При електролізному борюванні можлива оптимізація параметра, що впливає на кількість дефектів - густина струму.
4. Отримані види дефектів можна підрозділити на два типи: здібні до заліку і ті, що не заліковуються. Відповідно до цього всі методи нанесення боридного покриття діляться на ті, що заліковують і не заліковують дефекти.

[1] В.В. Пукас, И.В. Петкс, И.Е. Мурашов. *Прогрессивные технологические способы повышения долговечности деталей машин*. Техника, Киев. 80 с. (1975).
 [2] И.М. Любарский, Л.С. Палатник. *Металлофизика трения*. Металлургия, М. 176 с. (1976).
 [3] В.П. Глухов. *Оридные покрытия на железе и сталях*. Наук. Думка, Киев. 288 с. (1970).
 [4] И.М. Спиридонова. Структура и свойства железоборуглеродистых сплавов // *Вопросы формирования метастабильной структуры сплавов*. Днепропетровск: ДГУ. сс. 92-94 (1982).
 [5] И.М. Спиридонова, О.Д. Макаренко, О.Г. Лысейко, В.А. Рыбников. Исследование моноборида железа // *Вопросы формирования метастабильной структуры сплавов*. Днепропетровск: ДГУ. сс. 115-120 (1983).

I.M. Spiridonova, O.V. Saevich, V.P. Fedash, V.I. Mostovyi

Influence of Methods and Modes of Satiation is on Types and Amount of Defects of Borate Layer

Dnepropetrovsk national university

Dependence of appearance of cracks is investigational on time of borate - there is an increase and deepening of cracks at the increase of time of process (at the permanent closeness of current). The change of temperature condition has a decision value on the amount of active centers that speed of diffusion and mass transfer. Combination of electrolysis of borate with the subsequent annealing allows to get imperfect and perfect boride layers less all. Researches of origin of defects testify to possibility them subsequent disappearance as a result of processes of mass transfer. From this point of view there is subsection of defects on groups: defects which at the certain modes or subsequent treatments are healed defects, removing which is impossible.

УДК 661.863/868

ISSN 1729-4428

С.В. Габелков, Р.В. Тарасов, М.С. Полтавцев, М.О. Одейчук, Л.М. Литвиненко,
Ф.В. Белкин

Еволюція фазового складу при термічному розкладанні гідроксидів ітрію та європію

ІНЦ «Харківський фізико-технічний інститут»,
Академічна 1, Харків-108, 61108, Україна, e-mail: gabelkov@kipt.kharkov.ua

Нанокристалічний гідроксид ітрію $Y(OH)_3$ отримано з водяного розчину азотнокислого ітрію осадженням гідроксидом амонію. Термообробка в інтервалі температур 280-450 °С приводить до його термічного розкладання до аморфного оксигідроксиду $YO(OH)$, що є особливістю еволюції фаз при термічному розкладанні нанокристалічного гідроксиду ітрію. Подальше підвищення температури приводить до розкладання аморфного $YO(OH)$ і кристалізації наноструктурного кубічного оксиду ітрію з розміром областей когерентного розсіювання 15 ± 3 нм. У той час як термічне розкладання нанокристалічного гідроксиду європію, отриманого аналогічно, проходить без утворення аморфного оксигідроксиду за відомою схемою еволюції фаз: гідроксид \rightarrow оксигідроксид \rightarrow оксид європію з розміром областей когерентного розсіювання не більше 20 нм.

Ключові слова: аморфний оксигідроксид, гідроксид, ітрій, європій, осадження, термічне розкладання, фазовий склад.

Стаття поступила до редакції 22.09.2008; прийнята до друку 15.06.2009.

Вступ

Оксидна кераміка на основі стабілізованого оксиду цирконію знаходить широке застосування в різних галузях економіки для створення високоміцних, термостійких, тріщино-, корозійно- та радіаційностійких виробів. Ці властивості забезпечили її успішне застосування як термобар'єрних, буферних, конструкційних, оптичних матеріалів, паливних осередків, каталізаторів та основ для них і т.ін. [1-5].

Для ядерної енергетики ведуться дослідження зі створення на основі оксиду цирконію матриць для ізоляції радіоактивних відходів [6,7], матричного палива [8] і мішеней для трансмутації актиноідів [9]. При одержанні оксиду цирконію з необхідними службовими характеристиками застосовуються матеріали стабілізатори, що забезпечують стабільність тетрагональної або кубічної структури. Найкраще сполучення властивостей (мінімальний вміст стабілізатора, високі фізико-механічні властивості й фазова стабільність) має оксид цирконію, стабілізована оксидом ітрію. Застосування оксиду цирконію як матриці для ізоляції радіоактивних відходів, матричного палива або мішеней для трансмутації актиноідів ініціювало використання лантанодів як імітаторів трансуранових радіонуклідів для забезпечення

безпеки дослідницьких робіт. Для цих цілей застосовують церій, гадоліній і найчастіше європій.

Для зменшення енерговитрат при одержанні керамічних матеріалів з підвищеними властивостями використовують порошки, отримані спільним осадженням гідроксидів цирконію, ітрію, лантаноду та їх наступним термічним розкладанням. При цьому забезпечується гомогенний розподіл оксидів і можливість проведення низькотемпературного синтезу твердого розчину на основі оксиду цирконію. Температура та якісне проведення синтезу твердого розчину значною мірою визначаються еволюцією фаз при термічному розкладанні гідроксидів ітрію й лантаноду.

Метою роботи було дослідження еволюції фазового складу при термічному розкладанні гідроксидів ітрію та європію.

I. Методика експерименту

Гідроксид ітрію одержували осадженням з водяного розчину азотнокислого ітрію. Осадження проводили 25% розчином гідроксиду амонію NH_4OH (ГОСТ 3760-79). Азотнокислий ітрій одержували обробкою азотною кислотою оксиду ітрію (ІтО-2 ТУ 48-4-191-72). Сушіння осадку тривало протягом 25 - 30 годин при температурі 30 -

40 °С. Гідроксид європію одержували подібним чином, використовуючи як вихідний матеріал оксид європію (ЕвО-Л ТУ 48-199-81).

Термообробку осадків гідроксидів ітрію та європію проводили при температурах 100-650 °С впродовж 0,25-0,5 години.

Термічне розкладання гідроксидів ітрію та європію досліджували методом термогравітаційного / диференціального термічного аналізу (ТГ/ДТА) на дериватографі Q-1500 D в інтервалі температур 20-1000 °С при швидкості нагрівання 13 °С/хв. (маса зразка 0,63-1 г).

Фазовий склад осадку після термообробки визначали методом рентгенівського фазового аналізу (РФА) на дифрактометрі ДРОН-1,5 ($Cu K_{\alpha}$, Ni фільтр), а за шириною найбільш інтенсивної рентгенівської лінії на її напіввисоті (\square) розраховували середній розмір областей когерентного розсіювання (ОКР) [10].

II. Експериментальні результати

Результати диференціального термічного аналізу гідроксиду ітрію представлено на рис. 1. Виявлено

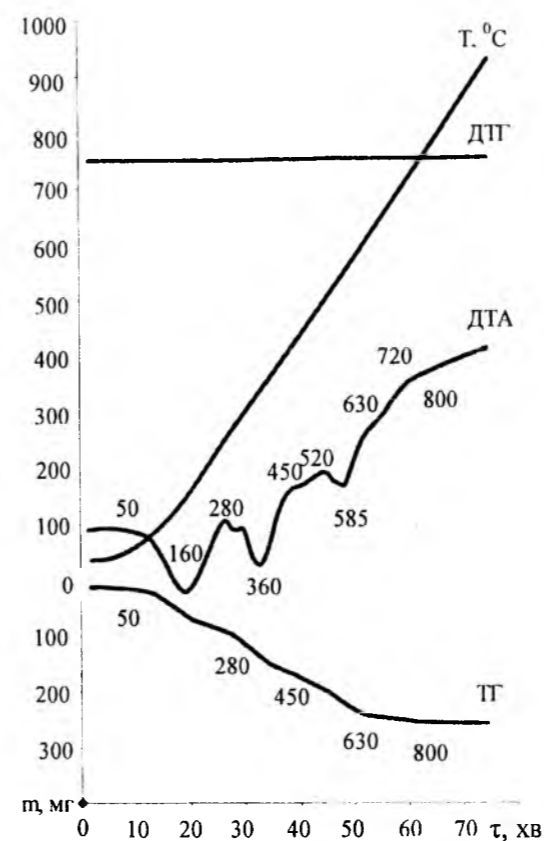


Рис. 1. Результати термогравітаційного / диференціального термічного аналізу гідроксиду ітрію.

присутність чотирьох екстремумів, яким на кривій ДТА відповідають ендо- та екзотермічні ефекти. Перший найсильніший ендотермічний ефект знаходиться в інтервалі температур 50-280 °С з

мінімумом при 160 °С, другий сильний – в інтервалі температур 280-450 °С з мінімумом при 360 °С, третій середній – в інтервалі температур 520-630 °С з мінімумом при 585 °С. Слабкий розмитий екзотермічний ефект знаходиться в інтервалі температур 630-800 °С з не чітким максимумом при 710-730 °С. Вище 800 °С ніяких ефектів не відзначається.

Кожному з ендотермічних ефектів кривої ДТА відповідає втрата маси на кривій ТГ: інтервалові температур 80-280 °С відповідає втрата маси 80 мг, інтервалові температур 280-450 °С – 75 мг, інтервалові температур 450-630 °С – 75 мг. Загальна втрата маси становить 240 мг. В інтервалі температур 630-800 °С втрата маси незначна – 10 мг.

Результати диференціального термічного аналізу гідроксиду європію представлено на рис. 2. Також як

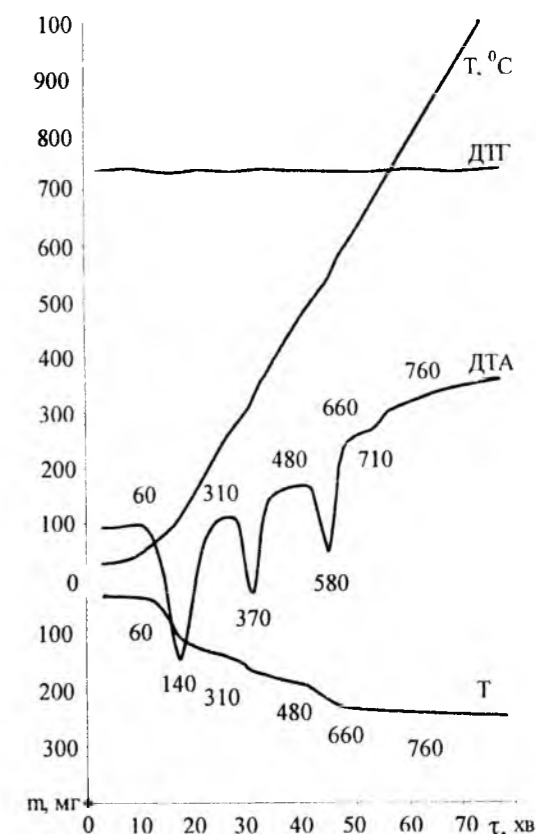


Рис. 2. Результати термогравітаційного / диференціального термічного аналізу гідроксиду європію.

і на рис. 1 виявлено присутність чотирьох ендо- та екзотермічних ефектів. Всі три ендоефекти в порівнянні з ендоефектами на рис. 1, є більш інтенсивними, причому перший найбільш інтенсивний, а другий та третій – практично рівної інтенсивності. Перший ендотермічний ефект знаходиться в інтервалі температур 60-310 °С з мінімумом при 140 °С, другий – в інтервалі температур 310-480 °С з мінімумом при 370 °С, третій – в інтервалі температур 480-660 °С з мінімумом при 580 °С. Слабкий розмитий

екзотермічний ефект знаходиться в інтервалі температур 660-850 °С з не чітким максимумом при 740-760 °С. Вище 850 °С ніяких ефектів не відзначається.

На кривій ТГ першому ендотермічному ефектові в інтервалі температур 60-310 °С кривої ДТА відповідає втрата маси 130 мг, другому ендоефектові в інтервалі температур 310-480 °С – 40 мг, третьому ендоефектові в інтервалі температур 480-710 °С – 55 мг. Загальна втрата маси становить 230 мг. В інтервалі температур 710-1000 °С втрата маси незначна – 5 мг.

Залежності маси гідроксиду ітрію від часу термообробки при постійних температурах 100, 300, 450 і 600 °С представлені на рис. 3 а. Зі зростанням

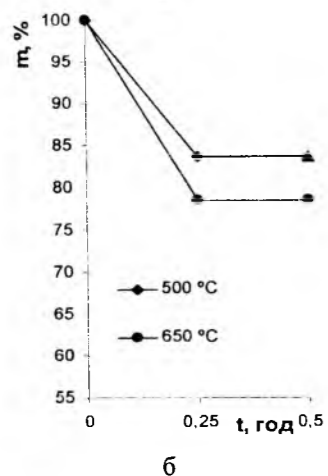
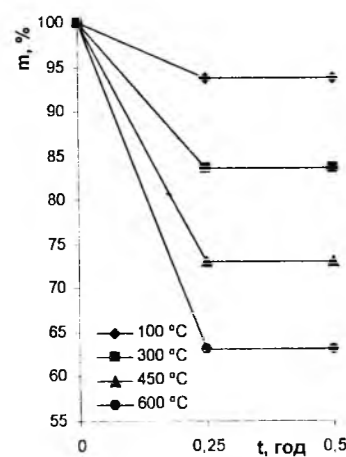


Рис. 3. Залежність маси гідроксидів ітрію (а) та Європію (б) від часу термообробки при температурах 100-650 °С.

часу маса зразка при всіх температурах термообробки зменшується й через 0,25 години стає постійною для кожної температури. При температурі 100 °С маса досягає постійної величини й становить 93,7 % мас. від вихідної (тут і далі % масові), для температури 300 °С – 83,7 %, для 450 °С – 73 %, а для 600 °С – 63 % відповідно.

Залежності маси гідроксиду Європію від часу термообробки при постійних температурах 500 і 600

°С представлені на рис. 3 б. Аналогічно гідроксиду ітрію маса зразка гідроксиду Європію із часом зменшується й через 0,25 години стає постійною для обох температур. При температурі 500 °С маса досягає постійної величини й становить 83,7 % мас. від вихідної, для температури 600 °С – 78,5 % відповідно.

Таким чином, дані рис. 3 демонструють подібність поведінки залежностей маси гідроксидів ітрію й Європію від часу термообробки при різних температурах. Маса досягає постійної величини за 0,25 години й далі не змінюється при всіх температурах термообробки.

Дослідження вихідного гідроксиду ітрію й продуктів його розкладання після термообробки при 100, 300, 450 і 600 °С впродовж 0,5 години проведено методом рентгенівського фазового аналізу. Дифрактограми вихідного й термообробленого при 100 °С гідроксиду ітрію практично збігаються. В інтервалах кутів 18,5-22° і 49-53° знаходяться сукупності декількох розширених рентгенівських ліній малої інтенсивності (рис. 4). В інтервалі кутів

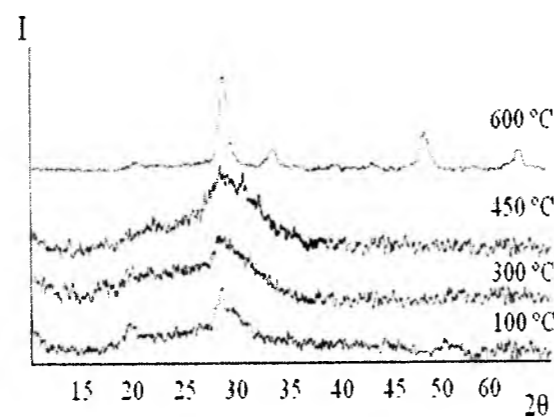


Рис. 4. Частини дифрактограм гідроксиду ітрію, який пройшов термообробку при 100 - 600 °С.

27-33° розташована сукупність рентгенівських ліній, серед яких виділяється лінія з кутом 2θ рівним 28,8° і з розширенням на напіввисоті 0,4°. Це вказує на те, що досліджуєми матеріал є кристалічним і нанорозмірним. Однак через накладення розширених рентгенівських ліній неможливо достовірно ідентифікувати його кристалічну структуру.

Дифрактограма гідроксиду, термообробленого при 300 °С, змінилася (рис. 4). В інтервалах кутів 18,5-22° і 49-53° розширені рентгенівські лінії малої інтенсивності не спостерігаються. Сукупність рентгенівських ліній, яка знаходиться в інтервалі кутів 27-33°, зберігає свою форму, але має меншу інтенсивність. Рентгенівська лінія з кутом 2θ рівним 28,8°, яка спостерігалася раніше серед цієї сукупності ліній, відсутня.

На дифрактограмі гідроксиду ітрію, термообробленого при 450 °С, в інтервалі кутів 24-35° спостерігається «гало» майже симетричної

форми. Його максимум відповідає куту 2θ, рівному 29°, а ширина на напіввисоті становить 5,5°. Рентгенівських ліній, які відповідають кристалічним фазам, не спостерігається.

На дифрактограмі гідроксиду ітрію, термообробленого при 600 °С, «гало» відсутнє та спостерігається вісім розширених рентгенівських ліній різної інтенсивності. Найбільш інтенсивна з них має ширину на напіввисоті рівну 0,85°. Ці рентгенівські лінії відповідають кубічному оксиду ітрію (JCPDS 43-1036).

Методом рентгенівського фазового аналізу проведені дослідження вихідного гідроксиду Європію й продуктів його розкладання після термообробки при 500 і 650 °С впродовж 0,5 години. Дифрактограму осадженого та висушеного гідроксиду Європію представлено на рис. 5. На

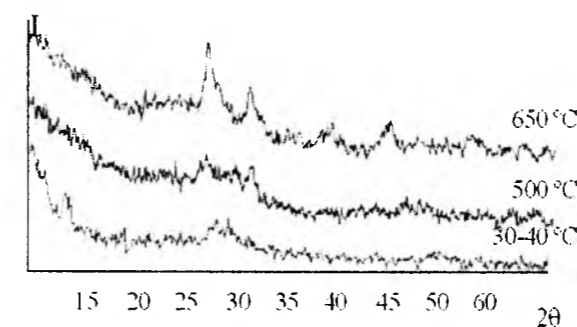


Рис. 5. Частини дифрактограм гідроксиду Європію, вихідного й термообробленого при 500 і 650 °С.

більшій частині дифрактограми відсутні будь-які рефлекси й тільки в інтервалі кутів 26,5-31° інтенсивність трохи перевищує фонову. Згідно даним (JCPDS 18-0504 [11]) у цьому інтервалі кутів знаходяться найбільш інтенсивні лінії гексагонального гідроксиду Європію $\text{Eu}(\text{OH})_3$. Очевидно, підвищення інтенсивності, яке спостерігалось, є накладенням двох розширених рентгенівських ліній малої інтенсивності.

Після термообробки при 500 °С на дифрактограмі гідроксиду Європію в інтервалі кутів 26-32,5° спостерігається група з 4-5 рентгенівських ліній малої інтенсивності, кожна з яких має розширення на напіввисоті не більше 0,8-1°. У цьому інтервалі кутів знаходяться найбільш інтенсивні лінії моноклінного оксигідроксиду Європію $\text{EuO}(\text{OH})$ (JCPDS 18-0510 [12]). На інших частинах дифрактограми ніяких рефлексів не спостерігається.

Дифрактограма гідроксиду Європію, термообробленого при 600 °С, кардинально відрізняється від дифрактограми гідроксиду Європію, термообробленого при 500 °С. В інтервалі кутів 2θ 26-30° спостерігається часткове накладення двох рентгенівських ліній з розширенням на напіввисоті 0,8-1°. Одна з них з кутом рівним 28,4° відноситься до кубічного оксиду Європію (JCPDS 43-1008), а друга більшої інтенсивності з кутом рівним 27,3° – до

моноклінного Eu_2O_3 (JCPDS 43-1009). В інтервалах кутів 30-33° і 39-41° знаходяться часткові накладення двох ліній моноклінного Eu_2O_3 . Часткове накладення ліній моноклінного та кубічного Eu_2O_3 спостерігається в інтервалі кутів 45-47°. Аналіз дифракційних даних показав, що гідроксид Європію, термооброблений при 600 °С, є кубічним і моноклінним оксидами Європію з переважним вмістом останнього.

III. Обговорення

Три ендотермічних ефекти на кривій ДТА гідроксиду ітрію (рис. 1) вказують на послідовне термічне розкладання декількох гідроксидів ітрію. Температури, які відповідають початкам інтервалів температур ендотермічних ефектів, співпадають з температурами розкладання гідроксидів ітрію $\text{Y}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Y}(\text{OH})_3$ і $\text{YO}(\text{OH})$ при 50 °С, 280 °С та 470 °С відповідно. Ці дані добре погоджуються з відомими в літературі [13,14], де зазначено, що при термічному розкладанні гідроксидів ітрію еволюція фаз відбувається за такою схемою: гексагональний

$\text{Y}(\text{OH})_3 \rightarrow$ моноклінний $\text{YO}(\text{OH}) \rightarrow$ кубічний Y_2O_3 .

Беручи до уваги, що за даними РФА гідроксид ітрію після термообробки при 600 °С перейшов у кубічний оксид ітрію з розміром ОКР 15 ± 3 нм і сумарна втрата маси при цьому склала 37 %, було розраховано коефіцієнт n у формулі осадженого та висушеного гідроксиду $\text{Y}(\text{OH})_3 \cdot 2,2\text{H}_2\text{O}$.

За даними ТГ/ДТА (рис. 1, крива ТГ) втрата маси в інтервалі температур першого ендотермічного ефекту склала 12,7 %. Маса гідроксиду під час термічного розкладання при постійній температурі 300 °С (рис. 2) зменшилася на 16,3 %, хоча розрахункове значення втрати маси при розкладанні $\text{Y}(\text{OH})_3 \cdot 2,2\text{H}_2\text{O}$ до $\text{Y}(\text{OH})_3$ дорівнює 22,1 %. Це вказує на те, що втрати маси гідроксидів, визначені експериментально, проходять із деяким відставанням від розрахункового значення.

В інтервалі температур першого та другого ендотермічних ефектів (рис. 1, крива ТГ) втрата маси склала 24,6 %. Під час термічного розкладання при постійній температурі 450 °С (рис. 2) маса гідроксиду зменшилася на 27 %, а розрахункове значення втрати маси при розкладанні $\text{Y}(\text{OH})_3 \cdot 2,2\text{H}_2\text{O}$ до $\text{YO}(\text{OH})$ дорівнює 32,1 %. Втрата маси гідроксидів при розкладанні $\text{Y}(\text{OH})_3 \cdot 2,2\text{H}_2\text{O}$ до $\text{YO}(\text{OH})$ подібна до втрати маси при дегідратації $\text{Y}(\text{OH})_3 \cdot 2,2\text{H}_2\text{O}$ до $\text{Y}(\text{OH})_3$, які проходять із деяким відставанням від розрахункового значення.

Основна частина зазначених даних співпадає з результатами РФА, проведеного для зразків, які пройшли термообробку при 100 °С, 300 °С, 450 °С і 600 °С. Зразок гідроксиду ітрію, який термооброблено при 100 °С являє собою нанорозмірний кристалічний матеріал, для якого важко коректно визначити його кристалічну

структуру. Але по збігу інтервалу температур першого ендотермічного ефекту на кривій ДТА, втрати маси на кривій ТГ і втрати маси під час термічного розкладання при температурі 300 °С з літературними даними [14] можна вважати, що матеріал відповідає гідрооксиду $Y(OH)_3 \cdot 2,2H_2O$. Термообробка при 300 °С привела до втрати води зазначеним раніше гідрооксидом. У результаті термообробки при 450 °С отримано аморфний матеріал, який за втратою маси й за інтервалом температур ендотермічного ефекту відповідає оксигідрооксиду ітрію $YO(OH)$. Підвищення температури обробки до 600 °С приводить до розкладання оксигідрооксиду та утворенню кубічного оксиду ітрію.

Таким чином, оскільки термічному розкладанню піддавався гідроксид ітрію $Y(OH)_3 \cdot 2,2H_2O$, а кінцевим продуктом розкладання є кубічний оксид ітрію й інтервали температур ендотермічних ефектів відповідають зміні відомої черговості фаз при термічному розкладанні гідроксидів, можна зтверджувати, що аморфний матеріал, який отримано у результаті термообробки при 450 °С є оксигідрооксидом ітрію $YO(OH)$. Отже, виходячи з отриманих результатів, термічне розкладання, осадженого нами гідроксиду ітрію, проходить за такою схемою: достовірно не ідентифікований

нанокристалічний $Y(OH)_3$ $\xrightarrow{280-450\text{ }^\circ\text{C}}$ аморфний $YO(OH)$ $\xrightarrow{520-630\text{ }^\circ\text{C}}$ кубічний нанорозмірний Y_2O_3 .

Наявність трьох ендотермічних ефектів на кривій ДТА гідроксиду европію (рис. 2) свідчить про послідовне термічне розкладання гідроксидів. Температури початку ендотермічних ефектів 60 °С, 310 °С і 480 °С задовільно збігаються з літературними даними по температурах розкладання гідроксидів европію $Eu(OH)_3 \cdot nH_2O$, $Eu(OH)_3$ і $EuO(OH)$ [14]. Схема еволюції фаз при термічному розкладанні гідроксидів европію має вигляд:

гексагональний $Eu(OH)_3$ $\xrightarrow{370\text{ }^\circ\text{C}}$ моноклінний $Eu(OH)$ $\xrightarrow{540\text{ }^\circ\text{C}}$ кубічний Eu_2O_3 .

Коефіцієнт n у формулі осадженого й висушеного гідроксиду европію $Eu(OH)_3 \cdot 1,4H_2O$ було розраховано за сумарною втратою маси (23 %) і даним РФА гідроксиду, який пройшов термообробку при 600 °С з утворенням кубічного оксиду европію, аналогічно осадженому та висушеному гідроксиду ітрію. Визначене нами значення n , дорівнює 1,4. Воно істотно менше відомого в літературі, де n завжди більше 3 [14].

За даними ТГ/ДТА (рис. 2, крива ТГ) втрата маси в інтервалі температур першого ендотермічного ефекту склала 13 %, що близько до розрахункового значення втрати маси 11,2 % при дегідратації від $Eu(OH)_3 \cdot 1,4H_2O$ до $Eu(OH)_3$.

В інтервалі температур першого та другого ендотермічних ефектів (рис. 1, крива ТГ) втрата маси склала 17 %. Під час термічного розкладання при постійній температурі 500 °С (рис. 4) маса гідроксиду

зменшилася на 16,3 %, а розрахункове значення втрати маси при розкладанні $Eu(OH)_3 \cdot 1,4H_2O$ до $EuO(OH)$ дорівнює 19 %. Експериментально визначені втрати маси гідроксидів при розкладанні від $Eu(OH)_3 \cdot 1,4H_2O$ до $EuO(OH)$ задовільно збігаються з розрахунковими значеннями.

Дані з термічного розкладання узгоджуються з результатами РФА, який проведено як для осадженого та висушеного, так і для термооброблених при 500 °С і 600 °С гідроксидів европію. Осаджений та висушений гідроксид европію, найбільш вірогідно, є гексагональним гідроксидом $Eu(OH)_3 \cdot nH_2O$. У результаті термообробки при 500 °С отримано моноклінний оксигідрооксид европію $EuO(OH)$ з розміром ОКР 14 ± 3 нм. Підвищення температури обробки до 600 °С приводить до розкладання оксигідрооксиду та утворенню кубічного й моноклінного оксидів европію з такими ж розмірами ОКР.

Таким чином, термічне розкладання гідроксидів европію проходило за традиційно відомою схемою еволюції фаз [14], але з розмірами ОКР не більше 20 нм: достовірно не ідентифікований $Eu(OH)_3$, $310-480\text{ }^\circ\text{C}$

\rightarrow моноклінний $Eu(OH)$ $\xrightarrow{480-660\text{ }^\circ\text{C}}$ моноклінний і кубічний Eu_2O_3 .

Висновки

Гідроксид ітрію $Y(OH)_3$, отриманий осадженням гідроксидом амонію з розчину азотнокислого ітрію, за результатами рентгенівського фазового аналізу є нанокристалічним матеріалом. Термообробка в інтервалі температур 280-450 °С приводить до його термічного розкладання до аморфного оксигідрооксиду ітрію $YO(OH)$, який характеризується наявністю «гало» майже симетричної форми на дифрактограмі в інтервалі кутів 24-35° с шириною на напіввисоті 5,5° і максимумом при куті 2 θ , рівному 29°. При подальшому підвищенні температури аморфний оксигідрооксид в інтервалі температур 520-630 °С розкладається з утворенням наноструктурного кубічного оксиду ітрію з розміром областей когерентного розсіювання 15 ± 3 нм.

Встановлено, що інтервали температур, величини втрат мас і послідовність зміни хімічних сполук при термічному розкладанні в схемі гідроксид \rightarrow оксигідрооксид \rightarrow оксид ітрію практично збігаються з відомими даними в літературі [14]. Показано, що відмінністю еволюції фаз є утворення аморфного оксигідрооксиду $YO(OH)$ при розкладанні нанокристалічного гідроксиду $Y(OH)_3$, з наступним одержанням кубічного нанорозмірного оксиду ітрію при підвищенні температури.

Термічне розкладання нанокристалічного гідроксиду европію, отриманого осадженням гідроксидом амонію з розчину азотнокислого европію, проходить за відомою схемою еволюції фаз: гідроксид \rightarrow оксигідрооксид \rightarrow оксид европію. При

цьому розмір ОКР отриманих фаз становить не більше 20 нм.

Автори висловлюють щирі подяки співробітникам Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут» Руденко Л. В. за проведення термогравітаційного / диференціального термічного аналізу.

Габелков С.В. – кандидат фіз.-мат. наук, старший науковий співробітник;
Тарасов Р.В. – науковий співробітник;
Полтавцев М.С. – науковий співробітник;
Одейчук М.О. – інженер-дослідник;
Литвиненко Л.М. – інженер-дослідник;
Белкін Ф.В. – інженер-дослідник.

- [1] S.V. Gabelkov, R.V. Tarasov, N.S. Poltavtsev, M.P. Starolat, N.F. Andrievskaja, A.G. Mironova, E.G. Ledovskaja, L.M. Litvinenko, M.A. Odejchuk, F.V. Belkin. Synthesis, morphology and compactibility of tetragonal zirconia nanopowder // *Funct. Mat.*, **14**(2), pp.187-191 (2007).
- [2] Г.Н. Шабанова, С.В. Габелков, Р.В. Тарасов, Н.С. Полтавцев, Ю.П. Курило, А.Н. Корогодская, Д.С. Логвинков, А.Г. Миронова. Особенности кристаллизации аморфного оксида циркония в интервале температур 200 - 450 °С // *Огнеупоры и тех. керамика*, (8), сс. 2-9 (2005).
- [3] А.В. Галахов. Особенности спекания аэрозольных порошков // *Огнеупоры и тех. керамика*, (1-2), сс. 29-33 (1999).
- [4] Shou-Gang Chen, Yan-Sheng Yin, D.-P. Dao-Ping Wang, Jia Li. Reduced activation energy and crystalline size for yttria-stabilized zirconia nano-crystal: an experimental and theoretical study // *J. Cryst. Growth*, **267**(1-2), pp. 100-109 (2004).
- [5] И.А. Даниленко, В.А. Фомченко Т.Е. Константиновна, В.Л. Безусый, В.А. Глазунова/ Нанопорошки диоксида циркония и износостойкая керамика на их основе // *Конструкции из комп. материалов*, (1), сс. 14-22 (2007).
- [6] В.М. Ажажа, В.А. Белоус, С.В. Габелков, Е.Д. Джур, Ю.А. Крикун, В.В. Левенец, Г.В. Лисиченко, И.М. Неклюдов, С.Ю. Саенко, Р.В. Тарасов, Б.А. Шиляев, Б.М. Широков, А.В. Щур. *Ядерная энергетика. Обращение с отработавшим ядерным топливом и радиоактивными отходами. Под редак. акад. И.М. Неклюдова*. Научная думка, К. 253 с. (2006).
- [7] M. Streit, W. Wiesenack, T. Trverberg and oth., Zirconia ceramics for excess weapons plutonium waste // *J. Nuc. Mater.* **352**, pp. 349-356 (2006).
- [8] W. L. Gong, W. Lutze, R.C. Ewing, Yttrium stabilized zirconia inert matrix fuel irradiation at an international research reactor // *J. Nuc. Mater.* **277**, pp. 239-249 (2000).
- [9] Y. Croixmarie, E. Abonneau, A. Fernandez and oth., Fabrication of transmutation fuels and targets: the ECRIX and CAMIX-COCHIX experience // *J. Nuc. Mater.* **320**, pp. 11-17 (2003).
- [10] Я.С. Уманский, Ю.А. Скаков, А.Н. Иванов, Л.Н. Расторгуев. *Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия*, Металлургия, М. 632 с. (1982).
- [11] Rau. Glover, *J. Am. Ceram. Soc.*, **47**, pp. 382-387 (1964).
- [12] Barnighausen, *Acta Crystallogr.*, **19**, pp. 1047-1052 (1967).
- [13] В.Н. Стрекаловский, Ю.Н., Макурин, Г.Г. Касимов, Э.Г. Вовкотруб, Исследование дегидратации и дефектообразования при получении оксидов со структурой флюорита, *Изв. АН СССР, с. неорг. мат.*, **22**, № 12, сс. 2067-2070 (1986).
- [14] В.П. Чалый. *Гидрооксиды металлов, закономерности образования, состав, структура и свойства*. Научная думка, К. 160 с (1972).

S.V. Gabelkov, R.V. Tarasov, M.S. Poltavtsev, M.O. Odeychuk,
L.M. Litvinenko, F.V. Belkin**Evolution of Phase Composition at Thermal Decomposition of Yttrium and Europium Hydroxides**NSC «Kharkov institute of physics and technology»,
Academic st. 1, Kharkov-108, 61108, Ukraine, e-mail: gabelkov@kipt.kharkov.ua

Nanocrystalline yttrium hydroxide $Y(OH)_3$ was obtained by precipitation of ammonium hydroxide from water solution of yttrium nitrate. Heat treatment in the temperature interval 280-450 °C results in its thermal decomposition up to amorphous oxyhydroxide $YO(OH)$, that is feature of phase evolution at thermal decomposition of yttrium hydroxide. The further increase of temperature results in decomposition amorphous $YO(OH)$ and crystallization of nanostructural cubic yttrium oxide with the size of coherent scattering areas 15 ± 3 nm. While thermal decomposition nanosize europium hydroxide obtained analogously, passes without formation amorphous oxyhydroxide according to known schema of phase evolution: hydroxide \rightarrow oxyhydroxide \rightarrow europium oxide with the size of coherent scattering areas no more than 20 nm.

Key words: amorphous oxyhydroxide, hydroxide, yttrium, europium, precipitation, thermal decomposition, phase content.

УДК 546.48

ISSN 1729-4428

Ю.Ю. Обедзинська, П.М. Фочук, О.Е. Панчук

Електричні властивості монокристалів CdTe:P при високих температурахЧернівецький національний університет імені Юрія Федьковича,
вул. Коцюбинського, 2, м. Чернівці, 58012, Україна, тел. (0372) 584745 E-mail: p.fochuk@chnu.edu.ua

Методом вимірювання ефекту Холла досліджено високотемпературні (470-1170 К) властивості монокристалів CdTe:P, вирощених методом Бріджмена, з початковою концентрацією домішки в розплаві 1×10^{19} ат/см³. Експериментальні результати свідчать про те, що до температури ~ 700 К зразки володіли р-типом провідності, а вище ~ 940 К – п-типом. Характер ізотермічних залежностей сталої Холла сильно відрізняється від залежностей для нелегованого матеріалу, що зумовлено впливом домішки. Акцепторна дія Фосфору спостерігається аж до 1170 К, це свідчить про великий вміст акцепторної форми домішки (P_{Te}^-). Дані низькотемпературних електронних вимірювань підтверджують факт високої розчинності Фосфору в CdTe. Результати ІЧ мікроскопії свідчать про те, що введення Фосфору в кристал CdTe призвело до практично повного усунення включень другої фази розміром ≥ 1 мкм, які звичайно присутні в такому матеріалі.

Ключові слова: кадмій телурид, фосфор, ефект Холла, точкові дефекти, високотемпературні вимірювання.

Стаття постуила до редакції 18.11.2008; прийнята до друку 15.06.2009.

Вступ

Кристали CdTe мають цікаві оптичні та електричні параметри, які цілеспрямовано можна змінювати у широких межах за допомогою легування різними домішками. Завдяки цьому вони широко використовуються в багатьох мікроелектронних пристроях.

Було встановлено, що впровадження в кадмій телурид такої домішки, як Фосфор, надає кристалу високу провідність р-типу завдяки утворенню мілкового акцепторного рівня [1,2].

Аркадьєва з співавторами [2] дослідили, що Фосфор утворює в CdTe мілкий акцепторний рівень $E_V + 0,05$ еВ. Суттєво, що не дивлячись на значну концентрацію введених акцепторів ($\sim 10^{18}$ см⁻³) концентрація електрично активної домішки виявилась значно меншою ($\sim 10^{16}$ см⁻³), що пояснюється компенсаційними процесами.

У роботі Холла [3] вивчалась дифузія Фосфору в CdTe. Автор вважав, що P є акцептором на місці Te і компенсується донорним дефектом, яким є міжвузловий кадмій Cd_i. Дифузія Фосфору в CdTe була виміряна як функція часу відпалу і температури в температурному інтервалі 870-1100 К. Встановлено, що: в температурному інтервалі 870-1100 К діяв простий дифузійний механізм з енергією активації 2 еВ, поверхнева концентрація Фосфору C_P^0 не залежала від часу дифузійного відпалу і

коливалася в межах $1,5 \times 10^{16}$ см⁻³ при 870 К і 1×10^{18} см⁻³ при 1100 К, а з температурної залежності поверхневої концентрації Фосфору отримана енергія активації розчинення Фосфору становила 1,3 еВ. Але в роботі Холла не вказано значення тиску пари кадмію (P_{Cd}), яке визначає стехіометричні співвідношення при проведенні дифузійних експериментів і електричні властивості кристалу. Холл досліджував також і розчинність P в CdTe. Вона зростала зі збільшенням P_{Cd} відповідно до моделі заміщення в кристалічній ґратці атомів Телуру атомами Фосфору. Розчинність Фосфору є достатньо високою: при 1173 К та $P_{Cd} = 8 \times 10^5$ Па і вона складає 9×10^{19} ат/см³.

Шляхом вивчення фотолюмінесценції, вимірювання ефекту Холла та оптичного поглинання кристалів CdTe, легованих Фосфором, Агрінською [4] було оцінено рухливість дірок ($\mu \sim 40-60$ см²/В·с), концентрацію мілкового акцептора $[P_{Te}^-] = 5 \times 10^{17}$ см⁻³, його енергію іонізації – 0,06 еВ та ступінь компенсації $Nd/Na = 0,8$. Оптична енергія іонізації центрів P_{Te}^- становила 0,07 еВ. Відпал при 770 К (час та стехіометричні умови не вказані, мабуть – вакуум) призвів до зменшення $[P_{Te}^-]$ майже на порядок. Також збільшився ступінь компенсації та з'явився глибокий рівень $E_V + 1,2$ еВ, що пояснюється утворенням комплексів P з донорними дефектами як і в [4], а також можливим переходом частини атомів P

з акцепторного стану (P_{Te}^-) в донорний (P_{Cd}^{3+}).

Селім і Крегер [5] шляхом відпалів зразків CdTe:P при високих температурах (970-1100 K) під РСd з подальшим їх гартуванням та вимірюванням ефекту Холла ($T = 341-469$ K) встановили, що Фосфор утворює мілкий акцепторний рівень $E_v + 0,035$ eV, за який відповідає центр P_{Te} або P_i . Фосфор діє як акцептор (P_{Te} і/або P_i) при високих тисках пари Cd і як донор (P_{Cd}) при низьких РСd, формуючи нейтральні асоціати $(P_{Cd}P_i)^0$ чи $(P_{Cd}2P_i)^0$ тим в більшій мірі, чим більша концентрація Фосфору. При високих значеннях РСd в процесі самокомпенсації задіяні власні дефекти (Cd_i^{2+}), при низьких РСd – домішкві P_{Cd}^{3+} . Хоча цими авторами і запропонована модель дефектної структури CdTe:P, проте фактично надійних доказів її адекватності досі немає.

Чу і Б'юб [6] за аналогічних до [5] умов обробки і вимірювань отримали подібні експериментальні результати, з яких зроблено висновок, що в зразках CdTe:P при високих тисках пари Cd мілкі акцептори (P_{Te}) компенсуються власними донорами Cd_i^{2+} , тоді як при нижчих РСd – домішковими P_{Cd}^{3+} . В зразках CdTe:P спостерігався лише один механізм швидкої дифузії, зумовлений атомами Фосфору, які локалізовані у вузлах Cd чи міжвузлях.

За допомогою методу фотолюмінесценції Молва і Самінадаяр [7] вивчали високочисті кристали CdTe р-типу, в які імплантувалися іони P^+ . Було встановлено, що P заміщує атоми Te в підгратці CdTe. Утворений ним енергетичний рівень знаходиться в забороненій зоні на 68,2 меВ вище стелі валентної зони.

В роботі [8] досліджувалася дифузія P (джерело – H_3PO_4) з газової фази в CdTe. В шарі до 20 мкм знайдено преципітати, що містять Фосфор. Було оцінено коефіцієнт дифузії Фосфору – $DP = 5 \times 10^{-12} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ при 813 K.

З вищесказаного можна зробити висновок, що надійної моделі впровадження Фосфору в CdTe до

цього часу немає. Всі попередні вимірювання здійснювалися при кімнатних температурах, що не дає повної картини поведінки домішки в CdTe. Тому метою нашої роботи було вперше в умовах високотемпературної рівноваги дефектів в широкому температурному інтервалі під тиском пари кадмію дослідити вплив Фосфору на електричні властивості монокристалів CdTe і пояснити отримані результати на основі теорії квазіхімічних реакцій дефектоутворення Крегера.

I. Методика експерименту

Монокристалічний злиток CdTe, легований Фосфором, був вирощений методом Бріджмена. Кадмій та телур брали в стехіометричних відношеннях, додаючи розраховану кількість домішки. Початкова кількість Фосфору в розплаві була $1 \times 10^{19} \text{ ат/см}^3$. Зразки для вимірювань виготовлялися у формі паралелепіпеда розмірами приблизно $2,5 \times 2,5 \times 12 \text{ мм}^3$ за стандартною методикою. Всі вони були відшліфовані і відполіровані хіміко-механічним шляхом. Для високотемпературних вимірювань контакти (вольфрамові дроти) до зразків вварювалися під дією електричного розряду. Вимірювання електропровідності (σ) та ефекту Холла здійснювали за методикою, описаною в [9], в температурному інтервалі 470-1170 K в атмосфері пари кадмію. Для низькотемпературних вимірювань, які проводилися за методикою, описаною в [9], омичні контакти на зразках створювали осадженням золота з розчину $HAuCl_4$. Морфологія зразків була досліджена методом ІЧ мікроскопії.

II. Результати експерименту та їх обговорення

Для вимірювань приготували декілька зразків CdTe:P, які були вирізані з різних частин злитку, щоб

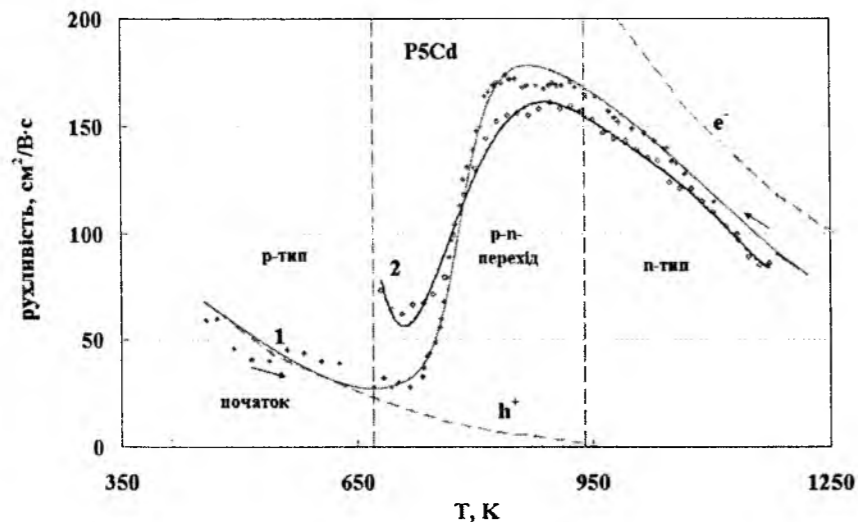


Рис. 1. Залежність рухливості носіїв заряду від температури для зразка P5Cd при $P_{Cd,max}$ (1 – початковий нагрів, 2 – охолодження; штрихові лінії – рухливість електронів та дірок в нелегованому CdTe [10]).

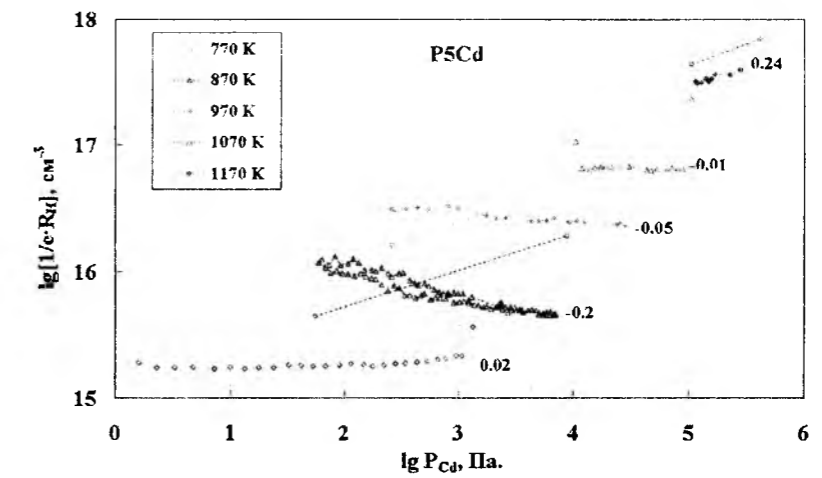


Рис. 2. Залежність постійної Холла від тиску пари кадмію для зразка P5Cd (пунктирні лінії – $[e^-]$ у нелегованому CdTe при відповідних температурах, числа – нахил ліній для легovanого кристалу).

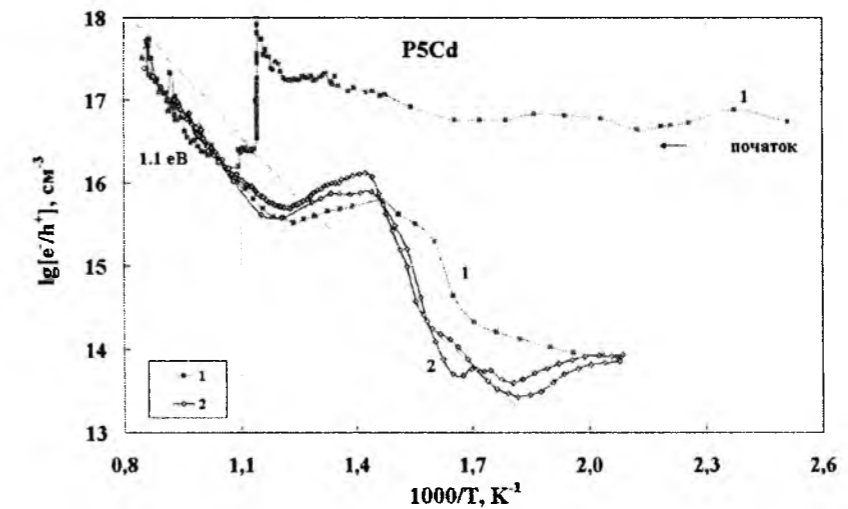


Рис. 3. Температурна залежність концентрації носіїв заряду для зразка P5Cd при $P_{Cd,max}$ (числами позначена послідовність вимірювань, штрихова лінія – $[e^-]$ у нелегованому CdTe, 1 – початковий нагрів і охолодження, 2 – другий нагрів і охолодження).

отримати в зразках різну концентрацію Фосфору. Результати, отримані на різних зразках, були подібними, тому в цій статті наведені дані для одного з них, вирізаного з першої половини злитку.

Температурна залежність рухливості носіїв заряду для зразка P5Cd показана на рис. 1. Зразок володів дірковою провідністю аж до ~ 700 K і значення рухливості носіїв заряду близькі до рухливості дірок в нелегованому CdTe, яка зображена пунктирною лінією " h^+ " [10]. При нагріванні до ~ 820 K відбувся р-п-перехід і тип провідності змінився на електронний. При подальшому зростанні температури (вище 920 K) рухливість почала зменшуватися внаслідок розсіювання електронів на коливаннях ґратки. Для зразка P5Cd рухливість носіїв заряду при високих температурах дещо нижча, ніж для нелегованого CdTe (лінія " e^- " [10]), що пояснюється наявністю великої кількості домішкових атомів.

Ізотерми концентрації носіїв заряду для зразка P5Cd для $T < 1170$ K знаходяться нижче ізотерм для нелегованого CdTe (рис. 2). Це зумовлено

акцепторною поведінкою Фосфору. Атоми домішки зв'язують вільні електрони, понижуючи їх загальну концентрацію. Ці процеси можна описати наступними квазіхімічними процесами.

При розчиненні домішка займає в ґратці положення атомів Телуру:



а потім вона іонізується



Загалом в ізотермах на рис. 2 концентрація носіїв заряду з ростом P_{Cd} майже не зростає і в більшості випадків залишається нижчою, ніж $[e^-]$ в нелегованому матеріалі. Слід відмітити, що в умовах високотемпературної рівноваги дефектів знак сталої Холла (тобто визначення знаку носіїв заряду) є неоднозначним за умов близькості вмісту електронів та дірок. Для розрахунку концентрації носіїв заряду

нами використовувалась формула $n = \frac{1}{R_H \cdot e}$ (де n –

концентрація носіїв заряду, R_H – постійна Холла, e – заряд електрона), яка має зміст в умовах переважання

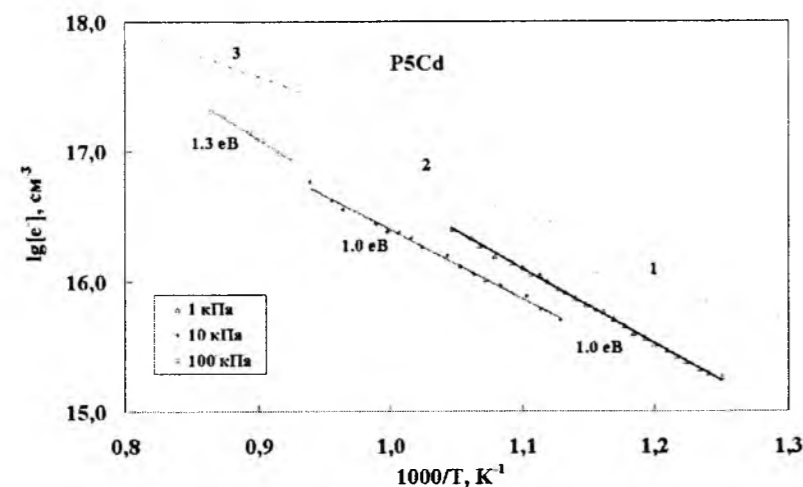


Рис. 4. Температурна залежність концентрації електронів в зразку P5Cd при різних $P_{Cd} = \text{Const}$ (пунктирні лінії – $[e^-]$ у нелегованому CdTe при відповідних тисках пари кадмію: 1 – 1 кПа, 2 – 10 кПа, 3 – 100 кПа).

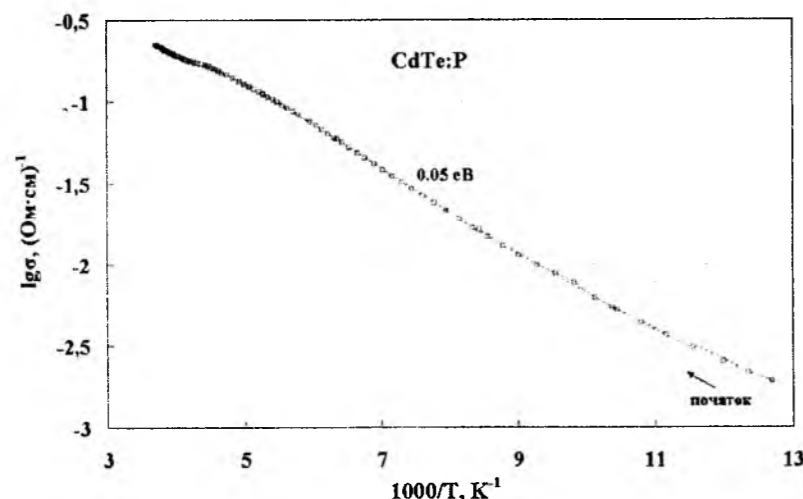


Рис. 5. Температурна залежність питомої електропровідності в зразку CdTe:P, $g = 0,55$.

носіїв одного знаку. Можливо, при нижчих тисках пари кадмію, коли починають домінувати дірки, потрібно користуватися формулою, яка враховує обидва типи носіїв заряду. Але для цього потрібно мати надійні значення рухливості дірок і електронів в досліджуваному зразку, які, на жаль, відсутні. При 770-1070 К (рис. 2) ізотерми для CdTe:P суттєво відрізняються від аналогічних залежностей для нелегованого матеріалу. Експериментальні значення концентрації носіїв заряду – це різниця між концентрацією власних донорів та домішкових акцепторів. Лише при 1170 К лінія для легovanого матеріалу має позитивний нахил ($\gamma = 0,24$) і не перетинає ізотерму нелегованого CdTe. Це означає, що в даному випадку йдеться вже про переважання електронної провідності, яка забезпечується значним зростанням вмісту власних донорів (Cd_i^{2+}) при збільшенні як температури, так і P_{Cd} . Так, при $lg P_{Cd} = 5,1$ Па різниця значень концентрацій електронів у нелегованому та легovanому матеріалах складає $\sim 2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Це відповідає приблизному вмісту акцепторів Фосфору в кристалі (при нижчих температурах цей вміст менший). З цього випливає

висновок про зростання $[P_{Te}^-]$ при нагріванні, що можна пояснити лише збільшенням розчинності домішки, яка при нижчих температурах присутня в кристалі частково у вигляді електрично неактивної другої фази, див. рівняння (1-2).

На рис. 3 показана залежність концентрації носіїв заряду від температури. На початку вимірювань концентрація дірок була $\sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Високе значення $[h^+]$ вказує на те, що при відносно швидкому охолодженні злитку після його вирощування загартувався високий вміст розчинених в матриці кристалу акцепторних точкових дефектів Фосфору (це відповідає їх оціночній концентрації при 1173 К, див. коментар до рис. 2). Така концентрація дірок зберігалася на рівні $\sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ аж до 770 К. При нагріванні до 870 К і витримці при цій температурі провідність зразка з r-типу протягом декількох годин перейшла в біполярну і при цьому концентрація носіїв заряду зменшилася на порядок (до $\sim 10^{16} \text{ cm}^{-3}$). Подальше зростання температури вище $\sim 900 \text{ K}$ призводить до збільшення концентрації носіїв заряду, відчувається генерація власних донорів, внесок яких у загальну $[e^-]$ весь час збільшується з температурою.

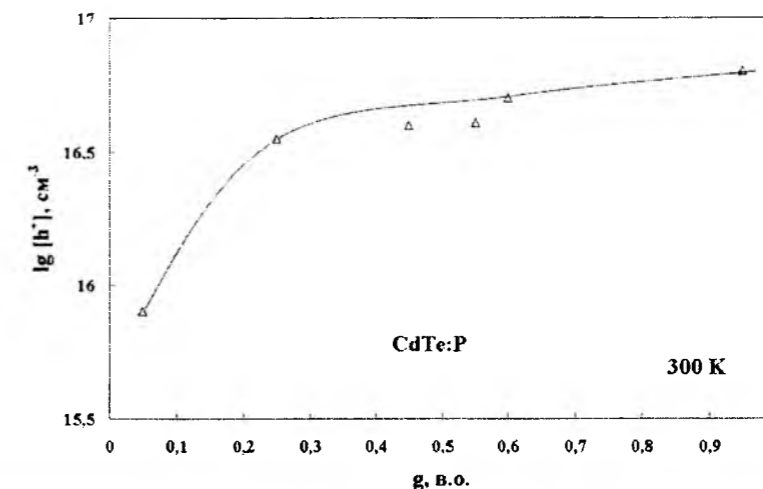


Рис. 6. Залежність концентрації дірок від положення зразка у злитку (g) при 300 К.

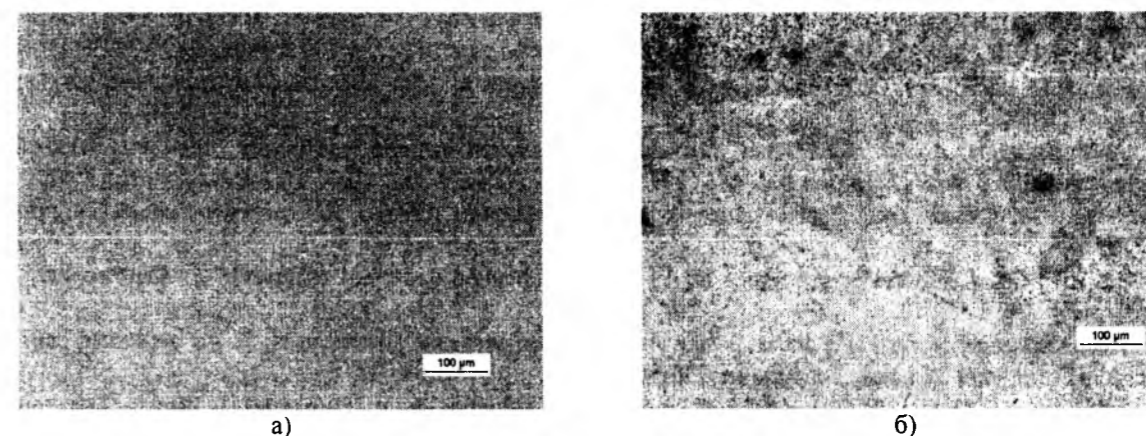


Рис. 7. Мікрофотографії CdTe:P в ІЧ області спектру (а – на початку і в середині злитку, б – в кінці злитку).

Для вищих температур концентрація електронів нижча, ніж в нелегованому CdTe (штрихова лінія). При повільному охолодженні від цієї температури встановлюється високотемпературна рівновага дефектів, вміст розчиненої домішки стає рівноважним, концентрація носіїв заряду закономірно спадає до значень, показаних на рис. 2. Охолодження від 800 до 680 К зумовило незначний підйом концентрації носіїв заряду (такі результати є типовими при вимірюванні концентрації носіїв заряду в області p-n переходу), а подальше зниження температури приводить до зменшення концентрації носіїв заряду до $\sim 5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$.

Ізобаричні залежності концентрації електронів показані на рис. 4. Ізобари є прямими лініями, всі вони лежать нижче відповідних залежностей для нелегованого CdTe, що підтверджує акцепторну поведінку домішки в інтервалі температур 700-1100 К. Результати рис. 4 узгоджуються з даними рис. 2 для різних концентрацій носіїв заряду при різних температурах і тисках пари кадмію.

Також проведено низькотемпературні ($T = 80-330 \text{ K}$) вимірювання ефекту Холла для CdTe, легovanого Фосфором (рис. 5). Нахил температурної залежності питомої електропровідності складає $\sim 0,05 \text{ eV}$ – це не протирічить значенню рівня

Фосфору згідно літературних даних [2,4,5,7].

Результати вимірювань концентрації дірок при 300 К для зразків з різним значенням g представлені на рис. 6. Видно, що їх концентрація зростає від початку злитку до $g = 0,3$, а далі вже майже не змінюється до кінця злитку. Це пояснює, чому електричні властивості зразків з $g = 0,55-0,85$ є подібними, як це відмічено вище. Щодо значення $[h^+]$, то воно відповідає вихідній величині на початку вимірювань температурної залежності концентрації носіїв заряду (рис. 3) і визначається вмістом акцепторних точкових дефектів Фосфору в кристалі CdTe.

Результати досліджень зразків CdTe, легovanого Фосфором, ІЧ мікроскопією (рис. 7) показали, що на початку і в середині вирощеного злитку не видно преципітатів, зате в самому кінці злитку вони присутні у значній кількості. Преципітати не мали чітко вираженої форми, а їх розміри знаходилися в межах від 5 до 30 μm . Відсутність включень у більшій частині злитку підтверджує високу розчинність Фосфору у CdTe [3], а їх наявність лише у верхній частині злитку можна пояснити витісненням домішки в кінець злитку. Це дозволяє припустити, що коефіцієнт розподілу Фосфору в CdTe $k_{\text{segr}} < 1$.

Висновки

За допомогою високо- та низькотемпературних вимірювань ефекту Холла монокристалів CdTe:P, вирощених методом Бріджмена, встановлено, що акцепторна дія Фосфору спостерігається в широкому температурному інтервалі від 77 до 1170 К. Це свідчить про високий вміст акцепторного точкового дефекту P_{Te}, який розташований на ~0,05 eV вище стелі валентної зони. В атмосфері пари кадмію зразки володіють р-типом провідності до температури ~700 К, вище 940 К провідність стає n-типу завдяки збільшенню концентрації власних донорів (Cd_i²⁺). Ізотермічні залежності сталої Холла для CdTe:P і нелегованого CdTe суттєво відрізняються, що

зумовлено впливом домішки. Низькотемпературні вимірювання ефекту Холла підтвердили факт високої розчинності Фосфору у CdTe. За допомогою ІЧ мікроскопії досліджено, що введення Фосфору в кристал призводить до практично повного усунення звичайно присутніх в такому матеріалі включень другої фази розміром ≥1 мкм.

Обедзинська Ю.Ю. – аспірант кафедри неорганічної хімії;
Фочук П.М. – д.х.н., професор, завідувач кафедри неорганічної хімії;
Панчук О.Е. – д.х.н., професор кафедри неорганічної хімії.

- [1] F.F. Morehead, G. Mandel. Shallow P acceptor levels in CdTe and ZnTe // *Phys. Lett.*, **10**(1), pp. 5-6 (1964).
- [2] Е.Н. Аркадьєва, Ю.В. Рудь, О.А. Матвеев. Поведение Фосфора в CdTe // *ФТТ*, **8**(9), сс. 2821-2822 (1966).
- [3] R.V. Hall, H.H. Woodbury. Diffusion and solubility of phosphorus in CdTe and CdSe // *J. Appl. Phys.*, **39**(12), pp. 5361-5366 (1968).
- [4] Н.В. Агринская, О.А. Матвеев, А.И. Терентьев. Незэквивалентные состояния примеси Фосфора в кристаллах CdTe // *ФТП*, **23**(3), сс. 439-443 (1973).
- [5] F.A. Selim, F.A. Kröger. The defect structure of phosphorus-doped CdTe // *J. Electrochem. Soc.*, **A124**, pp. 401-408 (1977).
- [6] M. Chu, R.H. Bube. Electronic properties of As- and P-implanted cadmium telluride // *J. Electrochem. Soc.*, **127**(2), pp. 483-491 (1980).
- [7] E. Molva, K. Saminadayar, J.L. Pautrat, E. Ligeon. Photoluminescence studies in N, P, As implanted cadmium telluride // *Solid State Commun.*, **48**(11), pp. 955-960 (1983).
- [8] Y.Y. Loginov, P.D. Brown, K. Durose, N. Thompson, A.A. Alnajjar, A. W. Brinkman, J. Woods. Transmission electron microscopic studies of n- and p-type doped CdTe // *J. Cryst. Growth.*, **117**, pp. 259-265 (1992).
- [9] P. Fochuk, R. Grill, Y. Nykonyuk, J. Krustok, N. Armani, Z. Zakharuk, M. Grossberg, O. Panchuk. High temperature properties of CdTe crystals, doped by Sb // *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, **54**(4), pp. 763-768 (2007).
- [10] I. Turkevych, R. Grill, J. Franc, E. Belas, P. Hoschl, P. Moravec. High-temperature electron and hole mobility in CdTe // *Semicond. Sci. Technol.*, **17**, pp. 1064-1066 (2002).

Yu.Yu. Obedzynska, P.M. Fochuk, O.E. Panchuk

Electrical Properties of CdTe:P Single Crystals at High Temperatures

Chernivtsi National University,
2, Kotziubinskoho, 58012, Chernivtsi, Ukraine E-mail: p.fochuk@chnu.edu.ua

High- and low-temperature Hall effect measurements on CdTe:P single crystals indicate acceptor influence of phosphorus atoms on electrical properties of CdTe in temperature region 77-1170 K. It witnesses of the presence of great number of P_{Te} acceptor point defects which are located at ~E_V + 0.05 eV. Under Cd vapour pressure the sample's conductivity was of p-type up to 700 K, at T > 940 K it becomes into n-type. Above 770 K the electron density was lower than in undoped CdTe. Low-temperature electrical measurements confirmed high phosphorus solubility in CdTe. IR microscopy showed that phosphorus causes the elimination of precipitates which usually are present in undoped material as the second phase.

PACS 77.22.CH, 77.65.BN, 77.84.FA, 77.80.-E.

ISSN 1729-4428

Р.Р. Левицький¹, І.Р. Зачек², А.С. Вдович¹

Статичні діелектричні, п'єзоелектричні і пружні властивості антисегнетоелектриків NH₄H₂PO₄ і ND₄D₂PO₄

¹Інститут фізики конденсованих систем НАН України,
вул. Свенціцького, 1, Львів, 79011, Україна, E-mail: vas@ph.ictp.lviv.ua

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

У рамках модифікованої моделі протонного впорядкування сегнетоактивних сполук сім'ї KN₂PO₄ з врахуванням лінійних за деформаціями ε₁, ε₆ і ε₄ внесків в енергію протонної системи, але без врахування тунелювання в наближенні чотиричастинкового кластера розраховано і досліджено статичні діелектричні, п'єзоелектричні і пружні характеристики антисегнетоелектриків типу ND₄D₂PO₄. При належному виборі мікропараметрів отримано в парафазі добрий кількісний опис відповідних експериментальних даних для ND₄D₂PO₄ та NH₄H₂PO₄.

Ключові слова: антисегнетоелектрики, кластерне наближення, діелектрична проникність, п'єзомодулі, пружна стала.

Стаття постуила до редакції 18.03.2009; прийнята до друку 15.06.2009.

I. Вступ

Сегнетоактивні сполуки типу MD₂XO₄ (M = K, ND₄; X = P, As) у параелектричній фазі кристалізуються в класі 4-т тетрагональної сингонії (просторова група I42d з нецентросиметричною точковою групою D_{2d}) і тому вони володіють п'єзоелектричними властивостями. При прикладанні електричних полів та зсувних напруг певної симетрії є можливість вивчати вплив п'єзоелектричних взаємодій на фазовий перехід та фізичні характеристики цих кристалів. Дослідження впливу п'єзоелектричної взаємодії на фазовий перехід та деякі фізичні характеристики сегнетоелектриків типу KN₂PO₄ було започатковано в роботі [1], в якій модифіковано теорію Слетера [2] шляхом врахування розщеплення найнижчого сегнетоелектричного рівня протонної системи, яке зумовлене деформацією ε₆. Пізніше авторами роботи [3] досліджувався механізм виникнення спонтанної деформації ε₆ у сегнетоелектриках типу KN₂PO₄ і вплив на неї взаємодії протонів з акустичними коливаннями ґратки.

Фундаментальні результати для деформованих сегнетоактивних сполук сім'ї KN₂PO₄ були отримані в роботах [4-11]. При цьому авторами робіт [4,5] вперше було модифіковано модель протонного впорядкування в кристалах типу KN₂PO₄ шляхом врахування лінійного за деформацією ε₆ внеску в

енергію протонної системи. Отриманий у цих роботах гамільтоніан містить деформаційне молекулярне поле і враховує лише розщеплення енергій бічних протонних конфігурацій. Пізніше в роботах [6-8] було враховано всі можливі розщеплення енергій протонних конфігурацій, які зумовлені деформацією ε₆. У роботі [6] вперше досліджено фазовий перехід у деформованому кристалі K(H_{0.12}D_{0.88})₂PO₄ і розраховано його термодинамічні, поздовжні діелектричні, п'єзоелектричні та пружні характеристики і вивчено вплив на них напруги σ₆. Дослідження термодинамічних, поздовжніх та поперечних діелектричних, п'єзоелектричних та пружних характеристик сегнетоелектриків KN₂PO₄ із врахуванням тунелювання проведено в роботах [7-9]. Отримано добрий кількісний опис запропонованою теорією наявних експериментальних даних для сегнетоелектриків KN₂PO₄ та антисегнетоелектриків NH₄H₂PO₄ в парафазі. В роботах [10-12] було вивчено вплив поздовжнього електричного поля на фізичні характеристики сегнетоелектриків K(H_{0.12}D_{0.88})₂PO₄ і KN₂PO₄ та отримано задовільний кількісний опис наявних для них експериментальних даних.

Дослідженню деформованих антисегнетоелектриків типу ND₄D₂PO₄ не було приділено належної уваги. Лише в роботі [9] з врахуванням тунелювання в парафазі були розраховані деякі фізичні характеристики NH₄H₂PO₄.

Слід зауважити, що в роботах [6-12] не вивчалися динамічні характеристики сегнетоелектриків типу KN_2PO_4 . Однак такі дослідження є дуже важливими. У зв'язку із встановленням у роботах [13,14] ефектом пригнічення тунелювання в сегнетоактивних сполуках сім'ї KN_2PO_4 , який швидше за все пояснює спостережуваний на експерименті [15,16] релаксаційний характер дисперсії $\epsilon_{11}^*(\nu, T)$ і $\epsilon_{33}^*(\nu, T)$ та принциповими труднощами, які виникають при розрахунках динамічних характеристик цих кристалів із врахуванням тунелювання, що задачу доцільно розв'язувати, нехтуючи тунелюванням. У роботах [17-20] в рамках модифікованих протонних моделей були розраховані теплові, поздовжні і поперечні діелектричні, п'єзоелектричні та пружні характеристики сегнетоактивних сполук сім'ї KN_2PO_4 . Крім того, вивчалися релаксаційні явища в цих кристалах та розраховано для них коефіцієнти поглинання та швидкості ультразвуку. Було показано, що для вибору оптимальних параметрів для цих сполук слід врахувати експериментальні дані для їх поздовжніх динамічних характеристик.

У цій роботі в рамках модифікованої протонної моделі з врахуванням лінійних за деформаціями ϵ_i , ϵ_6 і ϵ_4 внесків в енергію протонної системи, але без врахування тунелювання протонів на водневих зв'язках у наближенні чотиричастинкового кластера будуть розраховані поздовжні і поперечні діелектричні, п'єзоелектричні та пружні характеристики антисегнетоелектриків $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ і $\text{ND}_4\text{D}_2\text{PO}_4$. Буде проведено на основі отриманих теоретичних результатів ґрунтовний аналіз наявних для цих сполук відповідних експериментальних даних.

II. Гамільтоніан протонної моделі

Будемо розглядати систему дейтронів, які рухаються на О-Д...О зв'язках у дейтерованих антисегнетоелектричних ортофосфатах (ДАСОФ). Примітивна комірка гратки Браве ДАСОФ складається з двох тетрадрів PO_4 разом з чотирма водневими зв'язками, що відносяться до одного з них (тетраедра типу "А"); водневі зв'язки, які підходять до другого тетраедра (типу "В") належать чотирьом найближчим структурним елементам, які його оточують. В основному стані, який реалізується в ДАСОФ у площині ab , має місце наступна конфігурація дейтронів (рис. 1). Спонтанна поляризація у цих кристалах внаслідок антиполярного розміщення дипольних моментів водневих зв'язків дорівнює нулю. Якщо зовнішнє електричне поле прикладено вздовж осей a , b , c , то виникають відмінні від нуля результуючі індуковані поляризації.

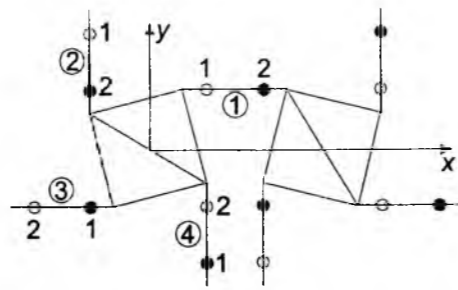


Рис. 1. Примітивна комірка гратки Браве ДАСОФ: 1, 2, 3, 4 нумерують водневі зв'язки, а 1, 2 – можливі положення протонів на зв'язках. Показано одну з числа можливих антисегнетоелектричних протонних конфігурацій.

Модельний гамільтоніан дейтронної системи ДАСОФ з врахуванням короткосяжних і далекосяжних взаємодій при прикладанні до кристалу механічних напруг $\sigma_6 = \sigma_{xy}$ і $\sigma_4 = \sigma_{yz}$ та зовнішніх електричних полів E_3 і E_1 , які напрямлені вздовж кристалографічних осей c і a , складається із "затравочної" та псевдоспінової частин. "Затравочна" енергія відповідає гратці важких іонів і явно не залежить від конфігурації дейтронної підсистеми. Псевдоспінова частина враховує далекосяжні (\hat{H}_{long}) і короткосяжні (\hat{H}_{short}) взаємодії дейтронів поблизу тетрадрів PO_4 та взаємодію з електричними полями E_1 і E_3 . Отже:

$$\hat{H} = NU_{seed} + \hat{H}_{long} + \hat{H}_{short} - \sum_{qf} (\mu_{f1} E_1 + \mu_{f3} E_3) \frac{\sigma_{qf}}{2}, \quad (2.1)$$

де N – кількість примітивних комірок, σ_{qf} – оператор z -компоненти псевдоспіна, який описує стан дейтрона, що знаходиться в q -ій комірці на f -ому зв'язку. Власні значення оператора $\sigma_{qf} = \pm 1$ відповідають двом можливим рівноважним положенням дейтрона на зв'язку. Ефективні дипольні моменти примітивної комірки вздовж осей в розрахунку на дейтронний зв'язок мають наступну симетрію:

$$\mu_3 = \mu_{13} = \mu_{23} = \mu_{33} = \mu_{43},$$

$$\mu_1 = -\mu_{11} = \mu_{31}, \quad \mu_{21} = \mu_{41} = 0.$$

"Затравочна" енергія U_{seed} виражається через електричні поля E_1 і E_3 та деформації ϵ_1 , ϵ_4 і ϵ_6 . Вона складається із пружної, п'єзоелектричної та діелектричної частин:

$$U_{seed} = v \left(\frac{1}{2} \sum_{ij} c_{ij}^{E_0} \epsilon_i \epsilon_j + \frac{1}{2} c_{44}^{E_0} \epsilon_4^2 + \frac{1}{2} c_{66}^{E_0} \epsilon_6^2 - e_{14}^0 \epsilon_4 E_1 - e_{36}^0 \epsilon_6 E_3 - \frac{1}{2} \chi_{11}^{E_0} E_1^2 - \frac{1}{2} \chi_{33}^{E_0} E_3^2 \right), \quad (2.2)$$

де v – об'єм примітивної комірки, $c_{ij}^{E_0}$, $c_{44}^{E_0}$, $c_{66}^{E_0}$, e_{14}^0 , e_{36}^0 , $\chi_{11}^{E_0}$, $\chi_{33}^{E_0}$ – "затравочні" пружні сталі, коефіцієнти п'єзоелектричної напруги та діелектричні сприйнятливості. "Затравочні"

характеристики визначають температурну залежність відповідних фізичних характеристик далеко від температури фазового переходу T_c .

Гамільтоніан \hat{H}_{long} включає враховану в наближенні молекулярного поля далекосяжну взаємодію між дейтронами і непряму взаємодію дейтронів через коливання ґратки та лінійне за деформаціями ϵ_4 і ϵ_6 середнє поле [4,5], індуковане п'єзоелектричною взаємодією:

$$\hat{H}_{long} = \frac{1}{2} \sum_{ff'} J_{ff'}(qq') \frac{\langle \sigma_{qf} \rangle \langle \sigma_{qf'} \rangle}{2} - \sum_{qf} 2\mu F_{qf} \frac{\sigma_{qf}}{2}. \quad (2.3)$$

Тут використані наступні позначення:

$$2\mu F_{q1} = \mp 2\nu_a(\mathbf{k}^z) \eta^{(1)} e^{ik^z a_y} \mp 2\nu_a(0) \eta_{13}^{(1)x} + 2\nu_c(0) \eta^{(1)z} \mp 2\psi_4 \epsilon_4 - 2\psi_6 \epsilon_6,$$

$$2\mu F_{q2} = \pm 2\nu_a(\mathbf{k}^z) \eta^{(1)} e^{ik^z a_y} \pm 2\nu_a(0) \eta_{24}^{(1)x} + 2\nu_c(0) \eta^{(1)z} - 2\psi_4 \epsilon_4 - 2\psi_6 \epsilon_6, \quad (2.4)$$

де враховано, що унарні функції розподілу дейтронів можна представити у вигляді суми модульованої частини та однорідних доданків, що зумовлені електричними полями:

$$\langle \sigma_{q1} \rangle = -\eta^{(1)} e^{ik^z a_y} - \eta_{13}^{(1)x} + \eta^{(1)z},$$

$$\langle \sigma_{q2} \rangle = \eta^{(1)} e^{ik^z a_y} + \eta_{24}^{(1)x} + \eta^{(1)z},$$

$$\langle \sigma_{q3} \rangle = \eta^{(1)} e^{ik^z a_y} + \eta_{13}^{(1)x} + \eta^{(1)z},$$

$$\langle \sigma_{q4} \rangle = -\eta^{(1)} e^{ik^z a_y} - \eta_{24}^{(1)x} + \eta^{(1)z}.$$

У (2.4) використані такі позначення:

$$\nu_a(\mathbf{k}^z) = \nu_a^0(\mathbf{k}^z) + \sum_i \psi_{ai}(\mathbf{k}^z) \epsilon_i,$$

$$\nu_a(0) = \nu_a^0(0) + \sum_i \psi_{ai}(0) \epsilon_i,$$

$$\nu_c(0) = \nu_c^0(0) + \sum_i \psi_{ci}(0) \epsilon_i,$$

де

$$4\nu_a^0(\mathbf{k}^z) = J_{11}(\mathbf{k}^z) - J_{13}(\mathbf{k}^z),$$

$$4\psi_{ai}(\mathbf{k}^z) = \psi_{11}(\mathbf{k}^z) - \psi_{13}(\mathbf{k}^z),$$

$$4\nu_a^0(0) = J_{11}(0) - J_{13}(0),$$

$$4\nu_c^0(0) = J_{11}(0) + 2J_{12}(0) + J_{13}(0),$$

$$J_{ff'}(\mathbf{k}^z) = \sum_{\mathbf{a}_q - \mathbf{a}_{q'}} J_{ff'}(qq') e^{-ik^z(\mathbf{a}_q - \mathbf{a}_{q'})},$$

$$\psi_{ff'}(\mathbf{k}^z) = \sum_{\mathbf{a}_q - \mathbf{a}_{q'}} \psi_{ff'}(qq') e^{-ik^z(\mathbf{a}_q - \mathbf{a}_{q'})},$$

$\mathbf{a}^z = 1/2(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3)$, \mathbf{b}_1 , \mathbf{b}_2 , \mathbf{b}_3 – вектори оберненої ґратки, $e^{ik^z a_y} = \pm 1$, ψ_4 , ψ_6 – деформаційні потенціали. В (2.4) потенціал взаємодії $J_{ff'}(qq')$ розкладено в ряд за деформаціями ϵ_i , обмежуючись лінійними доданками:

$$J_{ff'}(qq') = J_{ff'}^0(qq') + \sum_i \psi_{ff'}(qq') \epsilon_i.$$

У (2.1) \hat{H}_{short} – лінійний за деформаціями ϵ_4 і ϵ_6

гамільтоніан короткосяжних взаємодій між дейтронами біля тетраедра PO_4 . При відсутності напруг і полів гамільтоніан короткосяжних взаємодій між дейтронами у сегнетоактивних сполуках сім'ї KD_2PO_4 , отриманий в [21] (модель типу Слетера-Такаґі), в якій енергії верхніх/нижніх дейтронних конфігурацій ϵ_s , двічі вироджені, бічні енергії ϵ_a вироджені чотирикратно, однократно іонізовані енергії ϵ_1 8-кратно вироджені і двічі вироджені двократно іонізовані енергії ϵ_0 , причому $\epsilon_s < \epsilon_a \ll \epsilon_1 \ll \epsilon_s$. При наявності деформацій ϵ_i , ϵ_4 і ϵ_6 внаслідок втрати системою

симетрії дзеркального повороту на кут $\frac{\pi}{4}$ навколо осі c відбувається розщеплення енергій верхніх і нижніх, бічних та однократно іонізованих конфігурацій (табл.1). Цей поворот змінює знак деформації ϵ_j ($j=4, 6$) і відповідної їй поляризації P_i ($i=1, 3$), які перетворюються по одному незвідному представленню.

Гамільтоніан короткосяжних взаємодій

$$\hat{H}_{short} = \sum_{i=1}^{16} [\hat{N}_i^A(q) E_i + \hat{N}_i^B(q) E_i],$$

де $\hat{N}_i(q) = \prod_{f=1}^4 \frac{1}{2} (1 + s_f \frac{\sigma_{qf}}{2})$ – оператор чотиричастинкової конфігурації " $s_1 s_2 s_3 s_4$ " [21], в якому s_f означає знак власного значення оператора σ_{qf} у конкретній конфігурації: $s_f = "+"$ або $"-"$, E_i – енергії конфігурацій дейтронів. Внески в конфігураційну енергію примітивної комірки є однаковими для обох тетрадрів [21,22]. В результаті, гамільтоніан \hat{H}_{short} отримано в такому вигляді:

$$\hat{H}_{short} = \sum_q \left\{ \left(\frac{\delta_{a4}}{2} + \frac{\delta_{14}}{2} \right) \epsilon_4 \left(-\frac{\sigma_{q1}}{2} + \frac{\sigma_{q3}}{2} \right) + \left(-\frac{\delta_{16}}{4} + \frac{\delta_{16}}{2} \right) \epsilon_6 \left(\frac{\sigma_{q1}}{2} + \frac{\sigma_{q2}}{2} + \frac{\sigma_{q3}}{2} + \frac{\sigma_{q4}}{2} \right) + 2(\delta_{a4} - \delta_{14}) \epsilon_4 \left(\frac{\sigma_{q1} \sigma_{q2} \sigma_{q4}}{2 \cdot 2 \cdot 2} - \frac{\sigma_{q1} \sigma_{q3} \sigma_{q4}}{2 \cdot 2 \cdot 2} \right) + (-\delta_{16} - 2\delta_{16}) \epsilon_6 \left(\frac{\sigma_{q1} \sigma_{q2} \sigma_{q3}}{2 \cdot 2 \cdot 2} + \frac{\sigma_{q1} \sigma_{q2} \sigma_{q4}}{2 \cdot 2 \cdot 2} + \frac{\sigma_{q1} \sigma_{q3} \sigma_{q4}}{2 \cdot 2 \cdot 2} + \frac{\sigma_{q2} \sigma_{q3} \sigma_{q4}}{2 \cdot 2 \cdot 2} \right) + (V_a + \delta_{a6} \epsilon_6) \left(\frac{\sigma_{q1} \sigma_{q2}}{2 \cdot 2} + \frac{\sigma_{q3} \sigma_{q4}}{2 \cdot 2} \right) + (V_a - \delta_{a6} \epsilon_6) \left(\frac{\sigma_{q2} \sigma_{q3}}{2 \cdot 2} + \frac{\sigma_{q4} \sigma_{q1}}{2 \cdot 2} \right) + U_a \left(\frac{\sigma_{q1} \sigma_{q3}}{2 \cdot 2} + \frac{\sigma_{q2} \sigma_{q4}}{2 \cdot 2} \right) + \Phi_a \frac{\sigma_{q1} \sigma_{q2} \sigma_{q3} \sigma_{q4}}{2 \cdot 2 \cdot 2 \cdot 2} \right\}, \quad (2.5)$$

де використані такі позначення:

Таблиця 1

Енергії конфігурацій дейтронів поблизу тетраедра PO₄ кристалу типу ND₄D₂PO₄

i	$\sigma_1\sigma_2\sigma_3\sigma_4$	E_{i4}	i	$\sigma_1\sigma_2\sigma_3\sigma_4$	E_{i4}
1	++++	$\varepsilon_s + \sum_{i=1}^3 \bar{\delta}_{si}\varepsilon_i - \bar{\delta}_{s6}\varepsilon_6$	9	----+	$\varepsilon_1 + \sum_{i=1}^3 \bar{\delta}_{1i}\varepsilon_i - \bar{\delta}_{16}\varepsilon_6$
2	-----	$\varepsilon_s + \sum_{i=1}^3 \bar{\delta}_{si}\varepsilon_i + \bar{\delta}_{s6}\varepsilon_6$	10	---+-	$\varepsilon_1 + \sum_{i=1}^3 \bar{\delta}_{1i}\varepsilon_i + \bar{\delta}_{14}\varepsilon_4$
3	+--+	$\varepsilon_0 + \sum_{i=1}^3 \bar{\delta}_{0i}\varepsilon_i$	11	-+---	$\varepsilon_1 + \sum_{i=1}^3 \bar{\delta}_{1i}\varepsilon_i - \bar{\delta}_{16}\varepsilon_6$
4	-+--	$\varepsilon_0 + \sum_{i=1}^3 \bar{\delta}_{0i}\varepsilon_i$	12	+----	$\varepsilon_1 + \sum_{i=1}^3 \bar{\delta}_{1i}\varepsilon_i - \bar{\delta}_{14}\varepsilon_4 - \bar{\delta}_{16}\varepsilon_6$
5	++--	$\varepsilon_a + \sum_{i=1}^3 \bar{\delta}_{ai}\varepsilon_i - \bar{\delta}_{a4}\varepsilon_4 - \bar{\delta}_{a6}\varepsilon_6$	13	++--	$\varepsilon_1 + \sum_{i=1}^3 \bar{\delta}_{1i}\varepsilon_i - \bar{\delta}_{14}\varepsilon_4 + \bar{\delta}_{16}\varepsilon_6$
6	---++	$\varepsilon_a + \sum_{i=1}^3 \bar{\delta}_{ai}\varepsilon_i + \bar{\delta}_{a4}\varepsilon_4 - \bar{\delta}_{a6}\varepsilon_6$	14	+++--	$\varepsilon_1 + \sum_{i=1}^3 \bar{\delta}_{1i}\varepsilon_i + \bar{\delta}_{16}\varepsilon_6$
7	-+++	$\varepsilon_a + \sum_{i=1}^3 \bar{\delta}_{ai}\varepsilon_i + \bar{\delta}_{a4}\varepsilon_4 + \bar{\delta}_{a6}\varepsilon_6$	15	----+	$\varepsilon_1 + \sum_{i=1}^3 \bar{\delta}_{1i}\varepsilon_i + \bar{\delta}_{14}\varepsilon_4 + \bar{\delta}_{16}\varepsilon_6$
8	+---+	$\varepsilon_a + \sum_{i=1}^3 \bar{\delta}_{ai}\varepsilon_i - \bar{\delta}_{a4}\varepsilon_4 + \bar{\delta}_{a6}\varepsilon_6$	16	+---+	$\varepsilon_1 + \sum_{i=1}^3 \bar{\delta}_{1i}\varepsilon_i + \bar{\delta}_{16}\varepsilon_6$

$$V_a = \frac{1}{2}\varepsilon' - \frac{1}{2}w_1, U_a = \frac{1}{2}\varepsilon' + \frac{1}{2}w_1, \Phi_a = 2\varepsilon' - 8w' + 2w_1.$$

Тут

$$\varepsilon' = \varepsilon_s - \varepsilon_a = \varepsilon^0 + \sum_i \delta_{si}\varepsilon_i, \quad \delta_{si} = \bar{\delta}_{si} - \bar{\delta}_{ai};$$

$$w' = \varepsilon_1 - \varepsilon_a = w^0 + \sum_i \delta_{1i}\varepsilon_i, \quad \delta_{1i} = \bar{\delta}_{1i} - \bar{\delta}_{ai};$$

$$w_1 = \varepsilon_0 - \varepsilon_a = w_1^0 + \sum_i \delta_{0i}\varepsilon_i, \quad \delta_{0i} = \bar{\delta}_{0i} - \bar{\delta}_{ai};$$

де $\varepsilon_s, \varepsilon_a, \varepsilon_1, \varepsilon_0$ – конфігураційні енергії дейтронів біля тетраедра PO₄, а ε', w', w_1 – антисегнетоелектричні енергії розширеної моделі Слетера-Такагі.

Діелектричні, п'єзоелектричні і пружні характеристики ДАСОФ будемо вивчати на основі термодинамічного потенціалу. Враховуючи специфіку кристалічної структури ДАСОФ для розрахунку термодинамічного потенціалу використаємо наближення чотиричастинкового кластера [21]. У цьому наближенні термодинамічний потенціал ДАСОФ в розрахунку на примітивну комірку має такий вигляд:

$$G = NU_{\text{серед}} + \frac{1}{2} \sum_{ff'} J_{ff'}(qq') \frac{\langle \sigma_{qf} \rangle \langle \sigma_{qf'} \rangle}{2} - \frac{1}{2} T \sum_{qf} \ln Z_{1f} - \sum_q T \ln Z_4 - N \nu (\sigma_4 \varepsilon_4 + \sigma_6 \varepsilon_6),$$

(2.6) де $Z_{1f} = \text{Sp} e^{-\beta \hat{H}_{1f}^{(1)}}$, $Z_4 = \text{Sp} e^{-\beta \hat{H}_q^{(4)}}$ – одночастинкова і чотиричастинкова статистичні суми. Одночастинковий $\hat{H}_{1f}^{(1)}$ і чотиричастинковий $\hat{H}_q^{(4)}$ гамільтоніани дейтронів деформованих ДАСОФ даються виразами:

$$\hat{H}_{q1}^{(1)} = \mp \frac{1}{\beta} \bar{x}_q \frac{\sigma_{q1}}{2} \mp \frac{1}{\beta} \bar{x}_{13} \frac{\sigma_{q1}}{2} + \frac{1}{\beta} \bar{z} \frac{\sigma_{q1}}{2}, \quad (2.7)$$

$$\hat{H}_{q2}^{(1)} = \pm \frac{1}{\beta} \bar{x}_q \frac{\sigma_{q2}}{2} \pm \frac{1}{\beta} \bar{x}_{24} \frac{\sigma_{q2}}{2} + \frac{1}{\beta} \bar{z} \frac{\sigma_{q2}}{2},$$

$$\hat{H}_q^{(4)} = \left(\frac{\delta_{a4}}{2} + \frac{\delta_{14}}{2} \right) \varepsilon_4 \left(-\frac{\sigma_{q1}}{2} + \frac{\sigma_{q3}}{2} \right) +$$

$$+ \left(-\frac{\delta_{s6}}{4} + \frac{\delta_{16}}{2} \right) \varepsilon_6 \left(\frac{\sigma_{q1}}{2} + \frac{\sigma_{q2}}{2} + \frac{\sigma_{q3}}{2} + \frac{\sigma_{q4}}{2} \right) +$$

$$+ 2(\delta_{a4} - \delta_{14}) \varepsilon_4 \left(\frac{\sigma_{q1}}{2} \frac{\sigma_{q2}}{2} \frac{\sigma_{q4}}{2} - \frac{\sigma_{q1}}{2} \frac{\sigma_{q3}}{2} \frac{\sigma_{q4}}{2} \right) +$$

$$+ (-\delta_{s6} - 2\delta_{16}) \varepsilon_6 \left(\frac{\sigma_{q1}}{2} \frac{\sigma_{q2}}{2} \frac{\sigma_{q3}}{2} + \frac{\sigma_{q1}}{2} \frac{\sigma_{q2}}{2} \frac{\sigma_{q4}}{2} +$$

$$+ \frac{\sigma_{q1}}{2} \frac{\sigma_{q3}}{2} \frac{\sigma_{q4}}{2} + \frac{\sigma_{q2}}{2} \frac{\sigma_{q3}}{2} \frac{\sigma_{q4}}{2} \right) +$$

$$+ (V_a + \delta_{a6}\varepsilon_6) \left(\frac{\sigma_{q1}}{2} \frac{\sigma_{q2}}{2} + \frac{\sigma_{q3}}{2} \frac{\sigma_{q4}}{2} \right) +$$

$$+ (V_a - \delta_{a6}\varepsilon_6) \left(\frac{\sigma_{12}}{2} \frac{\sigma_{q3}}{2} + \frac{\sigma_{q4}}{2} \frac{\sigma_{q1}}{2} \right) +$$

$$+ U_a \left(\frac{\sigma_{q1}}{2} \frac{\sigma_{q3}}{2} + \frac{\sigma_{q2}}{2} \frac{\sigma_{q4}}{2} \right) + \Phi_a \frac{\sigma_{q1}}{2} \frac{\sigma_{q2}}{2} \frac{\sigma_{q3}}{2} \frac{\sigma_{q4}}{2} -$$

$$- \frac{1}{\beta} x_q \left(-\frac{\sigma_{q1}}{2} + \frac{\sigma_{q2}}{2} + \frac{\sigma_{q3}}{2} - \frac{\sigma_{q4}}{2} \right) -$$

$$- \frac{1}{\beta} x_{13} \left(-\frac{\sigma_{q1}}{2} + \frac{\sigma_{q3}}{2} \right) - \frac{1}{\beta} x_{24} \left(\frac{\sigma_{q2}}{2} - \frac{\sigma_{q4}}{2} \right) -$$

$$- \frac{1}{\beta} z \left(\frac{\sigma_{q1}}{2} + \frac{\sigma_{q2}}{2} + \frac{\sigma_{q3}}{2} + \frac{\sigma_{q4}}{2} \right).$$

Тут використані такі позначення:

$$x_q = \beta(-\Delta_a e^{ik^2 a_q} + 2\nu_a(k^2)\eta^{(1)} e^{ik^2 a_q}),$$

$$x_{13} = \beta(-\Delta_{13} + 2\nu_a(0)\eta_{13}^{(1)x} + 2\psi_4 \varepsilon_4 + \mu_1 E_1),$$

$$x_{24} = \beta(-\Delta_{24} + 2\nu_a(0)\eta_{24}^{(1)x}),$$

$$z = \beta(-\Delta_c + 2\nu_c(0)\eta^{(1)z} - 2\psi_6 \varepsilon_6 + \mu_3 E_3),$$

$$\bar{x}_q = -\beta \Delta_a e^{ik^2 a_q} + x_q,$$

$$\bar{x}_{13} = -\beta \Delta_{13} + \bar{x}_{13}, \quad \bar{z} = -\beta \Delta_c + z,$$

а $\Delta_a, \Delta_{13}, \Delta_{24}$ і Δ_c – ефективні поля, які створені

сусідніми поза межами кластера зв'язками.

У кластерному наближенні ефективні поля $\Delta_a, \Delta_{13}, \Delta_{24}$ і Δ_c визначаються з умови самоузгодження: середнє значення псевдоспіна $\langle \sigma_{qf} \rangle$ не повинно залежати від того, за яким розподілом Гіббса (з чотиричастинковим або одночастинковим гамільтоніаном) воно розраховано [21]:

$$\text{Sp}\{\sigma_{qf} \rho_q^{(4)}\} = \text{Sp}\{\sigma_{qf} \rho_{qf}^{(1)}\},$$

де

$$\rho_q^{(4)} = \frac{e^{-\beta \hat{H}_q^{(4)}}}{\text{Sp} e^{-\beta \hat{H}_q^{(4)}}}, \quad \rho_{qf}^{(1)} = \frac{e^{-\beta \hat{H}_{qf}^{(1)}}}{\text{Sp} e^{-\beta \hat{H}_{qf}^{(1)}}}.$$

Якщо до кристалу прикладено лише поле E_1 , то унарні функції розподілу псевдоспінів, розраховані на основі гамільтоніану (2.9), мають такий вигляд:

$$\eta_{q13}^{(1)} = -\langle \sigma_{q1} \rangle = \langle \sigma_{q3} \rangle = \frac{m_{q13}}{D_{q4}} =$$

$$= \frac{1}{D_{q4}} \{ \text{sh}(x_{q13} + x_{q24} - \beta \delta_{a4} \varepsilon_4) +$$

$$+ \text{sh}(x_{q13} - x_{q24} - \beta \delta_{a4} \varepsilon_4) + 2b b_1 \text{sh}(x_{q13} - \beta \delta_{14} \varepsilon_4) \},$$

$$\eta_{q24}^{(1)} = \langle \sigma_{q2} \rangle = -\langle \sigma_{q4} \rangle = \frac{m_{q24}}{D_{q4}} =$$

$$= \frac{1}{D_{q4}} \{ \text{sh}(x_{q13} + x_{q24} - \beta \delta_{a4} \varepsilon_4) +$$

$$+ \text{sh}(x_{q13} - x_{q24} - \beta \delta_{a4} \varepsilon_4) + 2b b_1 \text{sh} x_{q24} \}, \quad (2.9)$$

$$D_{q4} = \text{ch}(x_{q13} + x_{q24} - \beta \delta_{a4} \varepsilon_4) + \text{ch}(x_{q13} - x_{q24} - \beta \delta_{a4} \varepsilon_4) +$$

$$+ 2b b_1 \text{ch}(x_{q13} - \beta \delta_{14} \varepsilon_4) + 2b b_1 \text{ch} x_{q24} + a a_s + d d_0,$$

При прикладанні до кристалу лише поздовжнього поля E_3 унарна функція розподілу псевдоспінів має вигляд:

$$\eta^{(1)z} = \frac{m_6}{D_6} =$$

$$\frac{1}{D_6} \{ a a_s \text{sh}(2z + \beta \delta_{s6} \varepsilon_6) + 2b b_1 \text{sh}(z - \beta \delta_{16} \varepsilon_6) \text{ch} x \},$$

$$D_6 = a a_s \text{ch}(2z + \beta \delta_{s6} \varepsilon_6) + \frac{1}{a_6} \text{ch} 2x + a_6 + d d_0 +$$

$$+ 2b b_1 [\text{ch}(x + z - \beta \delta_{16} \varepsilon_6) + \text{ch}(x - z + \beta \delta_{16} \varepsilon_6)].$$

В (2.10) і (2.11) використані такі позначення:

$$a = e^{-\beta \varepsilon^0}, \quad a_s = e^{-\beta \sum_i \delta_{si} \varepsilon_i}, \quad b = e^{-\beta w^0}, \quad b_1 = e^{-\beta \sum_i \delta_{1i} \varepsilon_i},$$

$$d = e^{-\beta w_1^0}, \quad d_0 = e^{-\beta \sum_i \delta_{0i} \varepsilon_i}, \quad a_6 = e^{-\beta \delta_{a6} \varepsilon_6},$$

$$x_{q13} = \frac{1}{2} \ln \frac{1 + \eta_q^{(1)} + \eta_{13}^{(1)z}}{1 - \eta_q^{(1)} + \eta_{13}^{(1)z}} + \beta \nu_a(k^2) \eta_q^{(1)} +$$

$$+ \beta \nu_a(0) \eta_{13}^{(1)x} + \beta \psi_4 \varepsilon_4 + \frac{\beta \mu_1}{2} E_1,$$

$$x_{q24} = \frac{1}{2} \ln \frac{1 + \eta_q^{(1)} + \eta_{24}^{(1)x}}{1 - \eta_q^{(1)} + \eta_{24}^{(1)x}} + \beta \nu_a(k^2) \eta_q^{(1)} + \beta \nu_a(0) \eta_{24}^{(1)x}.$$

$$z = \frac{1}{4} \ln \frac{(1 + \eta^{(1)z})^2 - \eta^{(1)z}}{(1 - \eta^{(1)z})^2 - \eta^{(1)z}} +$$

$$+ \beta [\nu_c^0(0) + \sum_i \psi_{ci}(0) \varepsilon_i] \eta^{(1)z} - \beta \psi_6 \varepsilon_6 + \frac{\beta \mu_3}{2} E_3,$$

$$x = \frac{1}{2} \ln \frac{1+\eta^{(1)}}{1-\eta^{(1)}} + \beta v_a(\mathbf{k}^z) \eta^{(1)},$$

$$\eta^{(1)} = -\langle \sigma_1 \rangle = \langle \sigma_2 \rangle = \langle \sigma_3 \rangle = -\langle \sigma_4 \rangle = \frac{1}{D} (ch2x + 2bb_1chx),$$

де $D = aa_s + ch2x + dd_0 + 4bb_1chx + 1$.

III. Статичні діелектричні, п'єзоелектричні і пружні характеристики антисегнетоелектриків типу ND₄D₂PO₄

Розрахувавши власні значення чотиричастинкового та одночастинкових гамільтоніанів, знаходимо чотиричастинкову та одночастинкові статистичні суми. В результаті, термодинамічний потенціал (2.7) на елементарну комірку у випадку прикладання окремо напруг σ_4 і σ_6 набуває вигляду:

$$g(4) = \frac{\bar{v}}{2} c_{44}^E \varepsilon_4^2 + \frac{\bar{v}}{2} \sum_{ij} c_{ij}^E \varepsilon_i \varepsilon_j - \bar{v} e_{24}^0 \varepsilon_4 E_1 + \frac{\bar{v}}{2} \chi_{11}^E E_1^2 + 2T \ln 2 + (\bar{\varepsilon}' + \sum_i \bar{\delta}_s \varepsilon_i) - 2(\bar{w}' + \sum_i \bar{\delta}_1 \varepsilon_i) + 2[v_a^{(0)}(\mathbf{k}^z) + \sum_i \psi_{ai}(\mathbf{k}^z) \varepsilon_i] \eta^{(1)2} + [v_a^{(0)}(0) + \sum_i \psi_{ai}(0) \varepsilon_i] [(\eta_{13}^{(1)x})^2 + (\eta_{24}^{(1)x})^2] - \frac{1}{2} T \ln [1 - (\eta^{(1)} + \eta_{13}^{(1)x})^2] - \frac{1}{2} T \ln [1 - (-\eta^{(1)} + \eta_{13}^{(1)x})^2] - \frac{1}{2} T \ln [1 - (\eta^{(1)} + \eta_{24}^{(1)x})^2] - \frac{1}{2} T \ln [1 - (-\eta^{(1)} + \eta_{24}^{(1)x})^2] - 2T \ln D_4 - \bar{v} \sigma_4 \varepsilon_4; \quad D_4 = D_{04}. \quad (3.1)$$

$$g(6) = \frac{\bar{v}}{2} c_{66}^E \varepsilon_6^2 + \frac{\bar{v}}{2} \sum_{ij} c_{ij}^E \varepsilon_i \varepsilon_j - \bar{v} e_{36}^0 \varepsilon_6 E_3 + \frac{\bar{v}}{2} \chi_{33}^E E_3^2 + 2T \ln 2 - 2(\bar{w}^0 + \sum_i \bar{\delta}_1 \varepsilon_i) + (\bar{\varepsilon}^0 + \sum_i \bar{\delta}_s \varepsilon_i) + 2v_a(\mathbf{k}^z) \eta^{(1)2} + 2v_c(0) (\eta^{(1)z})^2 - T \ln [1 - (\eta^{(1)} - \eta^{(1)z})^2] - T \ln [1 - (\eta^{(1)} + \eta^{(1)z})^2] - 2T \ln D_6 - \bar{v} \sigma_6 \varepsilon_6,$$

де $\bar{v} = \frac{v}{k_B}$, k_B – стала Больцмана,

З умов термодинамічної рівноваги

$$\frac{1}{\bar{v}} \left(\frac{\partial g(4)}{\partial \varepsilon_i} \right)_{\varepsilon_i=0} = 0, \quad \frac{1}{\bar{v}} \left(\frac{\partial g(4)}{\partial E_4} \right)_{E_4} = 0, \quad \frac{1}{\bar{v}} \left(\frac{\partial g(4)}{\partial E_1} \right)_{\sigma_4} = -P_1$$

$$\frac{1}{\bar{v}} \left(\frac{\partial g(6)}{\partial \varepsilon_i} \right)_{\varepsilon_i=0} = 0, \quad \frac{1}{\bar{v}} \left(\frac{\partial g(6)}{\partial E_6} \right)_{E_6} = 0, \quad \frac{1}{\bar{v}} \left(\frac{\partial g(6)}{\partial E_3} \right)_{\sigma_6} = -P_3$$

отримуємо рівняння для деформацій ε_i , ε_4 і ε_6 та поляризацій P_i і P_3 (в границі $w'_i \rightarrow \infty$):

$$0 = \sum_j c_{ij}^E \varepsilon_j + \frac{\delta_{si}}{v} \left(1 + \frac{2aa_s}{D_4} \right) - \frac{2\delta_{1i}}{v} \left(1 - \frac{\kappa_{31}^b + \kappa_{32}^b}{D_4} \right) - \frac{2}{v} \psi_{ai}(\mathbf{k}^z) \eta^{(1)2} - \frac{1}{v} \psi_{ai}(0) [(\eta_{13}^{(1)x})^2 + (\eta_{24}^{(1)x})^2] \quad (3.2)$$

$$0 = \sum_j c_{ij}^E \varepsilon_j + \frac{\delta_{si}}{v} \left(1 + \frac{2N_s}{D_6} \right) - \frac{2\delta_{1i}}{v} \left(1 - \frac{2N_1 chx}{D_6} \right) - \frac{2}{v} \psi_{ai}(\mathbf{k}^z) \eta^{(1)2} - \frac{2}{v} \psi_{ai}(0) (\eta^{(1)z})^2, \\ \sigma_4 = c_{44}^E \varepsilon_4 - e_{14}^0 E_1 - 2 \frac{\psi_4 m_{13}}{v D_4} + \frac{2\delta_{a4} \kappa_{s1}}{v D_4} + \frac{2\delta_{14} \kappa_{s1}^b}{v D_4}, \\ \sigma_6 = c_{66}^E \varepsilon_6 - e_{36}^0 E_3 - \frac{2}{v} \delta_{s6} \frac{N_{s6}}{D_6} + \frac{2}{v} \delta_{16} \frac{N_{16} chx}{D_6} + \frac{2}{v} \delta_{a6} \frac{N_{a6}}{D_6} + \frac{4}{v} \psi_{a6} \eta^{(1)z}, \quad (3.3)$$

$$P_1 = e_{14}^0 \varepsilon_4 + \chi_{11}^E E_1 + \frac{\mu_1 m_{13}}{v D_4}, \quad m_{13} = m_{013}, \\ P_3 = e_{36}^0 \varepsilon_6 + \chi_{33}^E E_3 + 2 \frac{\mu_3 m_6}{v D_6}. \quad (3.4)$$

Тут використані такі позначення:

$$\kappa_{s1} = sh(x_{13} + x_{24} - \beta \delta_{a4} \varepsilon_4) \pm sh(x_{13} - x_{24} - \beta \delta_{a4} \varepsilon_4), \\ \kappa_{s1}^b = 2bb_1 sh(x_{13} - \beta \delta_{14} \varepsilon_4), \quad \kappa_{s2}^b = 2bb_1 shx_{24}, \\ x_{13} = x_{013}, \quad x_{24} = x_{024}, \\ N_s = aa_s ch(2z + \beta \delta_{s6} \varepsilon_6), \quad N_1 = bb_1 ch(z - \beta \delta_{16} \varepsilon_6), \\ N_{s6} = aa_s sh(2z + \beta \delta_{s6} \varepsilon_6), \\ N_{16} = 4bb_1 sh(z - \beta \delta_{16} \varepsilon_6), \quad N_{a6} = a_6 - \frac{ch2x}{a_6}.$$

За початковий стан кристалу виберемо такий стан, який при температурі $T = T_N + 0$ відповідає нульовій деформації ($\varepsilon_i = 0$, $\varepsilon_4 = 0$, $\varepsilon_6 = 0$) при нульовому тиску і відсутності зовнішнього поля. Тоді з рівнянь (3.2) знаходимо зв'язок між параметрами δ_{si} і δ_{1i} :

$$\delta_{1i}^+ = \delta_{si}^+ \frac{2 + 3e^{-\frac{E_0}{T_N}} + 4e^{-\frac{E_0}{T_N}}}{4 + 2e^{-\frac{E_0}{T_N}}}.$$

При переході в антисегнетоелектричну фазу в напрямку осей a і b виникає деформація розтягу $\varepsilon_1(T_N) = 2,7 \cdot 10^{-3}$ і $\varepsilon_2(T_N) = 4 \cdot 10^{-3}$, а в напрямку осі c – деформація стиску $\varepsilon_3(T_N) = -8 \cdot 10^{-3}$ [23]. Тоді із системи рівнянь (3.2) отримуємо рівняння для визначення параметрів δ_{1i} , δ_{si} , $\psi_{ai}(\mathbf{k}^z)$ при $T < T_N$.

Використовуючи співвідношення (3.3) і (3.4) знаходимо вирази для поперечних і поздовжніх діелектричних, п'єзоелектричних і пружних характеристик ДАСОФ, а саме:

ізотермічні статичні діелектричні сприйнятливості механічно затиснутого недеформованого кристалу

$$\chi_{11}^E = \chi_{11}^E + \bar{v} \frac{\mu_1^2}{v^2} \frac{1}{2T} \left[\frac{\kappa_1^b}{D - 2\kappa_1^b \varphi_a^n(0)} + \frac{\kappa_2}{D - 2\kappa_2 \varphi_a^n(0)} \right],$$

$$\chi_{33}^E = \chi_{33}^E + \bar{v} \frac{\mu_3^2}{v^2} \frac{1}{2T} \frac{2\kappa_6}{D - 2\kappa_6 \varphi_c^n}, \quad (3.5)$$

де

$$\kappa_1^b = 1 + bb_1 chx, \quad \kappa_6 = bb_1 chx + aa_s, \\ \kappa_2 = \kappa + \kappa_2^b = ch2x - \eta^{(1)} sh2x + bb_1 chx - \eta^{(1)} 2bb_1 shx,$$

$$\varphi_a^n(0) = \frac{1}{1 - \eta^{(1)2}} + \beta v_a(0),$$

$$\varphi_c^n = \frac{1}{1 - \eta^{(1)2}} + \beta v_c(0);$$

ізотермічні коефіцієнти п'єзоелектричної напруги

$$e_{14} = e_{14}^0 + \frac{\mu_1}{v} \beta \left[\frac{\psi_4 \kappa_1^b - \delta_{a4} - \delta_{14} \kappa^b}{D - 2\kappa_1^b \varphi_a^n(0)} + \frac{\psi_4 \kappa_2 - \delta_{a4} \kappa - \delta_{14} \kappa^b}{D - 2\kappa_2 \varphi_a^n(0)} \right], \\ e_{36} = e_{36}^0 + 2 \frac{\mu_3}{v} \beta \frac{-2\psi_6 \kappa_6 + f_6}{D - 2\kappa_6 \varphi_c^n}, \quad (3.6)$$

де

$$\kappa^b = bb_1 chx, \quad f_6 = \delta_{s6} aa_s - \delta_{16} 2bb_1 chx;$$

ізотермічні пружні сталі при сталому полі недеформованого кристалу в антисегнетоелектричній фазі в такому вигляді:

$$c_{44}^E = c_{44}^E - \frac{2\psi_4}{v} \beta \frac{\psi_4 \kappa_1^b - (\delta_{a4} + \delta_{14} \kappa^b)}{D - 2\kappa_1^b \varphi_a^n(0)} - \frac{4\varphi_a^n(0)}{v} \beta \frac{(\delta_{a4} + \delta_{14} \kappa^b)(\delta_{a4} \kappa + \delta_{14} \kappa^b)}{D[D - 2\kappa_1^b \varphi_a^n(0)]} - \frac{2\psi_4}{v} \beta \frac{\psi_4 \kappa_2 - (\delta_{a4} \kappa + \delta_{14} \kappa^b)}{D - 2\kappa_2 \varphi_a^n(0)} - \frac{4\varphi_a^n(0)}{v} \beta \frac{(\delta_{a4} + \delta_{14} \kappa^b)(\delta_{a4} \kappa + \delta_{14} \kappa^b)}{D[D - 2\kappa_2 \varphi_a^n(0)]} - \frac{2\beta}{vD} [\delta_{a4}^2 (ch2x + 1) + \delta_{14}^2 2bb_1 chx] + \frac{2\beta}{vD^2} (\delta_{a4} sh2x + \delta_{14} 2bb_1 shx)^2, \\ c_{66}^E = c_{66}^E + \frac{8\psi_6}{v} \beta \frac{(-\psi_6 \kappa_6 + f_6)}{D - 2\kappa_6 \varphi_c^n} - \frac{4\beta \varphi_c^n f_6^2}{vD(D - 2\kappa_6 \varphi_c^n)} - \frac{2\beta}{vD} (\delta_{16}^2 4bb_1 chx + \delta_{s6}^2 aa_s + \delta_{a6}^2 ch^2 x); \quad (3.7) \\ c_{ij}^E = c_{ij}^E - \frac{4\beta}{v[D - 2\kappa_2 \varphi_a^n(\mathbf{k}^z)]} \{ \psi_{ai}(\mathbf{k}^z) \psi_{aj}(\mathbf{k}^z) 2\kappa_2 \eta^{(1)2} + \psi_{ai}(\mathbf{k}^z) (-2\delta_{1j} r_1 + \delta_{sj} r_2) \eta^{(1)} + \psi_{aj}(\mathbf{k}^z) (-2\delta_{1i} r_1 + \delta_{si} r_2) \eta^{(1)} \} - \frac{4\varphi_a^n(\mathbf{k}^z) \beta}{vD[D - 2\kappa_2 \varphi_a^n(\mathbf{k}^z)]} (-2\delta_{1j} r_1 + \delta_{sj} r_2) (-2\delta_{1i} r_1 + \delta_{si} r_2) - \frac{2\beta}{vD^2} (\delta_{1i} 4bb_1 chx + \delta_{s6} aa_s) (\delta_{1j} 4bb_1 chx + \delta_{sj} aa_s) + \frac{2}{vD} (\delta_{1i} \delta_{1j} 4bb_1 chx + \delta_{si} \delta_{sj} aa_s),$$

де

$$\varphi_a^n(\mathbf{k}^z) = \frac{1}{1 - \eta^{(1)2}} + \beta [v_a^0(\mathbf{k}^z) + \sum_i \psi_{ai}(\mathbf{k}^z) \varepsilon_i],$$

$$r_1 = bb_1 (shx - 2\eta^{(1)} chx), \quad r_2 = \eta^{(1)} aa_s;$$

ізотермічні сталі п'єзоелектричної напруги

$$h_{14} = \frac{e_{14}}{\chi_{11}^E}, \quad h_{36} = \frac{e_{36}}{\chi_{33}^E}; \quad (3.8)$$

ізотермічні пружні сталі при сталій поляризації

$$c_{44}^P = c_{44}^E + e_{14} h_{14}, \quad c_{66}^P = c_{66}^E + e_{36} h_{36}; \quad (3.9)$$

ізотермічні коефіцієнти п'єзоелектричної деформації

$$d_{14} = \frac{e_{14}}{c_{44}^E}, \quad d_{36} = \frac{e_{36}}{c_{66}^E}; \quad (3.10)$$

ізотермічні сталі п'єзоелектричної деформації

$$g_{14} = \frac{h_{14}}{c_{44}^P}, \quad g_{36} = \frac{h_{36}}{c_{66}^P}; \quad (3.11)$$

ізотермічні статичні діелектричні сприйнятливості вільного кристалу

$$\chi_{11}^\sigma = \chi_{11}^E + e_{14} d_{14}, \quad \chi_{33}^\sigma = \chi_{33}^E + e_{36} d_{36}. \quad (3.12)$$

IV. Порівняння результатів числових розрахунків з експериментальними даними

Перейдемо тепер до аналізу результатів числових розрахунків діелектричних, п'єзоелектричних та пружних характеристик кристалів NH₄H₂PO₄ та ND₄D₂PO₄ і порівняємо їх з відповідними експериментальними даними. Відзначимо, що розвинена в попередніх розділах теорія, строго кажучи, справедлива для кристалів типу ND₄D₂PO₄. Приймаючи до уваги встановлений в роботах [13,14] ефект пригнічення тунелювання в сегнетоактивних сполуках сім'ї KN₂PO₄, будемо вважати, що запропонована в цій роботі теорія справедлива і для NH₄H₂PO₄. Оскільки більшість експериментальних даних для розрахованих нами фізичних характеристик антисегнетоелектриків типу ND₄D₂PO₄ наявні лише у випадку параелектричної фази, то і числові розрахунки цих характеристик проведемо лише для температур $T > T_N$.

Для розрахунку в параелектричній фазі температурних залежностей фізичних характеристик кристалів NH₄H₂PO₄ і ND₄D₂PO₄, отриманих в рамках розвиненої теорії, необхідно задати значення таких параметрів:

- енергій протонних і дейтронних конфігурацій ε_H^0 , w_H^0 , ε_D^0 , w_D^0 ;
- параметрів далекоюсяжної взаємодії $v_{cH}^0(0)$, $v_{cD}^0(0)$, $v_{aH}^0(0)$ і $v_{aD}^0(0)$;
- деформаційних потенціалів ψ_6 , δ_{s6} , δ_{16} , δ_{a6} , δ_{1s} ; ψ_4 , δ_{a4} , δ_{14} ; δ_{si}
- ефективних дипольних моментів μ_{3H} , μ_{3D} , μ_{1H} і μ_{1D} ;

– “затравочних” статичної діелектричної сприйнятливості χ_{33}^E , χ_{11}^E , коефіцієнтів п'єзоелектричної напруги e_{36}^0 , e_{14}^0 , пружних сталей c_{66}^E , c_{44}^E , c_{ij}^0 .

При розрахунках об'єм примітивної комірки у кристалу NH₄H₂PO₄ взято рівним $0,211 \cdot 10^{-21} \text{ см}^3$ [23], а ND₄D₂PO₄ – $0,213 \cdot 10^{-21} \text{ см}^3$ [24].

Таблиця 2

Набори оптимальних модельних параметрів для кристалів NH ₄ H ₂ PO ₄ і ND ₄ D ₂ PO ₄											
	T _N	$\frac{\epsilon''_0}{k_B}$	$\frac{w''_0}{k_B}$	$\frac{\nu''_0(0)}{k_B}$	$\frac{\nu''_c}{k_B}$	$\mu_1 \cdot 10^{-18}$	$\mu_3 \cdot 10^{-18}$	$\chi_{11}^{0\epsilon}$	$\chi_{33}^{0\epsilon}$		
	(K)	(K)	(K)	(K)	(K)	(esu·cm)	(esn·cm)				
ADP	148	20	490,0	-40,00	-10,00	6,45	2,10	0,70	0,23		
DADP	240	78,8	715,4	-54,70	-17,35	7,29	2,75	0,58	0,34		
	$\frac{\psi_4}{k_B}$	$\frac{\delta_{a1}}{k_B}$	$\frac{\delta_{11}}{k_B}$	$e_{14}^0 \cdot 10^4$	$c_{44}^{E0} \cdot 10^{-10}$	$\frac{\psi_6}{k_B}$	$\frac{\delta_{36}}{k_B}$	$\frac{\delta_{a6}}{k_B}$	$\frac{\delta_{16}}{k_B}$	$e_{36}^0 \cdot 10^4$	$c_{66}^0 \cdot 10^{-10}$
	(K)	(K)	(K)	(esu/cm ²)	(dyn/cm ²)	(K)	(K)	(K)	(K)	(esu/cm ²)	(dyn/cm ²)
ADP	120	94	82	0,025	8,9	-160	1400	100	-300	1,0	7,9
DADP	225	100	100	0,3	9,0	-200	2000	200	-100	2,8	7,6
	$\frac{\delta_{11}}{k_B}$	$\frac{\delta_{22}}{k_B}$	$\frac{\delta_{33}}{k_B}$	$c_{11}^0 \cdot 10^{-10}$	$c_{12}^0 \cdot 10^{-10}$	$c_{13}^0 \cdot 10^{-10}$	$c_{33}^0 \cdot 10^{-10}$				
	(K)	(K)	(K)	(dyn/cm ²)	(dyn/cm ²)	(dyn/cm ²)	(dyn/cm ²)				
ADP	100	100	100	78	-22	14,5	30,5				

Для визначення перерахованих вище параметрів ми використали експериментальні дані для температурних залежностей розрахованих фізичних характеристик кристалів NH₄H₂PO₄ і ND₄D₂PO₄. Оптимальний набір параметрів, який використано для розрахунку фізичних характеристик досліджуваних кристалів, наведено в табл.2.

Перейдемо тепер до обговорення результатів розрахунку фізичних характеристик кристалів NH₄H₂PO₄ і ND₄D₂PO₄ в рамках запропонованої теорії і порівняємо отримані результати з відповідними експериментальними даними. На рис.2, 3 разом з наявними експериментальними даними представлені розраховані температурні залежності поперечних і поздовжніх статичних діелектричних проникностей антисегнетоелектриків NH₄H₂PO₄ (а) і ND₄D₂PO₄ (б).

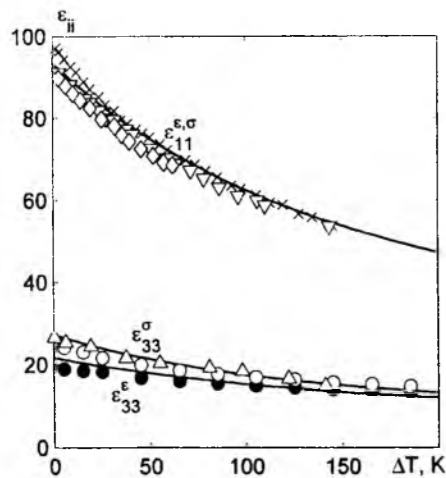


Рис. 2. Температурна залежність статичних діелектричних проникностей NH₄H₂PO₄: x – [25]; diamond – [26]; inverted triangle – [27]; triangle – [28]; circle – [29].

Видно, що результати розрахунку ϵ''_{11} і ϵ''_{33} практично співпадають (різниця між ними не більша ніж 0.02%), що узгоджується з експериментальними даними. В той же час ϵ''_{33} на ~18% більша за ϵ''_{11} і

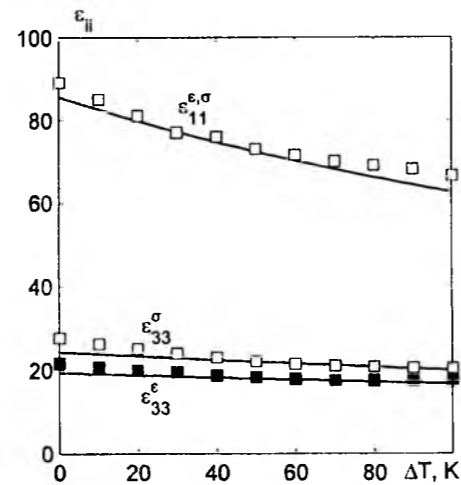


Рис. 3. Температурна залежність статичних діелектричних проникностей ND₄D₂PO₄: square – [30]; circle – [31].

різниця між ними практично не змінюється з ростом температури. Результати розрахунку ϵ''_{33} і ϵ''_{11} добре узгоджується з експериментальними даними.

Відзначимо, що у випадку кристалів K(H_{1-x}D_x)₂PO₄ при наближенні в параелектричній фазі до температури фазового переходу величина ϵ''_{33} зростає за гіперболічним законом, досягаючи при $T = T_c$ дуже великих значень. Різниця між значеннями ϵ''_{33} і ϵ''_{11} швидко зменшується при збільшенні температури [17]. Максимальне значення ϵ''_{11} у кристалах N(H_{1-x}D_x)₄(H_{1-x}D_x)₂PO₄ при $T = T_N$ є порядку 95, а в кристалах K(H_{1-x}D_x)₂PO₄ при $T = T_c$ $\epsilon''_{11} \approx 60$ і при збільшенні температури зменшується значно повільніше, ніж проникність N(H_{1-x}D_x)₄(H_{1-x}D_x)₂PO₄.

На рис.4, 5 разом з наявними експериментальними даними наведені температурні залежності коефіцієнтів і сталей п'єзоелектричної деформації і напруги кристалів NH₄H₂PO₄ і ND₄D₂PO₄. Видно, що має місце добра кількісна згода теоретичних

результатів з експериментальними даними.

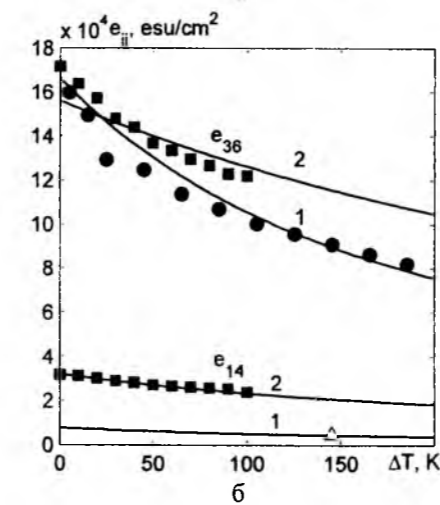
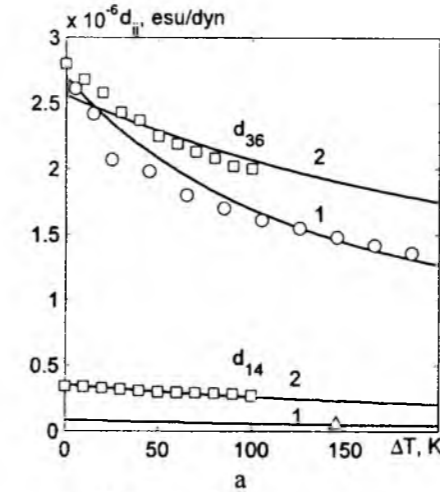


Рис. 4. Температурна залежність коефіцієнта п'єзоелектричної деформації (а) і коефіцієнта п'єзоелектричної напруги (б) кристалів NH₄H₂PO₄ (1) і ND₄D₂PO₄ (2): square – [30]; circle – [29]; triangle – [31].

При температурі $T = T_N$ коефіцієнти d_{36} і e_{36} набувають скінчених значень, а при збільшенні температури зменшуються. Слід відзначити, що з ростом температури ΔT в межах від 0 до 170K для антисегнетоелектрика NH₄H₂PO₄ d_{36} зменшується в

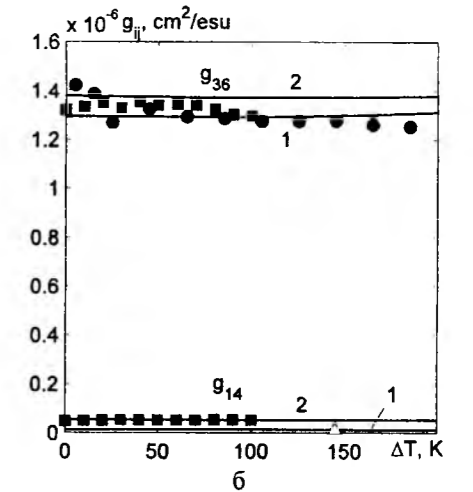
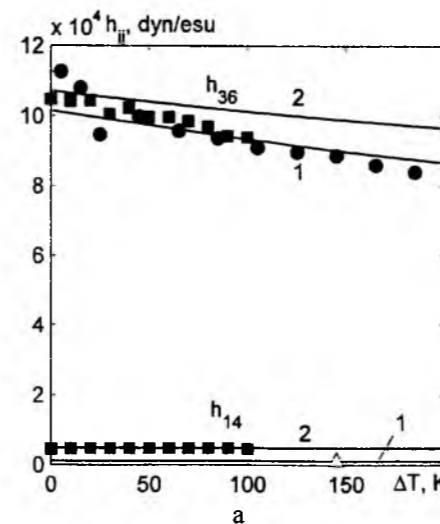
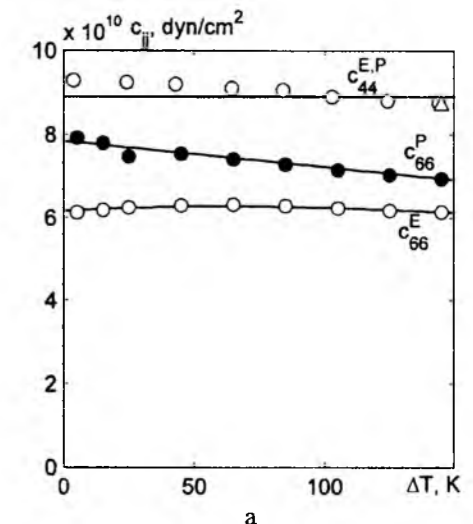


Рис. 5. Температурна залежність сталей п'єзоелектричної напруги (а) і деформації (б) кристалів NH₄H₂PO₄ (1) і ND₄D₂PO₄ (2): square – [30]; circle – [29]; triangle – [31].

2.1 рази, e_{36} – в 2.0 рази, h_{36} – в 1.4 рази, g_{36} – в 1.1 рази. В той же час в цій же області температур для сегнетоелектрика KН₂PO₄ d_{36} зменшується в 88 разів, e_{36} – в 44.5 рази, h_{36} – в 1.4 рази, g_{36} – в 1.2 рази [29].

Значення п'єзомодулів d_{14} , e_{14} , h_{36} і g_{36} кристалів N(H_{1-x}D_x)₄(H_{1-x}D_x)₂PO₄ є одного порядку із значеннями цих же характеристик кристалів K(H_{1-x}D_x)₂PO₄.

Розраховані температурні залежності пружних сталей $c_{44}^{E,P}$ і $c_{66}^{E,P}$ кристалів NH₄H₂PO₄ (а) і ND₄D₂PO₄ (б), разом з наявними експериментальними даними, наведено на рис.6. Має місце добра кількісна згода теоретичних результатів з експериментальними даними. В кристалах же K(H_{1-x}D_x)₂PO₄ пружна стала c_{66}^E при температурі фазового переходу набуває мінімального значення [17]. На рис.7 наведено розраховані температурні залежності пружних сталей $c_{ij}^{E,P}$ кристалів NH₄H₂PO₄ і відповідні експериментальні дані, які, як видно,



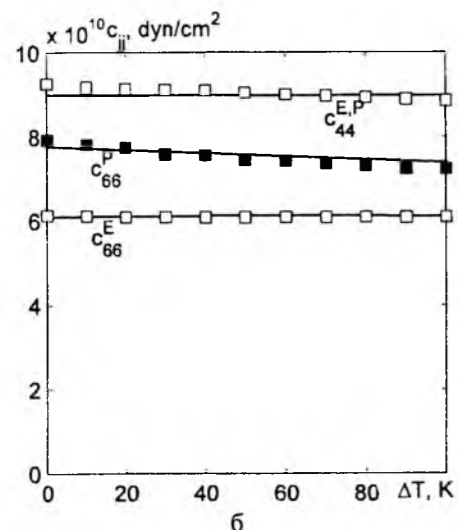


Рис. 6. Температурна залежність пружних сталей $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (а) і $\text{ND}_4\text{D}_2\text{PO}_4$ (б): \square, \blacksquare – [30]; \circ, \bullet – [29]; Δ – [31].

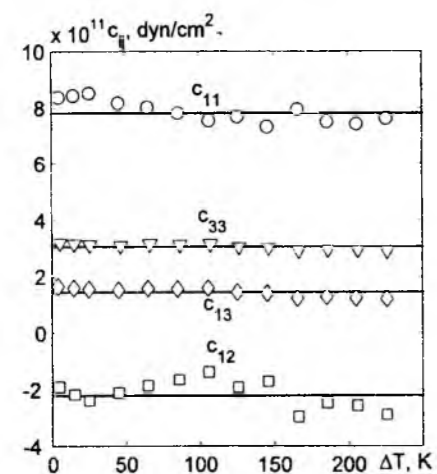


Рис. 7. Температурна залежність пружних сталей c_{ij} кристалу $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. $\circ, \square, \diamond, \nabla$ – значення пружних сталей, перерахованих через S_{ij} [29].

задовільно узгоджуються з теоретичними

результатами.

Заключні зауваження

У даній статті в рамках модифікованої моделі протонного впорядкування з врахуванням лінійних за деформаціями ϵ_i , ϵ_6 і ϵ_4 внесків в енергію протонної системи, але без врахування тунелювання в наближенні чотиричастинкового кластера розраховані відповідні термодинамічні потенціали. Використовуючи відповідні рівняння стану, розраховано поздовжню і поперечну діелектричні проникності механічно затиснутого і механічно вільного кристалів, їх поперечні і поздовжні п'єзоелектричні характеристики і пружні сталі. Отримано оптимальні набори параметрів теорії і "затравочних" характеристик для антисегнетоелектриків $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ і $\text{ND}_4\text{D}_2\text{PO}_4$, які дали можливість отримати добрий кількісний опис наявних для цих кристалів відповідних експериментальних даних. Порівняння отриманих нами результатів для діелектричних, п'єзоелектричних і пружних характеристик антисегнетоелектриків $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ і $\text{ND}_4\text{D}_2\text{PO}_4$ з відповідними результатами робіт [7]-[9] свідчить про те, що тунелювання практично не впливає на їх поведінку. Розрахунки динамічних діелектричних характеристик антисегнетоелектриків $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ і $\text{ND}_4\text{D}_2\text{PO}_4$ будуть представлені в окремих роботах.

Левицький Р.Р. – доктор фізико-математичних наук, професор, провідний науковий співробітник інституту фізики конденсованих систем НАН України;
Зачек І.Р. – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри фізики національного університету "Львівська політехніка";
Вдович А.С. – інженер I категорії інституту фізики конденсованих систем НАН України.

- [1] Sh. Yomosa, T. Nagamiya. The phase transition and the piezoelectric effect of KH_2PO_4 . // *Progr. Theor. Phys.*, **4** (3), pp. 263-274 (1949).
- [2] J.C. Slater. Theory of the transition in KH_2PO_4 . // *J. Chem. Phys.*, **9** (1), pp. 16-33 (1941).
- [3] І.В. Стасюк, Н.М. Камінська. Теорія спонтанної поляризації і деформації сегнетоелектриків типу KH_2PO_4 . // *УФЖ*, **19**(2), сс. 237-252 (1974).
- [4] І.В. Стасюк, І.Н. Билецкий. Влияние всестороннего и одноосного давления на сегнетоэлектрический фазовый переход в кристаллах типа KH_2PO_4 . // *Изв. АН СССР, сер. физ.*, **47**, с.705 (1983).
- [5] І.В. Стасюк, І.Н. Билецкий, О.Н. Стягар. Индуцированные внешним давлением фазовые переходы в кристаллах KD_2PO_4 . // *УФЖ*, **31**(4), сс. 567-571 (1986).
- [6] I.V. Stasyuk, R.R. Levitskii, I.R. Zachek, A.P. Moina. The KD_2PO_4 ferroelectrics in external fields conjugate to the order parameter: Shear stress σ_6 . // *Phys. Rev. B*, **62**(10), pp.6198-6207 (2000).
- [7] Р.Р. Левицький, Б.М. Лісний, Теорія п'єзоелектричних, пружних та діелектричних властивостей кристалів сім'ї KH_2PO_4 при деформації u_6 . Фазовий перехід та п'єзоэффект у кристалі KH_2PO_4 . // *Журн. фіз. докл.*, **7**(4), сс. 431-445 (2003).
- [8] R.R. Levitskii, B.M. Lisnii. Theory of related to shear strain u_6 physical properties of ferroelectrics and antiferroelectrics of the KH_2PO_4 family // *Phys. stat. sol. (b)*, **241**(6), pp.1350-1368 (2004).

- [9] B.M. Lisnii, R.R. Levitskii. Theory of physical properties of ferro- and antiferroelectrics of the KH_2PO_4 family related to strains u_4 and u_5 . // *Ukr. J. Phys.*, **49**(7), pp.701-709 (2004).
- [10] I.V. Stasyuk, R.R. Levitskii, A.P. Moina, B.M. Lisnii. Longitudinal field influence on phase transition and physical properties of the KH_2PO_4 family ferroelectrics. // *Ferroelectrics*, **254**, pp. 213-227 (2001).
- [11] B.M. Lisnii, R.R. Levitskii, O.R. Baran. Influence of electric field E_3 and mechanical shear stress σ_6 on KH_2PO_4 crystal ferroelectric phase transition. // *Phase Transitions*, **80** (1-2), pp. 25-30 (2007).
- [12] І.В. Стасюк, Р.Р. Левицький, А.П. Моїна, О.В. Величко. Вплив зовнішніх полів на сегнетоелектрики типу лад-безлад. // *УФЖ: Огляди*, **1**, сс. 3-6 (2008).
- [13] I.V. Stasyuk, R.R. Levitskii, N.A. Korinevskii. Collective vibrations of protons in compounds of KH_2PO_4 -type. The cluster approximation // *Phys. Stat. Sol. (b)*, **91**(2), pp. 541-550 (1979).
- [14] Кориневский Н.А., Левицкий Р.Р. Динамическая теория ортофосфатов в кластерном приближении // *Теорет. и мат. физика*, **42**(3), сс. 416-429 (1980).
- [15] Р.Р. Левицький, І.Р. Зачек, Е.В. Миц, А.А. Волков, Г.В. Козлов, С.П. Лебедев. Продольная и поперечная релаксация в $\text{ND}_4\text{D}_2\text{PO}_4$. // Препринт АН УССР. Ин-т теор. физ.; ИТФ-82-2Р, Киев, 30 с. (1982).
- [16] G.V. Kozlov, S.P. Lebedev, A.M. Prokhorov, A.A. Volkov. Investigation of ferroelectric excitations in hydrogen-bond crystals using the method of submillimeter spectroscopy // *J. Phys. Soc. Japan*, **49** Suppl, pp. 188-190 (1980).
- [17] Левицький Р.Р., Зачек І.Р., Вдович А.С. Поздовжні діелектричні, п'єзоелектричні, пружні, динамічні та теплові властивості сегнетоелектриків типу KH_2PO_4 . // Препринт НАН України. Ін-т фіз. конд. систем; ІСМР-06-08U, Львів, 116 с. (2006).
- [18] Р.Р. Левицький, І.Р. Зачек, А.С. Вдович. Поперечні діелектричні, п'єзоелектричні, пружні та динамічні властивості сегнетоелектриків типу KH_2PO_4 . // Препринт НАН України. Ін-т фіз. конд. систем; ІСМР-07-24U, Львів, 80 с. (2007).
- [19] Р.Р. Левицький, І.Р. Зачек, А.С. Вдович. Поздовжні статичні діелектричні, п'єзоелектричні, пружні, електрострикційні та динамічні діелектричні властивості антисегнетоелектриків типу $\text{ND}_4\text{D}_2\text{PO}_4$. // Препринт НАН України. Ін-т фіз. конд. систем; ІСМР-08-19U, Львів, 61 с. (2008).
- [20] Р.Р. Левицький, І.Р. Зачек, А.С. Вдович. Поперечні статичні діелектричні, п'єзоелектричні, пружні, електрострикційні та динамічні діелектричні властивості антисегнетоелектриків типу $\text{ND}_4\text{D}_2\text{PO}_4$. // Препринт НАН України. Ін-т фіз. конд. систем; ІСМР-08-20U, Львів, 46 с. (2008).
- [21] Р.Р. Левицький, Н.А. Кориневский, І.В. Стасюк. Теорія протонного упорядочения в сегнето- и антисегнетоэлектриках типа ортофосфатов // *УФЖ*, **19** (8), сс.1289-1297 (1974).
- [22] R.R. Levitsky, N.A. Korinevsky, I.V. Stasyuk. Distribution function and thermodynamical properties of KD_2PO_4 , and $\text{ND}_4\text{D}_2\text{PO}_4$ type crystals // *Phys. Stat. Sol. (b)*, **88**(1), pp. 51-63 (1978).
- [23] В. Кенциг. *Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики*. ИЛ, М., 234с (1960).
- [24] Т. Fukami. X-ray Study of crystal structure of $\text{ND}_4\text{D}_2\text{PO}_4$ in the antiferroelectric phase // *J. Phys. Soc. Jpn.*, **57**(4), pp. 1287-1290 (1988).
- [25] Е.Н. Волкова, А.Н. Израиленко. Некоторые физические свойства твердых растворов ADP - DADP // *Кристаллография*, **28**(6), сс. 1217-1219 (1983).
- [26] Y. Ono, T. Nikita, T. Ikeda. Phase transitions in mixed crystal system $\text{K}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$. // *J. Phys. Soc. Jpn.*, **56**(2), pp. 577-588 (1987).
- [27] K.S. Lee, K.T. Kim, J.J. Kim. KDP impurity effects on antiferroelectric phase transition of ADP crystal // *Jpn. J. of Appl. Phys.*, **24**(Suppl. 24-2), pp. 969-971 (1985).
- [28] B. Matthias, W. Merz, P. Scherrer. Das seignetteelektrische Gitter vom KH_2PO_4 -Typus und das Verhalten der NH_4 -Rotationsumwandlung bei $(\text{NH}_4, \text{Tl})\text{H}_2\text{PO}_4$ -Mischkristallen // *Helv. Phys. Acta*, **20**, pp. 273-306 (1947).
- [29] У. Мезон. *Пьезоэлектрические кристаллы и их применение в ультразвуке*. ИЛ, М., 447с. (1952)
- [30] W.P. Mason, B.T. Matthias. The piezoelectric, dielectric and elastic properties at $\text{ND}_4\text{D}_2\text{PO}_4$ (deuterated ADP) // *Phys. Rev.*, **88**(3), pp. 477-479 (1952).
- [31] И.С. Желудев. *Физика кристаллических диэлектриков*. Наука, М., 463с. (1968).

R.R. Levitsky¹, I.R. Zachek², A.S. Vdovych¹**Static Dielectric, Piezoelectric and Elastic Properties of Antiferroelectrics
NH₄H₂PO₄ and ND₄D₂PO₄**¹*Institute for Condensed Matter Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine,
1 Sviatskii Str., 79011, Lviv, Ukraine*
²*National University "Lvivska Politehnika"*

Within modified proton ordering model of KH₂PO₄ family ferroactive compounds with taking into account linear on strains ε_1 , ε_6 and ε_4 contributions into energy of proton system, but without taking into account tunneling, within the four-particle cluster approximation static dielectric, piezoelectric and elastic characteristics of ND₄D₂PO₄ type antiferroelectrics are studied and calculated. At the proper set of the parameters in paraelectric phase good quantitative description of the corresponding experimental data for ND₄D₂PO₄ and NH₄H₂PO₄ is obtained.

Key words: antiferroelectrics, cluster approximation, dielectric permittivity, piezoelectric modules, elastic constant.

PACS: 84.32.Tt

ISSN 1729-4428

В.І. Мандзюк, Б.І. Рачій, Р.П. Лісовський, Р.І. Мерена

**Електрохімічна інтеркаляція іонів літію в нанопористий
вуглецевий матеріал***Прикарпатський національний університет ім. Василя Стефаника, вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76025, Україна*

Досліджено кінетику електрохімічного впровадження іонів літію у вуглецевий матеріал, отриманий із сировини рослинного походження. Підібрано еквівалентну схему, яка дозволяє задовільно моделювати спектр імпедансу у всьому досліджуваному діапазоні частот. Запропонована фізична інтерпретація для кожного елемента схеми. Отримані залежності параметрів еквівалентної схеми від рівноважного потенціалу (складу) LiC-електроду. Розраховано коефіцієнт дифузії іонів літію в структурі електродного матеріалу. Встановлено, що максимальне значення питомої ємності (1450 мА·год/г) та питомої енергії (3400 Вт·год/кг) електрохімічних джерел одержується при використанні вуглецю, отриманого карбонізаційною активацією при 500°C. Використання високотемпературної обробки протягом 100 хв дало можливість збільшити питому ємність джерела живлення на 9,6 %, а питому енергію на 10 %.

Ключові слова: нанопористий вуглецевий матеріал, активаційна карбонізація, високотемпературна обробка, електрохімічна інтеркаляція, імпедансна спектроскопія, питома ємність, питома енергія.

Стаття поступила до редакції 12.03.2009; прийнята до друку 15.06.2009.

Вступ

Відомі на даний час електрохімічні джерела електричної енергії не задовольняють вимоги сучасної електроніки та електротехніки із-за відсутності електродних матеріалів з високою питомою енергоємністю. Тому пошук ефективних, дешевих та екологічно безпечних катодних матеріалів є актуальним теоретичним і прикладним завданням. Одним із можливих напрямків вирішення даної проблеми є використання в якості катодних матеріалів сучасних гальванічних пристроїв автономного енергозабезпечення наноматеріалів, так як струмоутворюючі процеси, що базуються на використанні явища інтеркаляції іонів лужних металів (насамперед літію) в структуру матеріалу – “господаря”, в таких матеріалах є значно ефективнішими. Серед широкого класу перспективних катодних матеріалів особлива увага на сьогоднішній день приділяється порошковим матеріалам нанометричного масштабу, зокрема нанопористому вуглецю, який, завдяки своїм властивостям (високій розвиненій питомій поверхні, порядку 1000-2000 м²/г, та добрій електропровідності) використовуються як в первинних (батарей живлення), так і у вторинних (акумулятори) джерелах електричної енергії [1-9], а також в молекулярних накопичувачах енергії [10-17]. В цьому аспекті увага як вітчизняних, так і зарубіжних дослідників зосереджена, в першу чергу, на

використанні вуглець-вмісних нанодисперсних матеріалів (фторвуглецеві матеріали, графітові матеріали, отримані різними способами і т.п.). Як правило, більшість із них використовується як анодний матеріал для акумуляторів у поєднанні з такими катодами як Li, LiCoO₂, що дає можливість збільшити напругу відкритого кола джерела до 3В і більше. Проте, для більшості електрохімічних систем на основі вуглецевих матеріалів характерним є “провал напруги” як при першому розряді, так і при подальших циклах “заряд-розряд”. Ще одним недоліком є невисоке значення питомої ємності при першому розряді (до 800 мА·год/г). При використанні вуглецевих матеріалів в акумуляторах постає проблема необоротної ємності, яка зумовлена наявністю побічних реакцій (насамперед, утворення пасивної плівки, відновлення електроліту, процеси дендритоутворення), що приводить до зменшення енергоємних параметрів при циклюванні. В результаті цього розрядна ємність під час циклювання не перевищує 300 мА·год/г. Проблемним є питання про оптимальний склад електродної суміші, зокрема процентного вмісту активного матеріалу, струмопровідної добавки та зв'язуючої речовини. Розрядні характеристики літійових джерел струму також в значній мірі залежать від технології одержання та обробки електродного матеріалу.

Тому метою даної роботи є дослідження впливу технологічних режимів одержання (активації, карбонізації) дисперсного вуглецевого матеріалу на

питомі енергетичні параметри (питому ємність і питому енергію) електрохімічних джерел живлення, виготовлених на його основі, і з'ясування основних закономірностей кінетики інтеркаляції іонів літію в нанопористий вуглецевий матеріал.

I. Об'єкти та методи дослідження

Вихідним матеріалом для активаційної карбонізації служили відходи харчової промисловості – шкаралупа кокосу. Активаційна обробка нанопористого вуглецевого матеріалу проводилась згідно схеми, показаної на рис. 1. Інертний газ (азот, аргон), що подається з балона 1, пропускається через посудину 3 з водою 4, яка знаходиться в утримуючому резервуарі 2 таким чином, що при контакті газу з водою 4 в посудині 3 утворюються бульбашки. Якщо температура в резервуарі підтримується на рівні 50°C, інертний газ, в якому парціальний тиск водяної пари становить 90-92 мм рт. ст., подається в робочий об'єм печі 5. Сировина 6 витримується в цих умовах 10-30 хв. при температурі

780-820°C до завершення активації. Мають місце і інші можливості отримання активованого вугілля. Зокрема, на рис. 2 показана схема, де подача водяної пари здійснюється з допомогою пристрою для випаровування 6, який складається із замкнутої посудини 2, пористого поглиначчя 4 (склотканина чи інший поглинач) і води 3.

Вода 3 знаходиться в неповному контакті з поглиначем 4, з яким в такому ж контакті знаходиться нагрівач 5. Інертний газ (аргон, азот) з балону 1 поступає в пристрій випаровування води 6 через вхідний отвір 7 і через вихідний отвір 8 носій і водяна пара подаються в робочу зону печі 9, де сировина активується протягом 10-30 хв. при температурі 800°C. Регулятор потужності 11 нагрівача 5 дозволяє точно дозувати кількість водяної пари в одиницю часу.

Ставлячи за мету отримання активованого вугілля з властивостями, які повністю чи хоча б частково задовольнили вимоги матеріалу електродів для літєвих джерел живлення, нами була використана установка для карбонізації і активації вихідного матеріалу, зображена на рис. 3, а) [18].

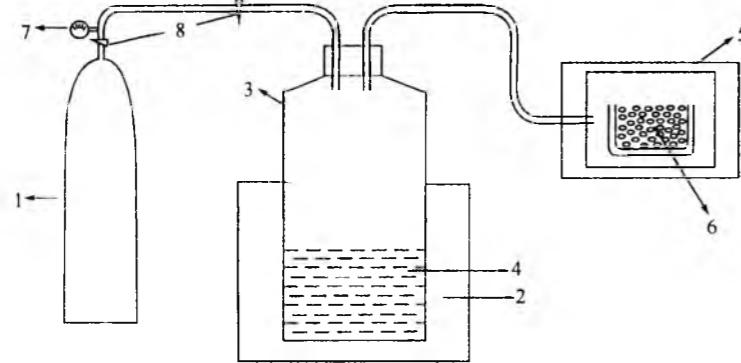


Рис. 1. Схема карбонізації і активації вугілля: 1 – балон з інертним газом (аргон, азот); 2 – резервуар; 3 – посуд; 4 – вода; 5 – електропіч; 6 – вихідний матеріал; 7 – манометр; 8 – крани.

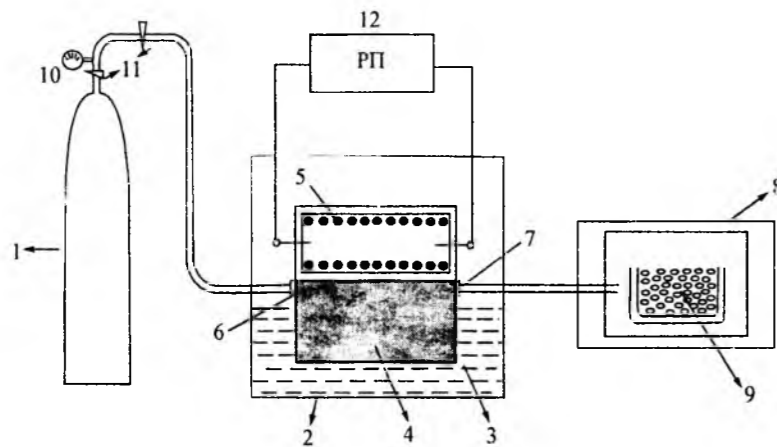


Рис. 2. Схема карбонізації і активації вугілля: 1 – балон з інертним газом (аргон, азот); 2 – пристрій для випаровування води; 3 – вода; 4 – пористий поглинач (склотканина); 5 – нагрівач; 6 – вхідний отвір; 7 – вихідний отвір; 8 – пічка; 9 – вихідний матеріал; 10 – манометр; 11 – крани; 12 – регулятор потужності.

Вихідний матеріал, попередньо подріблений механічним способом, поміщався в камеру 2, яка в свою чергу поміщається у пічку 3. Карбонізація і активація матеріалу проводиться в атмосфері водяної пари при в межах тиску $5 \cdot 10^5$ Па. Для цього у камеру 2 разом з матеріалом заливається відповідна кількість води. Стравлення водяної пари відбувається через клапан 1, більш детальна схема якого представлена на рис. 3, б. Стравлення водяної пари контролюється пружиною 4 з відповідною жорсткістю, стиснення якої регулюється гвинтом 7. Покази тиску водяної пари контролюється манометром 6. Коли тиск пари перевищує задані значення, прокладка 5 піднімається, випускаючи пару. Жорсткість пружини, параметри карбонізації і активації підбирались експериментальним шляхом.

Як свідчать численні дослідження [19, 20], первинні методи (карбонізація, активація) не дають можливості отримати вихідний матеріал, який задовольняв би всім вимогам дослідників. Особливо це стосується вуглецевих матеріалів, оскільки, як відомо, вуглець є сильним сорбентом і неконтрольовані домішки значною мірою впливають на його властивості. Основною причиною забруднення поверхні є адсорбція частинок з оточуючого середовища. Всі вимірювання для дослідження поверхні слід проводити у вакуумі [21]. Існує ряд методик [22], метою яких є очищення поверхні від неконтрольованих домішок у вакуумі: високотемпературна обробка (ВТО), метод хімічних реакцій, іонне бомбардування, десорбція електричним полем, механічна взаємодія. Вибір конкретного методу підготовки поверхні визначається задачею експерименту, метою аналізу і можливістю контролю хімічного і структурного стану поверхні досліджуваного зразка.

Виходячи з цієї позиції, для очищення поверхні вуглецевого матеріалу нами був вибраний метод ВТО. Суть цього методу полягає в нагріванні зразка до таких температур, при яких забезпечується десорбція у вакуум атомів сумішей з поверхні чи об'єму. Температура нагріву зразка і час витримки залежать від досліджуваного матеріалу і природи сумішей, що з нього видаляють. В загальному випадку вони підбираються дослідницьким шляхом. Максимальна температура T_{\max} , необхідна для дегазації металу:

$$T_{\max} \approx 4,77 \cdot 10^{-3} \Delta H,$$

де ΔH – енергія зв'язку (Дж·моль⁻¹) атомів адсорбованого газу [21]. Для нашого випадку ця температура рівна 1000°C. Це пояснюється тим, що матеріалом для джерел струму є аморфний вуглецевий матеріал, а температура 1000°C – це температура графітизації вуглецю.

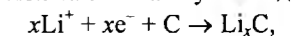
Процес ВТО зразків в вакуумі зазвичай включає в себе дві стадії: довготривалу ВТО і короточасну ВТО безпосередньо перед кожним вимірюванням. Мета довготривалої ВТО полягає у видаленні домішок з об'єму зразка. При короточасній ВТО домішки видаляють тільки з поверхні зразка. Застосовують декілька способів нагрівання зразка:

- безпосереднє нагрівання електричним струмом;
- нагрівання в пічці;
- нагрівання за допомогою прискорених електронів;
- лазерне імпульсне нагрівання.

Виходячи з того, що кожен метод потрібно модифікувати в залежності від задачі експерименту та мети аналізу, нами використана установка для ВТО, схематичне зображення якої представлено на рис. 4. Зразки поміщаються у нікелеву чашку, яка розміщена на нагрівниках у камері. Матеріалом, з якого зроблена чашка, був вибраний Ni з огляду на те, що він не реагує з досліджуваним зразком. З камери за допомогою форвакуумного насоса викачується повітря. При постійній відкачці повітря зразки нагріваються і утримуються при фіксованій температурі ($\pm 2^\circ\text{C}$) певний час. Після чого, знову ж таки при постійній відкачці повітря, зразки охолоджуються в режимі виключеної пічки. Температура фіксується за допомогою термодатчиків. Відкачка вакууму припиняється при кімнатній температурі з одночасною заливкою через лійку електроліту, для запобігання подальшого попадання неконтрольованих домішок. Як показують дослідження, така десорбція дозволяє покращити характеристики нанопористого вуглецю матеріалу, що використовується в якості електродного матеріалу літєвих джерел живлення.

Електрохімічна інтеркаляція іонів літію в досліджувані матеріали здійснювалась в триелектродних скляних комітках із розділеним катодним і анодним простором в гальваностатичних умовах. Катод виготовлявся із суміші активного матеріалу, струмопровідної добавки, в якості якої вибиралась ацетиленова сажа та зв'язуючого компонента – тefлону у співвідношенні 88%:10%:2% відповідно. Для досягнення пастоподібної консистенції до отриманої суміші додавався ацетон; пасту наносили на нікелеву сітку розміром $10 \times 5 \text{ мм}^2$ і підпресовували. Два інші електроди – допоміжний (анод) і порівняльний – виготовляли із літєвої фольги шляхом напрусування останньої на нікелеву сітку. Робочі електроди сушили на протязі 30 хв. в сушильній камері при температурі 150°C, після чого опускали в розчин електроліту. В якості електроліту використовувався одномолярний (1М) розчин солі тетрафторборату літію (LiBF_4) в γ -бутиролактоні. Всі операції по складанню комірки проводилися в сухому рукавичному боксі. Після виготовлення комірки витримувались для досягнення термодинамічної рівноваги протягом 24 год. Рівноважний електродний потенціал досліджуваних матеріалів відносно літєвого електроду порівняння становив 3,2 – 3,4 В.

ЕІ проводилась в гальваностатичному режимі при густині струму 20 мкА/см^2 . Основний електрохімічний процес у літєвих джерелах струму реалізується з участю поверхні дисперсного катоду. При використанні в якості катоду нанопористого вуглецю його можна записати у вигляді



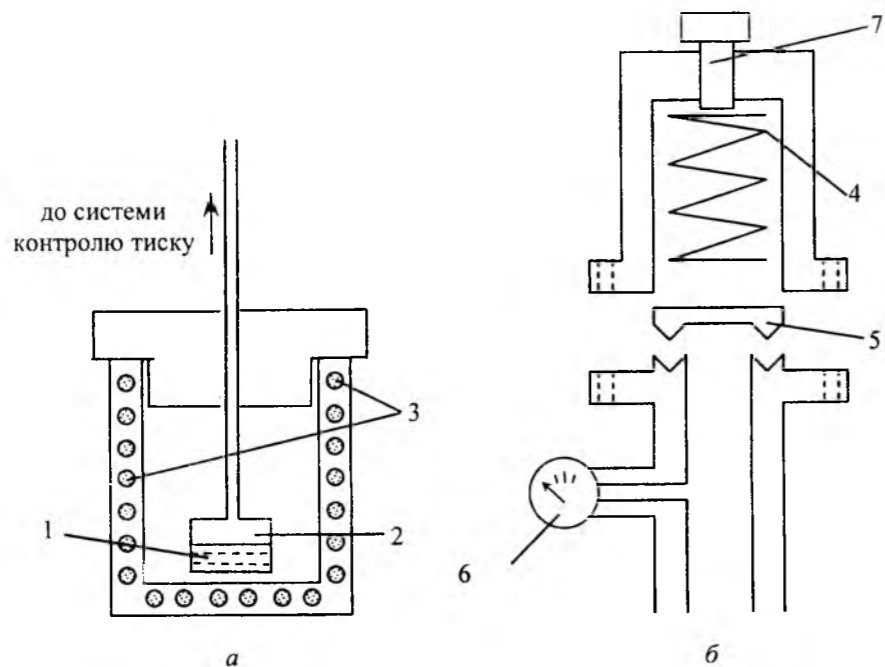


Рис. 3. Схема установки для карбонізації і активації вуглецевого матеріалу: а – загальний вигляд; б – система контролю тиску. 1 – вуглецевий матеріал; 2 – камера з вихідним матеріалом; 3 – пічка; 4 – пружина; 5 – прокладка; 6 – манометр; 7 – регулятор стиску.

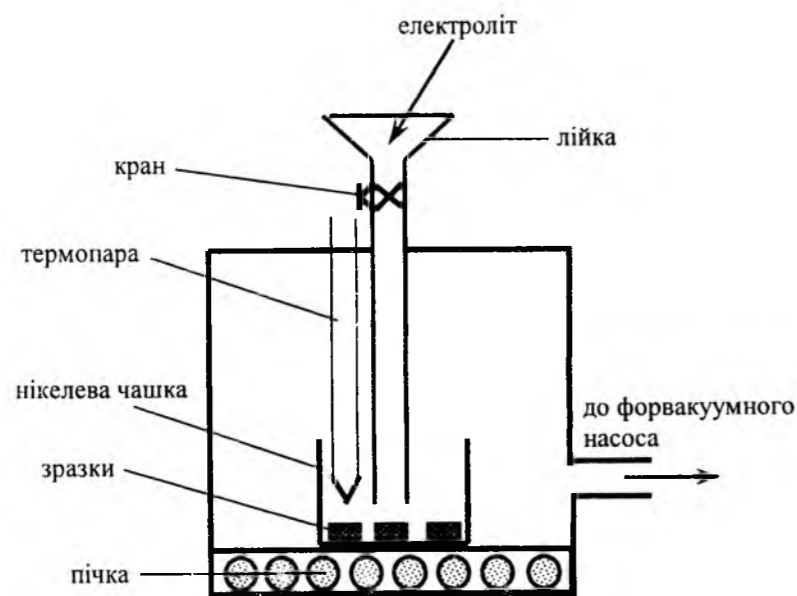


Рис. 4. Схема установки для ВТО вуглецевого матеріалу.

де x – величина “гостьового” навантаження або ступінь інтеркаляції (іншими словами, x – кількість впроваджених “гостьових” частинок (в нашому випадку іонів літію), що припадає на одну формульну одиницю матеріалу – “господаря”), яка визначалась із співвідношення

$$x = (nF)^{-1} \frac{M}{m} q \quad (1)$$

або

$$x = (nF)^{-1} \frac{M}{m} It \quad (2)$$

де n – кількість електронів, що беруть участь в реакції згідно окисно – відновного процесу, F – стала Фарадея, M і m – молярна маса і маса зразка матеріалу – “господаря” відповідно, q – кількість пропущеної електрики, I – розрядний струм, t – час розрядки.

Експлуатаційні параметри електрохімічних комірок живлення (до них, насамперед, відносять питому ємність C_n і питому енергію E_n), виготовлених на основі досліджуваних матеріалів, розраховували за формулами

$$C_n = \frac{It}{m} \quad (3)$$

$$E_n = \frac{U_c It}{m}, \quad (4)$$

відповідно, де за U_c беруть середню напругу на розрядній кривій $U = f(x)$, отримувану в процесі проведення дослідження. У випадку, якщо на даній залежності існує горизонтальне плато, тобто розрядна напруга електрохімічної комірки під час розряду залишається постійною, то за U_c беруть напругу, що відповідає цій ділянці.

Частотна дисперсія комплексного імпедансу досліджувалася в діапазоні $10^{-2} - 10^5$ Гц з використанням амплітудно – частотного аналізатора Autolab (Голландія). Елементи еквівалентних схем, що моделюють процес електрохімічного впровадження літію в АВМ, знаходили шляхом мінімізації середньоквадратичного відхилення модуля виміряного імпедансу від модуля імпедансу, розрахованого для запропонованої ЕЕС, з допомогою комп’ютерної програми Zview-2.

II. Результати експерименту та їх обговорення

Грунтуючись на результатах досліджень [23-27], активація досліджуваного матеріалу проводилася при тиску водяної пари в камері в межах $(6-8) \cdot 10^5$ Па в досить широкому температурному інтервалі $(200-900^\circ\text{C})$. На основі отриманих активованих матеріалів формувалися лабораторні електрохімічні джерела живлення, згідно методики, описаної вище. На основі рівностей (1) чи (2) та (3) і (4) розраховувалися значення ступеня інтеркаляції, питомої ємності та питомої енергії зразків відповідно.

З отриманих даних слідує (рис. 5, табл. 1), що ступінь інтеркаляції та питомі енергетичні характеристики активованих вуглецевих матеріалів немонотонно залежать від температури активаційної обробки. В околі температури 500°C спостерігається

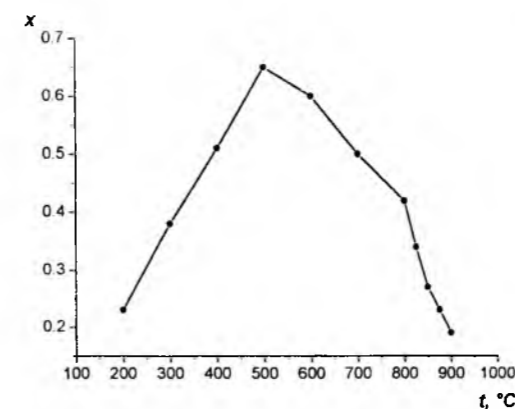


Рис. 5. Залежність ступеня впровадження іонів літію в нанопористий вуглецевий матеріал на основі шкаралупи кокоса.

максимум для значень x , C_n і E_n . Очевидно, що така поведінка параметрів зумовлюється, в першу чергу, структурою та морфологічними особливостями отриманого матеріалу, а саме, величиною питомої поверхні та розподілом пор за розмірами.

Оскільки залежність розрядної напруги від часу розряду $U = f(x)$ (рис. 6) являла собою монотонно-спадну криву, то значення напруги для розрахунку питомої енергії вибиралося як середнє значення U_c (для досліджуваних матеріалів воно знаходилося в області $2,45 \pm 2,20$ В).

Виходячи із отриманих результатів, для подальших досліджень нами був вибраний матеріал із максимальними значеннями питомих характеристик (температура активації $t_{акт} = 500^\circ\text{C}$). Даний матеріал піддавався ВТО в реакторі (рис. 4) на протязі 20, 60, 80, 100, 120 і 140 хв. Після цього з нього виготовлялися електрохімічні комірки живлення згідно вище описаної методики, які піддавалися гальваностатичному розряду. Розрахунок значень питомої ємності та питомої енергії дає підстави стверджувати, що час високотемпературної обробки являється ще одним важливим параметром (крім температури активації), який помітним чином впливає на роботу розрядних елементів. В табл. 2 наведено розраховані енергоємнісні показники, а на рис. 7 подано розрядні криві літієвих джерел струму, виготовлених на основі досліджуваних матеріалів.

З метою встановлення впливу структури та морфології матеріалу на ємнісні характеристики літієвих джерел живлення були зняті ізотерми адсорбції нанопористого вуглецевого матеріалу за допомогою автоматизованої установки KELVIN-1042 (COSTECH MICROANALYTICAL). Обробка наведених даних дала змогу отримати розподіл пор за радіусами для кожного зразка. Питому поверхню дослідних зразків вимірювали методом адсорбції аргону з потоку аргон-гелієвої суміші, використовуючи в якості реєструючого приладу хроматограф. Похибка вимірювання не перевищувала 6%. В залежності від способу формування пористої структури, тобто від тривалості високотемпературної обробки, зразки вирізнялися параметрами пористого простору та питомої поверхні (табл. 3).

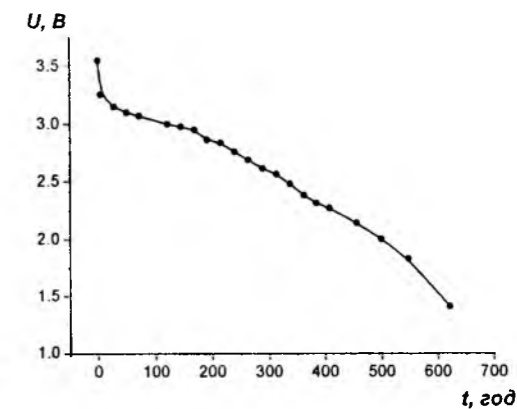


Рис. 6. Типова розрядна залежність $U = f(x)$ вуглецевого матеріалу на основі шкаралупи кокоса.

Таблиця 1

Розрядні характеристики електрохімічних комірок, виготовлених на основі нанопористого вуглецевого матеріалу

Температура активації t , °C	Питома ємність C_m , мА·год/г	Питома енергія E_m , Вт·год/кг
200	510	1200
300	850	2000
400	1140	2679
500	1450	3400
600	1325	3110
700	1115	2620
800	940	2210
825	760	1790
850	595	1400
875	505	1190
900	430	1010

Таблиця 2

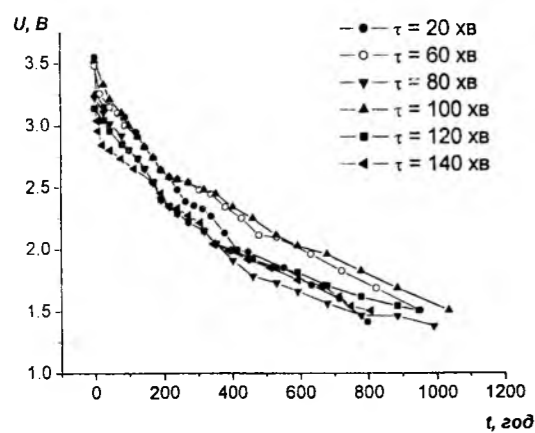
Розрядні характеристики електрохімічних комірок, виготовлених на основі нанопористого вуглецевого матеріалу ($t_{акт} = 500^\circ\text{C}$)

Час ВТО τ , хв	Питома ємність C_m , мА·год/г	Питома енергія E_m , Вт·год/кг
20	1250	2940
60	1485	3490
80	1520	3570
100	1590	3740
120	1325	3115
140	1265	2970

Таблиця 3

Структурно-адсорбційні характеристики нанопористого вуглецю

№ п/п	Час ВТО τ , хв	Питома поверхня, $\text{м}^2/\text{г}$	Загальний об'єм пор по адсорбції азоту, $\text{см}^3/\text{г}$	Об'єм мікропор, $\text{см}^3/\text{г}$
1	20	450	0,26	0,20
2	60	680	0,34	0,18
3	80	940	0,50	0,25
4	100	990	0,59	0,17
5	120	980	0,55	0,17
6	140	880	0,49	0,23

Рис. 7. Розрядні залежності $U = f(x)$ вуглецевого матеріалу на основі шкаралупи кокоса при різних часових режимах ВТО ($t_{акт} = 500^\circ\text{C}$).

Порівнюючи дані табл. 2 і 3, проходимо до висновку, що значення енергетичних параметрів (питома ємність та питома енергія) електрохімічних комірок корелюють із величиною питомої поверхні досліджуваних матеріалів та загальним об'ємом пор. Максимум питомої ємності та питомої енергії одержується для зразка, в якого питома поверхня та загальний об'єм пор є також максимальними. Що стосується об'єму мікропор, то подібна тенденція не простежується.

Таким чином, основними факторами, які визначають енергонакопичувальні можливості літєвих джерел струму, є структурно-морфологічні особливості матеріалу, а саме – питома поверхня та загальний об'єм пор. Останні, в свою чергу, сильно залежать від технологічних умов отримання електродного матеріалу – тиску карбонізації, температури та часу активації. Зокрема, проведення

високотемпературної обробки дало можливість збільшити питому ємність джерела живлення на 9,6 %, а питому енергію на 10 %.

Для з'ясування особливостей перебігу електрохімічних процесів при впровадженні іонів літію в АВМ використано метод імпедансної спектроскопії. Як відомо [28], властивості досить широкого ряду систем, особливо електрохімічних, зручно вивчати за відгуком цієї системи на зовнішній синусоїдальний сигнал. В цьому плані найбільш доцільним є використання методу імпедансної спектроскопії для розв'язання вказаної вище задачі, оскільки він дає можливість проводити дослідження в досить широкому інтервалі частот ($\nu = 10^6 - 10^{-3}$ Гц). Структурне моделювання передбачуваних процесів на базі експериментальних даних, отриманих методом електрохімічної імпедансної спектроскопії, базується на системному підході, при якому досліджуваний об'єкт розглядається як еквівалентна електрична схема, що включає елементи, що характеризують фазову межу розділу електрод/електроліт.

Не дивлячись на існування великої кількості різноманітних вуглецевих матеріалів із властивими їм особливостями структури, проявляються загальні закономірності електрохімічної поведінки інтеркалатів Li_xC . Спектри імпедансу, наведені авторами багато численних робіт, мають подібний набір характерних ділянок. Співставлення цих ділянок с певними процесами за даними різних авторів також багато в чому подібне. Високо- і середньочастотна області спектру мають форму дуг – понижених на півкіл. Найбільш високочастотна дуга у всіх випадках співставляється із утрудненим масо-переносом в поверхневому твердоелектролітному шарі (ПТШ) з літій-катіонною провідністю [29-31]. Дуга в середньочастотній області виникає, по загальній думці, внаслідок утрудненого переносу заряду через границю електрод/електроліт. На підтримку цієї точки зору наводиться порівняння частотних спектрів імпедансу свіжого електрода до літїювання і після, коли на ньому уже утворився ПТШ [32]. До літїювання спектр містить тільки одну дугу, після утворення інтеркалянту на ньому з'являється додаткова дуга. В ряді робіт [33-35] високочастотній дузі приписують також ще й опір контакту між окремими частинками активної маси. Найбільш детальний розгляд і обґрунтування цих особливостей високочастотного відгуку літїй-вуглецевого інтеркалянту дано в роботі [33].

Приналежність середньочастотної дузі власне до поверхневого переносу заряду автори робіт [32, 36] аргументують застосовністю рівняння Батлера-Вольмера при катодному зміщенні потенціалу, якому підкоряється відповідний опір.

В області низьких частот у всіх випадках на спектрі присутня лінійна ділянка, яка проходить під різними кутами або переходить в незавершену дугу, або у вертикальну (ємнісну) лінію. Ця частина спектру зазвичай ототожнюється із сповільненою дифузєю впроваджених частинок в об'єм інтеркаляту.

Електрична еквівалентна схема (ЕЕС) являє собою спрощену модель реальних процесів в досліджуваній системі, які створюють опір електричному струму. Не дивлячись на представлене в літературі різноманіття ЕЕС, вони мають багато спільних рис, тому їх можна згрупувати за декількома типами. Найбільш глибокий і всесторонній аналіз результатів, отриманих методом спектроскопії електродного імпедансу можна знайти в роботах Орбаха [5, 37-39]. Цікавим є, перш за все, підхід до моделювання дуги у високо- і середньочастотному діапазонах. З цією метою автори пропонують використовувати схему із послідовно з'єднаних RC-ланок, яка позначається як модель Фойгта (8, а). Вона дійсно здатна з високою точністю описати експериментальний спектр, проте її вибір має потребу в серйозному обґрунтуванні. Автори співвідносять ці декілька RC-ланок з переносом заряду через багаточастотну структуру ПТШ, який формується на поверхні частинок вуглецю. Таке припущення базується на даних рентгенівської фотоелектронної спектроскопії [40], які свідчать про змінний з товщиною склад ПТШ при його осадженні на активну поверхню, яка володіє відновними властивостями (наприклад, Li чи Li-C). Подібний доказ переконав багатьох дослідників взяти на озброєння саме такий тип ЕЕС.

Проте, очевидно, ця схема має слабкі місця. Це, перш за все, невизначеність кількості запропонованих шарів, а отже, і числа послідовно з'єднаних RC-ланок. На практиці таку проблему приходиться розв'язувати самому досліднику, який шукає компроміс між необхідністю введення великої кількості ланок, щоб забезпечити хорошу відповідність експерименту і розрахунку, і стрімко зростаючою при цьому неоднозначністю визначення параметрів, яка, навпаки, закликає до зменшення числа елементів схеми. При цьому характеристики кожного шару окремо втрачають зміст. І аналізувати можна тільки сумарні значення параметрів RC-ланок.

Інше важливе зауваження відноситься до особливості спектрів літїй-вуглецевих електродів. Найбільш високочастотна ділянка спектрів зазвичай являє собою пряму лінію, яка проходить під різними кутами до дійсної осі, нерідко близькими до 45° . В той же час при моделюванні годографу RC-колами, незалежно від їх кількості, цей кут завжди повинен складати 90° .

Середньочастотна дуга моделюється введенням додаткової RC-ланки, в склад якої входить ємність подвійного шару і опір переносу заряду через межу електрод/електроліт. Низькочастотна дифузія моделюється послідовно приєднаним імпедансом Варбурга. Спектр імпедансу Li_xC -електроду в області наднизьких частот моделюється послідовним включенням в схему інтеркаляційної (псевдо-електричної) ємності.

Досить широке поширення для моделювання середньо- і низькочастотного відгуку електрода отримала схема Ершлера-Рендлса [28]. Високочастотна ділянка спектру (обумовлена переносом в ПТШ) моделюється включенням однієї чи двох RC-ланок.

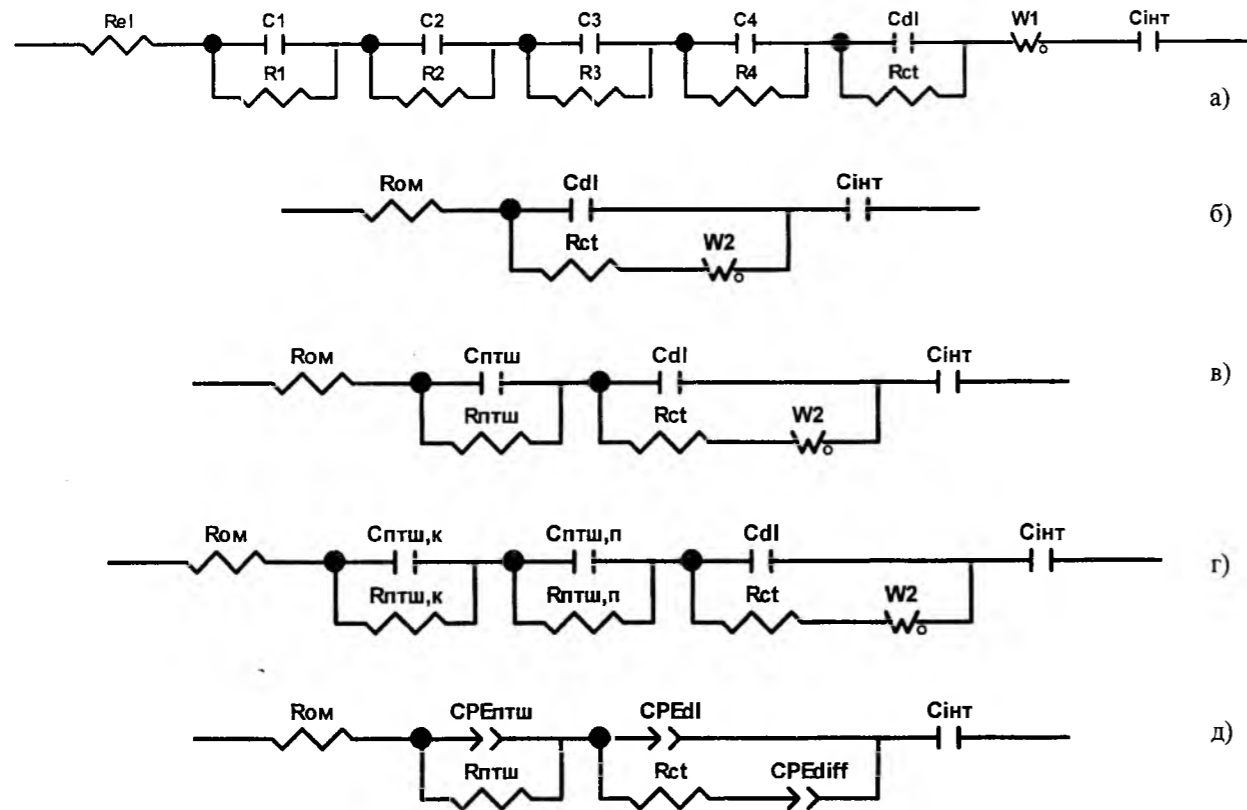


Рис. 8. Можливі електричні еквівалентні схеми, які моделюють електрохімічну поведінку літій-вуглецевого електроду [41].

При цьому в тих схемах, де є більш ніж одна RC-ланка, тільки одна відповідає за поверхневий шар, інші відносяться до контактів між сусідніми частинками активної маси, а також між частинками і струмовідводом. Можна знайти винятки, наприклад [42], де автори приписують щільній і пористій частинам ПТШ дві різні ланки.

Проте більш складніші за формою годографи із сильно пониженими дугами на півкіл в області високих і середніх частот не вдається моделювати простими ЕЕС. По цій причині ємності, а в ряді випадків й імпеданс Варбурга замінюються в ЕЕС на елемент постійної фази CPE (constant phase element). В цьому випадку вдається однаково добре змоделювати практично будь-яку, навіть сильно викривлену дугу при всіх значеннях частоти. Слід відмітити, що фізичний зміст CPE на даний час все ще залишається не до кінця визначеним. В загальному вигляді його розглядають як результат дифузії до нерівно доступної поверхні, який формально приписується дробна розмірність (фрактальна поверхня) [43, 44], або як накопичення заряду безпосередньо на цій поверхні. В такому випадку отримується спотворена ємність. Саме в такій формі CPE-елемент представляється в більшості публікацій. Нерідко ця властивість поверхні ототожнюється з шорсткістю. Рідше використовуваним варіантом ЕЕС є схеми "драбинного" типу [45].

Елементи, які моделюють поведінку середньо- і низькочастотної ділянок, об'єднані в одне паралельне

з'єднання: ємності подвійного шару (C_{dl}) і ланки із послідовно з'єднаних опорів переносу заряду (R_{ct}) через межу електрод / електроліт і дифузійного імпедансу Варбурга (W) (рис. 8, б-д). В ряді публікацій [32, 36] з метою покращення якості підгонки розрахункового спектра до експериментального в схему вводять додаткову RC-ланку, не надаючи їй специфічного фізичного змісту, а розглядаючи її як доповнення до ділянки схеми, яка моделює перенесення заряду через межу електрод / розчин.

Перенесення літію в ПТШ моделюється ділянкою паралельно з'єднаних опорів ($R_{птш}$) і ємності ($C_{птш}$) (або елемента CPE, який заміщає її). Автори роботи [43] наводять оціночні значення параметрів ЕЕС, не відслідковуючи їх зміну з потенціалом електроду: $R_{птш}$ складає порядку $100 \div 200 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$, $C_{птш}$ лежить в інтервалі $5 \div 20 \text{ мкФ}/\text{см}^2$. На противагу цьому в [33] досить детально розглядається залежність параметрів ЕЕС від електродного потенціалу. Опір ПТШ, який складається, на думку авторів, із двох підшарів – компактного і пористого – представляється як сума двох величин. Опір компактного частини ЕЕС не проявляє якої-небудь помітної потенціальної залежності. В той же час опір пористої частини при збільшенні концентрації літію в інтеркалянті помітно зменшується. Значення ємностей обох підшарів ПТШ досить помітно зменшуються із збільшенням концентрації впроваджененого компоненту. Це пов'язується з впровадженням сольватованих іонів,

які викликають руйнування ПТШ і утворення його знову. За даними робіт, виконаних на одиничних гранулах мезовуглецевих мікробус [32] і розупорядкованого вуглецю [36], параметри ПТШ слабо залежать від потенціалу. В роботі [37], виконаній на порошковому пресованому електроді із графіту, наводиться доволі сильна залежність опору ПТШ від потенціалу електроду: значення зменшуються більш ніж в 2 рази із збільшенням потенціалу в області активного впровадження літію.

Основними параметрами ЕЕС в області середніх частот є опір перенесення заряду через межу електрод / розчин R_{ct} і ємність подвійного шару C_{dl} . За даними роботи [46] R_{ct} не виявляє помітної залежності від потенціалу, проходячи через слабо виражений мінімум в районі 0,3 В (відн. Li/Li^+). Утворення фаз впровадження не впливає помітним чином на величину R_{ct} . У відповідності з [41] опір перенесення заряду складає від декількох сотень до декількох тисяч $\text{Ом}\cdot\text{см}^2$, а ємність подвійного шару – від декількох десятків до одиниць $\text{мФ}/\text{см}^2$. В роботі [33] відмічається, що із ростом потенціалу ємність подвійного шару збільшується. А опір перенесення заряду зменшується. В роботах [32, 36] R_{ct} зростає при збільшенні потенціалу. При цьому для ємності C_{dl} не відмічається помітної потенціальної залежності. Аналогічну картину наводять автори роботи [47]. Цікавість викликає закономірність зміни R_{ct} за даними [48]. На ході цієї залежності присутній максимум в районі $\text{Li}_{0,3}\text{C}_6$ і мінімум при $x = 0,45$. Абсолютні значення опору лежать в межах $100 \div 150 \text{ Ом}$. Подібну картину зміни опору R_{ct} наводять автори [40], а в [49, 50] опір з ростом потенціалу збільшується. В роботах [32, 36] наводиться потенціальна залежність інтеркаляційної псевдоємності (C_{int}) з вираженою екстремальною формою. При цьому максимума інтеркаляційної ємності відповідають точкам переходів між фазами впровадження.

Грунтуючись на вище наведених результатах, нами для моделювання експериментально одержаних діаграм Найквіста (рис. 9) була вибрана ЕЕС, зображена на рис. 10.

В даній ЕЕС R_s включає в себе опір електроліту, контактів та підвідних проводів, $CPE_{птш}$ – елемент постійної фази дифузійного типу, який описує утруднену дифузію іонів літію в ПТШ, $R_{птш,1}$ та $R_{птш,2}$ – опори компактної та пористої частини ПТШ, $C_{птш}$ – геометрична ємність ПТШ, CPE_{ss} – елемент постійної фази ємнісного типу, який описує просторово розподілену ємність вуглецевої матриці, R_{ct} – опір перенесення заряду через межу розділу ПТШ / інтеркалянт, W_0 – елемент Варбурга, який описує лінійну напівскінченну дифузію іонів літію у вуглеці.

Використання даної ЕЕС для всіх досліджуваних матеріалів в досить широкому діапазоні значень x (від 0,01 до 0,70) дало можливість досить добре наблизити експериментальний спектр до розрахункового. Перевірка адекватності запропонованої моделі пакету експериментальних даних дало хороші результати: коефіцієнт Крамерса-Кронінга не переви-

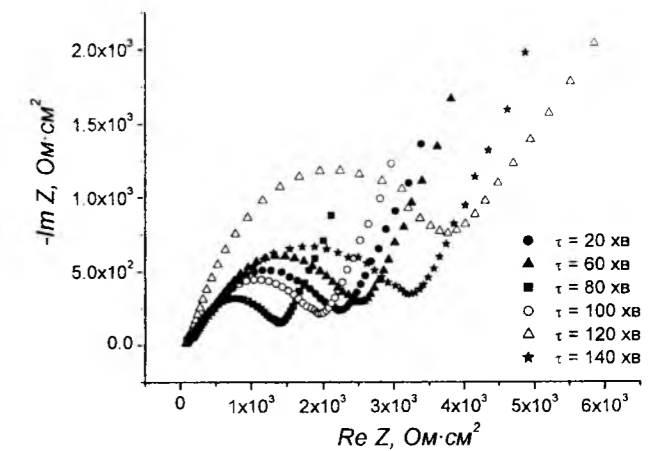


Рис. 9. Діаграми Найквіста для вуглецевого матеріалу, отриманого при 500°C та різних тривалостях температурної обробки.

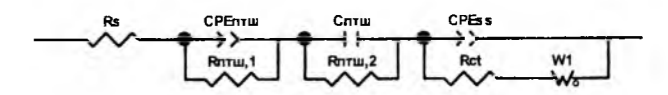


Рис. 10. Еквівалентна схема, яка моделює спектри імпедансу інтеркаляційного літій-вуглецевого електроду.

щував $7 \cdot 10^{-5}$, відмінність експериментальних і модельних кривих не перевищує 10%.

Виходячи із правильності підбору еквівалентної схеми та відповідності елементів схеми реальним фізичним процесам, нами була досліджена еволюція (кінетика) елементів ЕЕС в часі при зміні рівноважного катодного потенціалу для зразка, який володіє максимальними значеннями питомої ємності та енергії (час обробки $\tau = 100 \text{ хв}$) (табл. 4).

Особливості структури отриманих вуглецевих матеріалів знайшли відображення як у формі імпедансних спектрів, так і в характері зміни параметрів ЕЕС при варіюванні електродного потенціалу (складу інтеркаляту).

Годографи імпедансу електродів мають добре виражену дугу напівкола в області високих частот, яка відповідає транспорту літію в ПТШ і перенесенню через межу ПТШ / розчин. Із зменшенням потенціалу (збільшенням концентрації літію в інтеркалянті) розмір дуги (поляризаційний опір $R_{птш} = R_{птш,1} + R_{птш,2}$) монотонно зменшується (табл. 4). Це може бути обумовлено зміною складової опорів, який відповідає за граничний перенос заряду. Менш ймовірно, що зміна потенціалу і концентрації літію в інтеркаляті оборотно впливає на іонопровідні властивості ПТШ. Незначне збільшення ємності $C_{птш}$ із зменшенням дає підстави вважати цей параметр практично незалежним від потенціалу. Дійсно, величина ємності залежить з одного боку від геометрії ПТШ, а з другого – від його діелектричних властивостей. В даному випадку, ні площа, ні товщина, ні діелектричні властивості ПТШ за логікою не повинні зазнавати змін. Співпадіння

Таблиця 4

Параметри ЕЕС, отримані моделюванням спектрів імпедансу Li_xC -електроду

$E, \text{В}$	x	$R_s, \text{Ом}\cdot\text{см}^2$	$CPE_{\text{птш}}, \text{Ом}\cdot\text{см}^2/\text{с}^{1/2}$	$R_{\text{птш},1}, \text{кОм}\cdot\text{см}^2$	$R_{\text{птш},2}, \text{Ом}\cdot\text{см}^2$	$C_{\text{птш}}, \text{мкФ}/\text{см}^2$	$CPE_{\text{сс}}, \text{мФ}/\text{см}^2$	$R_{\text{сб}}, \text{Ом}\cdot\text{см}^2$	$W_o, \text{кОм}\cdot\text{см}^2/\text{с}^{1/2}$
3,32	0,02	55,5	360	5,32	194,3	0,06	0,002	1652	5,47
3,1	0,07	55,7	362	4,87	172,6	0,09	0,006	1354	4,65
2,83	0,12	55,4	359	4,15	168,3	0,15	0,011	1025	3,78
2,64	0,16	54,8	354	3,78	154,7	0,28	0,015	814	3,15
2,54	0,23	56,1	318	3,64	125,5	0,39	0,024	658	2,67
2,44	0,29	55,3	307	3,52	119,7	0,45	0,032	439	2,15
2,11	0,44	55,0	305	3,38	105,4	0,49	0,166	406	1,97
1,95	0,56	54,9	297	3,18	101,6	0,55	0,287	395	1,87
1,82	0,64	54,9	294	3,12	91,3	0,46	0,349	384	1,68
1,68	0,73	55,3	289	3,06	87,5	0,34	0,464	371	1,46
1,51	0,86	55,6	286	2,88	86,4	0,28	0,625	350	1,29

найбільш високочастотних ділянок спектру, вимірних при різних потенціалах, свідчать, що вони повністю визначаються ПТШ. Таким чином, імпедансний метод дає можливість розділити вклади окремих складових в поляризаційний опір ПТШ.

Елемент постійної фази дифузійного типу, який відноситься до ПТШ не виявляє вираженої залежності від потенціалу електрода і складає $0,36 \div 0,28 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2/\text{с}^{1/2}$ при зміні x від 0,02 до 0,86. Можна припускати, що це свідчить про незмінність транспортних властивостей ПТШ при впровадженні літію.

Таким чином, характер потенціальної залежності параметрів ЕЕС, який визначає поведінку Li_xC -електроду на високих частотах, обумовлений, в першу чергу, впливом межі розділу електрод / розчин. Дифузійно-міграційні властивості ПТШ практично не змінюються при варіюванні потенціалу (складу) електрода у всьому досліджуваному діапазоні.

Перейдемо до обговорення параметрів ЕЕС, які відносяться до інтеркаляційного шару. Вони, на відміну від параметрів ПТШ, зазнають значного впливу концентрації впровадженого компонента. При збільшенні концентрації літію в інтеркалянті $R_{\text{сб}}$ зменшується більш ніж на порядок. Залежність елемента постійної фази емнісного типу $CPE_{\text{сс}}$ від потенціалу є такою, що при впровадженні літію вона збільшується багатократно. Це також знаходиться в узгодженні з її інтерпретацією як емності подвійного шару чи просторового заряду на межах розділу ПТШ / інтеркалянт чи інтеркалянт / струмовідвід.

Основним процесом, який визначає масоперенесення в розглядуваній системі, є дифузія. Тому із даних імпедансної спектроскопії важливо визначити коефіцієнт дифузії літію D . Для його оцінки нами була використана формула

$$W = \frac{|dE/dc|}{nF\sqrt{2D}}$$

де коефіцієнт dE/dc розраховувався і з залежності $E = f(c)$. При зростанні ступеня "гостьового" навантаження значення коефіцієнта дифузії

зменшується близько на 2 порядки і лежить в межах $D \sim 10^{-13} \div 10^{-11} \text{ см}^2\cdot\text{с}^{-1}$.

Висновки

1. Отримано нанопористий вуглецевий матеріал із шкаралупи кокоса методами активаційної карбонізації та високотемпературної обробки. Встановлено, що в залежності від технологічних режимів, нанопористий матеріал володіє різною морфологією та розподілом пор за розмірами.

2. Максимальне значення питомої ємності (1450 мА·год/г) та питомої енергії (3400 Вт·год/кг) електрохімічних джерел одержується при використанні вуглецю, отриманого карбонізаційною активацією при $t = 500^\circ\text{C}$.

3. Використання ВТО протягом 100 хв дало можливість збільшити питому ємність джерела живлення на 9,6 %, а питому енергію на 10 %.

4. Значення енергетичних параметрів електрохімічних комірок корелюють із величиною питомої поверхні досліджуваних матеріалів та загальним об'ємом пор. Максимум питомої ємності та питомої енергії властиві для зразка, в якого питома поверхня та загальний об'єм пор є також максимальними.

5. Розглянуто кінетичні особливості перебігу електрохімічних процесів в системі $\text{Li}/\text{електроліт}/\text{C}$ з використанням методу імпедансної спектроскопії. Підібрано ЕЕС, яка дозволяє задовільно моделювати спектр імпедансу у всьому досліджуваному діапазоні частот. Запропонована фізична інтерпретація для кожного елемента схеми. Отримані залежності параметрів еквівалентної схеми від рівноважного потенціалу (складу) Li_xC -електроду.

Робота виконана в рамках проекту UKX2-9200-IF-08 за фінансової підтримки CRDF/USAID.

Мандзюк В.І. – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри радіофізики і електроніки;
Рачій Б.І. – старший лаборант кафедри матеріалознавства і новітніх технологій;
Лісовський Р.П. – кандидат фізико-математичних наук, молодший науковий співробітник спільної науково-дослідної лабораторії фізики магнітних плівок Інституту металофізики ім. Г.В. Курдюмова

НАНУ та Прикарпатського національного університету ім. В. Стефаника;
Мерена Р.І. – кандидат фізико-математичних наук, молодший науковий співробітник кафедри матеріалознавства і новітніх технологій.

- [1] C.S. Wang, G.T. Wu, W.Z. Li. Lithium insertion in ball-milled graphite // *Journal of Power Sources*, **76**, pp. 1-10 (1998).
- [2] R.S. Rubino, E.S. Takeuchi. The study of irreversible capacity in lithium-ion anodes prepared with thermally oxidized graphite // *Journal of Power Sources*, **81-82**, pp. 373-377 (1999).
- [3] K. Guerin, A. Fevrier-Bouvier, S. Flandrois, B. Simon, P. Biensan. On the irreversible capacities of disordered carbons in lithium-ion rechargeable batteries // *Electrochimica Acta*, **45**, pp. 1607-1615 (2000).
- [4] M. Gaberscek, M. Bele, J. Drofenik, R. Dominko, S. Pejovnik. Improved carbon anode for lithium batteries // *Electrochemical and Solid-State Letters*, **3(4)**, pp. 171-173 (2000).
- [5] D. Aurbach, B. Markovsky, A. Nimberger, E. Levi, Y. Gofer. Electrochemical Li-insertion processes into carbons produced by milling graphitic powders: the impact of the carbons' surface chemistry // *Journal of Electrochemical Society*, **149(2)**, pp. A152-A161 (2002).
- [6] L. Fransson, T. Eriksson, K. Edström, T. Gustafsson, J.O. Thomas. Influence of carbon black and binder on Li-ion batteries // *Journal of Power Sources*, **101**, pp. 1-9 (2001).
- [7] C.H. Doh, H.S. Kim, S.I. Moon. A study on the irreversible capacity of initial doping / undoping of lithium into carbon // *Journal of Power Sources*, **101**, pp. 96-102 (2001).
- [8] M. Noel, V. Suryanarayanan. Role of carbon host lattices in Li-ion intercalation / de-intercalation processes // *Journal of Power Sources*, **111**, pp. 193-209 (2002).
- [9] P. Novák, F. Joho, M. Lanz, B. Rykart, J.-K. Panitz, D. Allia, R. Kötz, O. Haas. The complex electrochemistry of graphite electrodes in lithium-ion batteries // *Journal of Power Sources*, **97-98**, pp. 39-46 (2001).
- [10] B.E. Conway. Electrochemical supercapacitors: scientific fundamentals and technological applications. – N.Y.: Kluwer Academic / Plenum Publishers, 1999. – 698 p.
- [11] А.И. Беляков. Электрохимические суперконденсаторы: текущее состояние и проблемы их развития // *Электрохимическая энергетика*, **6(3)**, сс. 146-149 (2006).
- [12] R. Kötz, M. Carlen. Principles and application of electrochemical capacitors // *Electrochimica Acta*, **45(15-16)**, pp. 2483-2498 (2000).
- [13] M. Endo, T. Takeda, Y.J. Kim, K. Koshiba, K. Ishii. High Power Electric Double Layer Capacitor (EDLC's); from Operating Principle to Pore Size Control in Advanced Carbons // *Carbon science*, **1(3-4)**, pp. 117-128 (2001).
- [14] І.І. Григорчак. Молекулярні накопичувачі енергії: основні засади та новітні напрямки технологій // *Вісник Прикарпатського університету. Математика. Фізика*, **1**, сс. 170-197 (2000).
- [15] Yu.M. Vol'fkovich, V.M. Mazin, N.A. Urisson. Operation of Double-Layer Capacitors Based on Carbon Materials // *Journal of Electrochemistry*, **34(8)**, pp. 740-746 (1998).
- [16] А.Ю. Рычагов, Н.А. Уринсон, Ю.М. Вольфович. Электрохимические характеристики и свойства поверхности активированных углеродных электродов двойнослойного конденсатора // *Электрохимия*, **37(11)**, сс. 1348-1356 (2001).
- [17] І.М. Будзуляк, В.І. Мандзюк, Р.П. Лісовський, Р.І. Мерена, М.В. Беркешук. Електрохімічні характеристики конденсаторних систем, сформованих на основі хемічно модифікованого вуглецю // *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*, **4(3)**, сс. 569-583 (2006).
- [18] Р.П. Лісовський, І.М. Будзуляк, І.І. Григорчак, Р.І. Мерена, І.Ф. Миронюк, Б.К. Остафійчук. Властивості суперконденсаторів на основі активованого вуглецю, інжектваного хромом // *Фізика і хімія твердого тіла*, **5(4)**, сс. 833-835 (2004).
- [19] Q. Deyang. Studies of activated carbons used in double layer supercapacitors // *Journal of Power Sources*, **109(2)**, pp. 403-411 (2002).
- [20] J. Gamby, P.L. Taberna, P. Simon, J.F. Fauvargue, M. Chesneau. Studies and characterisations of various activated carbons used for carbon/carbon supercapacitors // *Journal of Power Sources*, **101(1)**, pp. 109-116 (2001).
- [21] В.Т. Черепин, М.А. Васильев. *Методы и приборы для анализа поверхности материалов*. К.: Наукова думка, 400 с. (1982).
- [22] Н.В. Плешивцев. *Катодное распыление*. М.: Атомиздат. 343 с. (1968).

- [23] Б.К. Остафійчук, І.М. Будзуляк, І.І. Григорчак, І.Ф. Миронюк, Р.П. Лісовський, Р.І. Мерена. Температурна залежність експлуатаційних характеристик суперконденсаторів // *Фізика і хімія твердого тіла*, **5**(2), сс. 387-390 (2004).
- [24] Р.І. Мерена, І.М. Будзуляк, І.І. Григорчак, Р.П. Лісовський, І.Ф. Миронюк, Б.К. Остафійчук. Дослідження характеристик електрохімічних конденсаторів, сформованих на основі активованого вуглецю, модифікованого високотемпературною обробкою // *Фізика і хімія твердого тіла*. – **5**(4), сс. 836-839 (2004).
- [25] Беркешук М.В., І.М. Будзуляк, Р.П. Лісовський, Р.І. Мерена. Термохімічна і лазерна модифікація нанопористого вуглецю для електродів електрохімічних конденсаторів // *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*, **4**(3), сс. 561-568 (2006)
- [26] Р.І. Мерена, Р.П. Лісовський. Влияние высокотемпературной обработки активированного углерода на свойства электрохимических конденсаторов, созданных на его основе // *Mat. IV Int. Conference "New electrical and electronic technologies and their industrial implementation". Zakopane (Poland)*, сс. 106-108 (2005)
- [27] Р. Лісовський. Вплив термовакуумної обробки електродів із активованого вуглецю на їх характеристики // *Всеукраїнська конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики "ЕВРИКА-2003"*, Львів, сс. 34 (2003).
- [28] Стойнов З.Б., Графов Б.М., Савова-Стойнова Б., Елкін В.В. *Электрохимический импеданс*. М.: Наука, 331 с. (1991).
- [29] D. Aurbach, M.L. Daraux, P.W. Faguy, E. Yeager. The electrochemistry of noble metal electrodes in aprotic organic solvents containing lithium salts // *Journal of electroanalytical chemistry*, **297**, pp. 225-244 (1991).
- [30] Y. Matsuo, R. Kostecki, F. McLanlon. Surface layer formation on thin-film LiMn₂O₄ electrodes at elevated temperatures // *Journal of electrochemical society*, **148**, pp. A687-A692 (2001).
- [31] Y. Wang, X. Guo, S. Greenbaum, J. Liu, K. Amine. Solid electrolyte interphase formation on lithium-ion electrodes: a ⁷Li nuclear magnetic resonance study // *Electrochemistry and solid state letter*, **4**, pp. A68-A70 (2001).
- [32] M. Umeda, K. Dokko, Y. Fujita, M. Mohamedi, I. Uchida, J.R. Selman. Electrochemical impedance study of Li-ion insertion into mesocarbon microbead single particle electrode: Part I. Graphitized carbon // *Electrochimica acta*, **47**, pp. 885-890 (2001).
- [33] C. Wang, A.J. Appleby, F.E. Little. Electrochemical impedance study of initial lithium ion intercalation into graphite powders // *Electrochimica acta*, **46**, pp. 1793-1813 (2001).
- [34] C. Wang, I. Kakwan, A.J. Appleby, F.E. Little. In situ investigation of electrochemical lithium intercalation into graphite powder // *Journal of electroanalytical chemistry*, **489**, pp. 55-67 (2000).
- [35] D. Aurbach, M.D. Levi, O. Lev, J. Gun, L. Rabinovich. Behavior of lithiated graphite electrodes comprising silica based binder // *Journal of applied electrochemistry*, **28**, pp. 1051-1060 (1998).
- [36] K. Dokko, Y. Fujita, M. Mohamedi, M. Umeda, I. Uchida, J.R. Selman. Electrochemical impedance study of Li-ion insertion into mesocarbon microbead single particle electrode: Part II. Disordered carbon // *Electrochimica acta*, **47**, pp. 933-938 (2001).
- [37] D. Aurbach, B. Markovsky, I. Weismann, E. Levi, Y. Einely. On the correlation between surface chemistry and performance of graphite negative electrodes for Li ion batteries // *Electrochimica acta*, **45**, pp. 67-86 (1999).
- [38] M.D. Levi, D. Aurbach. Simultaneous measurements and modeling of the electrochemical impedance and the cyclic voltammetric characteristics of graphite electrodes doped with lithium // *Journal of physical chemistry B*, **101**, pp. 4630-4640 (1997).
- [39] B. Markovsky, M.D. Levi, D. Aurbach. The basic electroanalytical behavior of practical graphite-lithium intercalation electrodes // *Electrochimica acta*, **43**, pp. 2287-2304 (1998).
- [40] D. Aurbach, I. Weismann, A. Schechter, H. Cohen. X-ray photoelectron spectroscopy studies of lithium surfaces prepared in several important electrolyte solutions. A Comparison with previous studies by Fourier transform infrared spectroscopy // *Langmuir*, **12**, pp. 3991-4007 (1996).
- [41] А.В. Иванищев, А.В. Чуриков, И.А. Иванищева, К.В. Запис, И.М. Гамаюнова. Импедансная спектроскопия литий-углеродных электродов // *Электрохимия*, **44** (5), сс. 553-568 (2008).
- [42] Y.B.Roh, K.M. Jeong, H.G. Cho, H.Y. Kang, Y.S. Lee, S.K. Ryu, B.S. Lee. Unique charge/discharge properties of carbon materials with different structures // *Journal of power sources*, **68**, pp. 271-276 (1997).
- [43] P. Liu, H. Wu. Diffusion of lithium in carbon // *Solid state ionics*, **92**, pp. 91-97 (1996).
- [44] T. Pajkossy, L. Nyikos. Diffusion to fractal surfaces – II. Verification of theory // *Electrochimica acta*, **34**, pp. 171-179 (1989).
- [45] J.-P. Diard, C. Montella. Diffusion-trapping impedance under restricted linear diffusion conditions // *Journal of electroanalytical chemistry*, **557**, pp. 19-36 (2003).
- [46] A. Funabuki, M. Inaba, Z. Ogumi. A.c. impedance analysis of electrochemical lithium intercalation into highly oriented pyrolytic graphite // *Journal of power sources*, **68**, pp. 227-231 (1997).
- [47] S. Yoon, H. Kim, S.M. Oh. Surface modification of graphite by coke coating for reduction of initial irreversible capacity in lithium secondary batteries // *Journal of power sources*, **94**, pp. 68-73 (2001).

- [48] E. Barsoukov, J.H. Kim, H. Lee, C.O. Yoon. Kinetics of lithium intercalation into carbon anodes: in situ impedance investigation of thickness and potential dependence // *Solid state ionics*, **116**, pp. 249-261 (1999).
- [49] S. Zhang, M.S. Ding, K. Xu, J. Allen, T.R. Jow. Understanding solid electrolyte interface film formation on graphite electrodes // *Electrochemistry and solid state letters*, **4**, pp. A206-A208 (2001).
- [50] C. Wang, A.J. Appleby, F.E. Little. Low-temperature characterization of lithium-ion carbon anodes via microperturbation measurement // *Journal of electrochemical society*, **149**, pp. A754-A760 (2002).

V.I. Mandzyuk, B.I. Rachiy, R.P. Lisovskiy, R.I. Merena

Electrochemical Intercalation of Lithium Ions into Nanoporous Carbon Material

Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, vul. Shevchenka, 57, Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine

The kinetics of lithium ion electrochemical introduction into the carbon material got from the raw material of vegetable origin is explored. The equivalent scheme allowing satisfactorily model the impedance spectrum in all explored frequency range is found out. The physical interpretation for every element of scheme is offered. The dependences of equivalent scheme parameters on equilibrium potential (composition) of Li_xC-electrode are got. The diffusion coefficient of lithium ions in the electrode material structure is calculated. It is set, that the maximal value of specific capacity (1450 mA·h/g) and specific energy (3400 W·h/kg) of electrochemical sources are at the use of the carbon got by carbonizing activating at 500°C. Use of high temperature treatment during 100 min gave possibility to increase the specific capacity of power sources on 9,6 %, and specific energy on 10 %.

М.Ю. Барабаш¹, Л.Ю. Куницька², Ю.А. Куницький¹

Фізична модель напружень в аморфних сплавах

¹Технічний центр НАН України,
вул. Покровська, 13, Київ, 04070 Україна,
38(044) 4242348, panosys@imp.kiev.ua

²Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуїка НАН України,
вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна, panosys@imp.kiev.ua

Розглянуто дефекти атомного і локального рівнів будови аморфних матеріалів. Відмічено, що неоднорідності атомного рівня – невід’ємна частина аморфної структури. Розглянуто дефекти мікроскопічного та макроскопічного рівнів будови і неоднорідності, які вносяться технологією гартування. Встановлено зв'язок напружень і структурних неоднорідностей.

Ключові слова: аморфні сплави, дефекти структури, напруження, малокутове рентгенівське розсіювання.

Стаття постуила до редакції 07.12.2008; прийнята до друку 15.06.2009.

Вступ

При описі властивостей аморфних сплавів (АС) необхідно враховувати наявність у них мікрооб’ємів, що істотно відрізняються за густиною, складом, структурними параметрами від середніх значень цих величин по макрооб’єму, визначених різними методами [1-6]. Це обумовлено тим, що формування АС здійснюється за нерівноважних умов значних градусів температури ($\nabla T = 10^6 \dots 10^8 \text{ K/M}$) та високих швидкостей охолодження розплаву ($dT/dt = 10^4 \dots 10^8 \text{ K/c}$). Внаслідок цього розподіл величини та характеру орієнтації сил міжатомної взаємодії не є однорідним, а діючі в деякому об’ємі середні сили залежать від розмірів області усереднення та їх просторового розташування. Ці сили визначають внутрішні напруження у розглянутому об’ємі матеріалу. Електронно-мікроскопічними дослідженнями [3-6], а також експериментами з малокутового рентгенівського розсіювання [7-9] встановлена наявність в АС структурних і концентраційних неоднорідностей та флуктуації густини в межах 2...10%. Розміри, форма та орієнтація просторових неоднорідностей визначаються переважно кінетикою гартування розплаву, релаксацийними процесами та силами міжатомної взаємодії.

Мета даної роботи – розробка фізичної моделі напружень в аморфних сплавах різної природи.

1. Фізична модель напружень

Розглянемо структурну неоднорідність, яка знаходиться в аморфній матриці. Нерівномірний розподіл атомів призводить до виникнення в «граничній» області некомпенсованих сил та, відповідно, пружних напружень у середині неоднорідності та у матриці. Для їх оцінки розіб’ємо граничну область (L_i) на шари рівної товщини, величина яких визначається середньою міжатомною відстанню $\langle r_{at} \rangle$ (рис. 1,а).

При цьому кількість атомів сорту α ($\alpha=A, B, \dots$) у

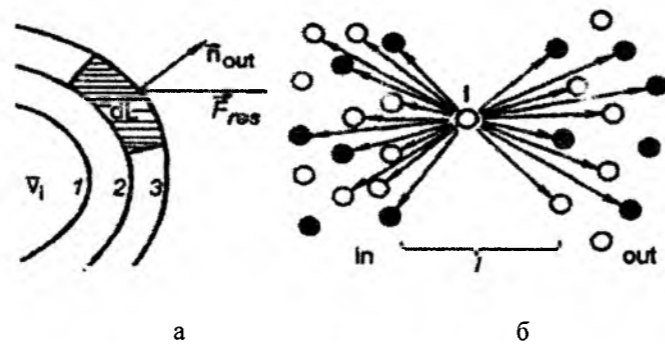


Рис. 1. Сили, що діють на елемент шару 2 (а) та на атом i шару j з боку навколишніх шарів (б): о – атом сорту А; • – атом сорту В

шарі з номером ν дорівнює $N_{\nu}^{\alpha} = S_{\nu}^{\alpha} \cdot \rho_{\nu}^{\alpha}$, де i – номер неоднорідності, S_{ν} – площа середньої поверхні шару

ν , ρ_{ν}^{α} – густина атомів сорту α , у шарі ν . Припустимо, що атоми першого шару взаємодіють лише з атомами внутрішньої області (V_i), що прилягають до границі, і атомами шару 2, атоми шару 2 – з атомами шарів 1 й 3 і т.д.

Таким чином, взаємодія атомів шару ν с атомами шарів $\nu \pm 1$, опосередковано. Результируючу силу, що діє на елемент dL^{ν} шару ν можна записати у вигляді

$$\vec{F}_{res}^{\nu} = \sum_{l,m} \vec{f}_{lm}^{\nu} - \sum_{l,k} \vec{f}_{lk}^{\nu}, \quad (1)$$

де \vec{f}_{lm}^{ν} – сила, що діє між атомами з номерами l та m (рис. 1, б). Сила, що діє на атом l шару ν з боку шару

$$\vec{F}(dL^{\nu}) = \sum_l \sum_{\alpha} \left[\sum_m \int \vec{f}^{\alpha\alpha'}(\vec{r}_{12}) \delta(\vec{r}_{1l}) C_{\alpha}(\vec{r}_{1l}) \delta(\vec{r}_{2m}) C_{\alpha'}(\vec{r}_{2m}) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 - \sum_k \int \vec{f}^{\alpha\alpha'}(\vec{r}_{12}) \delta(\vec{r}_{1l}) C_{\alpha}(\vec{r}_{1l}) \delta(\vec{r}_{2k}) C_{\alpha'}(\vec{r}_{2k}) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \right], \quad (3)$$

де $\vec{r}_{12} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2$ і $\vec{f}^{\alpha\alpha'}(\vec{r}_{12}) = \frac{\partial U^{\alpha\alpha'}(r)}{\partial \vec{r}_{12}}$; $U^{\alpha\alpha'}(r)$ – потенціал взаємодії атомів сорту α і α' ; C_{α} – середнє значення концентрації елемента сорту α .

Після усереднення з урахуванням зміни характеру розташування атомів, одержимо:

$$\vec{F}(dL^{\nu}) = \sum_{\alpha,\alpha'} n_{(\nu)}^{\alpha} n_{(\nu+1)}^{\alpha'} \int \int \vec{f}^{\alpha\alpha'}(\vec{r}_{12}) f_{2(\nu+1)}^{\alpha\alpha'}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 - \sum_{\alpha,\alpha'} n_{(\nu)}^{\alpha} n_{(\nu-1)}^{\alpha'} \int \int \vec{f}^{\alpha\alpha'}(\vec{r}_{12}) f_{2(\nu-1)}^{\alpha\alpha'}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2, \quad (4)$$

де $n_{(\nu)}^{\alpha}$ – середня щільність частинок сорту α у шарі ν ; $f_{2(\nu+1)}^{\alpha\alpha'}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ – двочастинкова функція кореляції, введена відповідно до визначення [5,9-11]:

$$f_2^{\alpha\alpha'}(r_1, r_2) = \frac{1}{V^2} \times \int \delta(\vec{r}_1 - \vec{R}_1) C_{\alpha}(\vec{r}_1 - \vec{R}_1) \delta(\vec{r}_2 - \vec{R}_2) C_{\alpha'}(\vec{r}_2 - \vec{R}_2) f_N^{\alpha\alpha'}(\vec{R}_N) d\vec{R}_3, \quad (4')$$

Функції $f_{2(\nu+1)}^{\alpha\alpha'}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ та $f_{2(\nu-1)}^{\alpha\alpha'}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ відрізняються на величину $\Delta f_2^{\alpha\alpha'} = 2df_{2(\nu+1)}^{\alpha\alpha'}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{h} \langle r_{at} \rangle$, де \vec{h} – нормаль до границі.

Якщо відомі зміни щільності n_{ν} і концентрації ($C_{\alpha} - C_{\alpha'}$) при переході через границю структурна неоднорідність-матриця, зручно використати формулу

$$\vec{F}(dL^{\nu}) = \sum_{\alpha,\alpha'} (n_{(\nu)}^{\alpha})^2 C_{\alpha} C_{\alpha'} \times \int \int \vec{f}^{\alpha\alpha'}(\vec{r}_{12}) f_{1\nu}^{\alpha}(\vec{r}_1) \cdot [f_{1(\nu+1)}^{\alpha'}(\vec{r}_2) - f_{1(\nu-1)}^{\alpha'}(\vec{r}_2)] d\vec{r}_1 d\vec{r}_2, \quad (5)$$

Тут функції

$$f_{1\nu}^{\alpha}(\vec{r}) = \sum_m \vec{f}_{1m}^{\alpha\alpha'} = \sum_{\alpha'} \sum_m \int \vec{f}^{\alpha\alpha'}(\vec{r}_1 - \vec{r}) \delta(\vec{r} - \vec{r}_m) C_{\alpha'}(\vec{r} - \vec{r}_m) d\vec{r} \quad (2)$$

де

$$C_{\alpha'}(\vec{r} - \vec{r}_m) = \begin{cases} 1, & \text{якщо в околі } \vec{r}_m \\ & \text{знаходиться атом } \alpha'; \\ 0, & \text{якщо ні.} \end{cases}$$

Тоді сила, що діє на елемент dL^{ν} з боку сусідніх шарів, дорівнює

$$f_1^{\alpha}(\vec{r}) = \frac{1}{V} \int \delta(\vec{r} - \vec{R}_1) C_{\alpha}(\vec{r} - \vec{R}_1) f_N(\vec{R}_N) d\vec{R}_2 \dots d\vec{R}_N, \quad (5')$$

нормовані на одиницю об’єму V ;

$$f_{1(\nu+1)}^{\alpha\alpha'}(\vec{r}) - f_{1(\nu-1)}^{\alpha\alpha'}(\vec{r}) = 2 \frac{df_1^{\alpha\alpha'}(\vec{r})}{dh} \langle r_{at} \rangle.$$

Об’єми V_{ν} і $V_{\nu \pm 1}$ вважаються рівними, оскільки за достатнього віддалення точки r_2 від dL^{ν} , $f^{\alpha\alpha'}(\vec{r}_{12})$ стає рівної нулю. Формула (4) переходить в (5) за умови $f_1^{\alpha\alpha'}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = f_1^{\alpha}(\vec{r}_1) f_2^{\alpha'}(\vec{r}_2)$.

Загальна сила, що діє на елемент поверхні dL , дорівнює

$$\vec{F}_{dl}^{res} = \sum_{\nu} \vec{F}_{dl}^{\nu}.$$

Для розрахунку величини енергії натягу $U_n(\vec{R}_n)$ скористаємося наближенням парної взаємодії [7]. Запишемо:

$$U_n(\vec{R}_n) = U^{\alpha\alpha'}(\vec{R}_n) + \Delta H, \quad (6)$$

де $U^{\alpha\alpha'}(\vec{R}_n)$ – внутрішня енергія однорідної системи, що залежить від енергії взаємодії n частинок, ΔH – описує зміну цієї енергії при русі уздовж нормалі до границі. Оскільки зміна енергії системи атомів ΔH , пов'язаних із границею, невелика (у противному випадку система не могла б бути стійкою), то

$$\Delta H = \frac{\partial U^{\alpha\alpha'}(\vec{R}_n)}{\partial \vec{h}} \Delta \vec{h}. \quad (7)$$

Якщо уздовж \vec{h} змінюються значення n та C_{α} , то обмежуючись членами другого порядку, отримаємо:

$$\Delta H = \left[\frac{\partial U^{\alpha\alpha'}}{\partial n} \frac{dn}{dh} + \sum_{\alpha} \frac{\partial U^{\alpha\alpha'}}{\partial C_{\alpha}} \frac{dC_{\alpha}}{dh} \right] \Delta \bar{h} + \frac{1}{2} \left[\frac{\partial^2 U^{\alpha\alpha'}}{\partial n^2} \left(\frac{dn}{dh} \right)^2 + 2 \sum_{\alpha, \alpha'} \frac{\partial^2 U^{\alpha\alpha'}}{\partial C_{\alpha} \partial C_{\alpha'}} \frac{dC_{\alpha}}{dh} \frac{dC_{\alpha'}}{dh} + \sum_{\alpha, \alpha'} \frac{\partial^2 U^{\alpha\alpha'}}{\partial C_{\alpha} \partial C_{\alpha'}} \frac{dC_{\alpha}}{dh} \frac{dC_{\alpha'}}{dh} \right] (\Delta \bar{h})^2 \quad (8)$$

Залежність $U^{\alpha\alpha'}$ від щільності n пов'язана зі зміною середніх міжатомних відстаней. Введемо ступінь хімічного ближнього порядку (БП)

$$\aleph = \frac{Z_{\alpha\alpha'} - \langle Z \rangle C_{\alpha'}}{\langle Z \rangle C_{\alpha'}}$$

де $\langle Z \rangle$ – середнє координаційне число, $Z_{\alpha\alpha'}$ – кількість атомів сорту α в оточенні атому сорту α' . Тоді

$$Z_{\alpha\alpha'} = (\aleph + 1) \langle Z \rangle C_{\alpha'} \\ Z_{\alpha'\alpha} = (\aleph + 1) \langle Z \rangle C_{\alpha} \\ Z_{\alpha\alpha} = \langle Z \rangle - Z_{\alpha\alpha'} \quad Z_{\alpha'\alpha'} = \langle Z \rangle - Z_{\alpha'\alpha} \quad (9)$$

Оскільки

$$U^{\alpha\alpha'}(\bar{R}_n) = \frac{N_L}{2} \left[\sum_{\alpha} Z_{\alpha\alpha} U^{\alpha\alpha} + \sum_{\alpha, \alpha'} Z_{\alpha\alpha'} U^{\alpha\alpha'} \right]$$

Вважаючи, що $\langle Z \rangle$ залежить від щільності n лінійно з урахуванням (9), отримаємо

$$\frac{\partial U^{\alpha\alpha'}(\bar{R}_n)}{\partial n} = \frac{N_L}{2} \left[\sum_{\alpha} \left[\xi(1 - (\aleph + 1)C_{\alpha'}) U^{\alpha\alpha'} + \langle Z \rangle (1 - (\aleph + 1)C_{\alpha'}) \frac{\partial U^{\alpha\alpha'}}{\partial n} \right] + \sum_{\alpha, \alpha'} \left[\xi(\aleph + 1)C_{\alpha'} U^{\alpha\alpha'} + \langle Z \rangle (\aleph + 1)C_{\alpha'} \frac{\partial U^{\alpha\alpha'}}{\partial n} \right] \right]$$

$$\frac{\partial^2 U^{\alpha\alpha'}(\bar{R}_n)}{\partial n^2} = \frac{N_L}{2} \left[\sum_{\alpha} \left[\xi(1 - (\aleph + 1)C_{\alpha'}) \frac{\partial^2 U^{\alpha\alpha'}}{\partial n^2} + \langle Z \rangle (1 - (\aleph + 1)C_{\alpha'}) \frac{\partial^2 U^{\alpha\alpha'}}{\partial n^2} \right] + \sum_{\alpha, \alpha'} \left[\xi(\aleph + 1)C_{\alpha'} \frac{\partial^2 U^{\alpha\alpha'}}{\partial n^2} + \langle Z \rangle (\aleph + 1)C_{\alpha'} \frac{\partial^2 U^{\alpha\alpha'}}{\partial n^2} \right] \right] \quad (10)$$

де $\xi = \frac{\partial \langle Z \rangle}{\partial n}$ і вважається, що \aleph не залежить від n

та C_{α} . Аналогічні вирази можуть бути отримані для $\frac{\partial U^{\alpha\alpha'}(\bar{R}_n)}{\partial C_{\alpha}}$, $\frac{\partial^2 U^{\alpha\alpha'}(\bar{R}_n)}{\partial C_{\alpha} \partial n}$, $\frac{\partial^2 U^{\alpha\alpha'}(\bar{R}_n)}{\partial C_{\alpha} \partial C_{\alpha'}}$.

Оскільки похідні $\frac{\partial U}{\partial n}$ і $\frac{\partial^2 U}{\partial n^2}$ пов'язані зі зміною середніх міжатомних відстаней $\langle r_{\alpha\alpha'} \rangle$, запишемо

$$\frac{\partial U}{\partial n} = -\frac{1}{3} \left(\frac{\langle r_{\alpha\alpha'} \rangle V_{\alpha\alpha'}}{k} \right) \frac{\partial U}{\partial r} \\ \frac{\partial^2 U}{\partial n^2} = \frac{1}{9} \left(\frac{\langle r_{\alpha\alpha'} \rangle^2 V_{\alpha\alpha'}^2}{k^2} \right) \frac{\partial^2 U}{\partial r^2} \quad (11)$$

де k – коефіцієнт пакування.

Похідна $\left(-\frac{\partial U}{\partial r} \right)$ визначає сили, спричинені

деформацією потенційних функцій оточення кожного атома. Середню величину цих сил, що припадає на атом, можна знайти, розділивши макроскопічну деформацію, обумовлену різницею коефіцієнтів термічного розширення зовнішньої та внутрішньої областей $\Delta\beta_{12}$ і концентрації дефектів у них на кількість атомів, що знаходяться на поверхні S_L

$$\langle \bar{F}_{i\alpha}^L \rangle = \left[G \Delta\beta_{12} \Delta TV + \sum_j C_{def}(\bar{r}_j) a_{def}(\bar{r} - \bar{r}_j) \right] \frac{V_{\alpha\alpha'}}{S_L \Delta h} \quad (12)$$

де $C_{def}(\bar{r}_j)$ – концентрація дефектів, G – модуль стиску, $\Delta T = T_g - T$, V – об'єм неоднорідності; $a_{def}(\bar{r} - \bar{r}_j)$ – описує силу, що діє в околиці точки \bar{r} , викликану дефектом, розташованим у точці \bar{r}_j .

Розкладаючи суму по j в інтеграл Фур'є та з огляду на те, що об'єм V структурної неоднорідності багато більше об'єму граничної області, знайдемо

$$\langle \bar{F}_{i\alpha}^L \rangle = \left[G \Delta\beta_{12} \Delta TV + V \Delta C_0^{1,2} a_0 \right] \frac{V_{\alpha\alpha'}}{S_L \Delta h} \quad (13)$$

де $\Delta C_0^{1,2} = \langle C \rangle \exp\left(\frac{E_1}{kT_{f1}} - \frac{E_2}{kT_{f2}} \right)$, а $\langle C \rangle$ – середня

концентрація дефектів у матеріалі, S_L – площа поверхні.

Звідки

$$\frac{\partial U}{\partial n} = -\frac{1}{3} \frac{\langle r_{\alpha\alpha'} \rangle V_{\alpha\alpha'}^2}{k S_L \Delta h} \sum_i \left[G \Delta\beta_{12} \Delta TV + V \Delta C_0^{1,2} a_0 \right] \quad (14)$$

У наближенні незмінної площі S_L та вважаючи, що зміни у граничній області відбуваються уздовж нормалі \bar{h} , можна скористатися виразом для модуля пружності [12,13]

$$Y_0 = \frac{1}{2} \langle Z \rangle U'' \langle r_{\alpha\alpha'} \rangle S_0^{-1} \quad (15)$$

де $S_0 = \frac{n}{\langle r_{\alpha\alpha'} \rangle}$ – площа грані комірки Вігнера-Зейтца,

n – щільність частинок.

Звідки

$$\frac{\partial^2 U}{\partial n^2} = \frac{2}{9} \frac{V_{\alpha\alpha'}^2}{\langle Z \rangle k^2} \frac{Y_0}{n} = \frac{2}{9} \frac{V_{\alpha\alpha'}^3}{k^3} Y_0 \quad (16)$$

Похідні виду $\frac{\partial U}{\partial C_{\alpha}}$ пов'язані з різницею розмірів

атомів. Якщо $\Delta r_{\alpha\alpha'} = r_{\alpha} - r_{\alpha'} \neq 0$, то заміна атома α на α' призводить до локального стиску (розтягу) в області БП, а отже, і до зміни $U(r)$. Покладаючи

$$r = r_0(1 + mC_{\alpha}), \text{ запишемо } \frac{\partial U}{\partial C} = \frac{\partial U}{\partial r} m r_0 \quad (m = 1, 2, 3).$$

Оцінка похідної $\frac{\partial U}{\partial r}$ здійснюється у послідовності

аналогічно до тієї, яка призвела до формули (14), лише замість величини $\Delta\beta_{12} \Delta TV$ використано $3Vm\Delta C_{\alpha}$.

Тоді

$$\frac{\partial U}{\partial C_{\alpha}} = 3Gm^2V \Delta C_{\alpha} \frac{\langle r_{\alpha\alpha'} \rangle V_{\alpha\alpha'}^2}{\Delta S_L \Delta h} \quad (17)$$

де ΔC_{α} – флуктуація концентрації атомів сорту α в об'ємі V .

Для другої похідної $\frac{\partial^2 U^{\alpha\alpha'}}{\partial C_{\alpha} \partial n}$ отримаємо

$$\frac{\partial^2 U^{\alpha\alpha'}}{\partial C_{\alpha} \partial n} = -\frac{2}{3} \frac{m^2 V \Delta C_{\alpha}}{\langle Z \rangle k} V_{\alpha\alpha'}^2 Y_0 \quad (18)$$

Скориставшись попередніми оцінками та покладаючи $r_0 = \langle r_{\alpha\alpha'} \rangle (1 + mC^2)$, знайдено

$$\frac{\partial^2 U^{\alpha\alpha'}}{\partial C_{\alpha} \partial C_{\alpha'}} = \frac{2m(1 + C_{\alpha'})}{\langle Z \rangle m} Y_0 + 3m^2 \frac{G \Delta C_{\alpha} V}{S_L \Delta h} \langle r_{\alpha\alpha'} \rangle V_{\alpha\alpha'} \quad (19)$$

З рівняння (19) випливає, що поправка до енергії, що обумовлена границями областей, визначається пружними константами матеріалу, розміром та формою неоднорідностей, характером зміни концентрації та щільності частинок n уздовж нормалі до границі.

Підставляючи вирази (16) - (19) у формулу (12) остаточно отримаємо [5,6]:

$$\Delta H = \frac{2}{9} \frac{V_{\alpha\alpha'}^3 Y_0 \langle \rho^2 \rangle}{k^3} - \frac{4}{3} \sum_{\alpha} \frac{m \Delta C_{\alpha} V_{\alpha\alpha'}^3}{\langle Z \rangle k} \frac{Y_0 \langle \Delta C_{\alpha} \Delta \rho \rangle}{k} + \sum_{\alpha, \alpha'} \left[\frac{m(1 + qC_{\alpha'}) Y_0}{\langle Z \rangle k} + \frac{3mG \Delta C_{\alpha} \langle r_{\alpha\alpha'} \rangle V_{\alpha\alpha'}}{S_L h \langle \Delta C_{\alpha} \Delta C_{\alpha'} \rangle} \right] \quad (20)$$

де Y_0 – модуль пружності; $V_{\alpha\alpha'}$ – об'єм, що припадає на атом; k – середній коефіцієнт пакування; $\langle Z \rangle$ – середнє координаційне число; G – модуль стиску; S_L – площа поверхні поділу неоднорідність-матриця; $\langle r_{\alpha\alpha'} \rangle$ – середня міжатомна відстань; $\langle \Delta \rho^2 \rangle$, $\langle \Delta C_{\alpha} \Delta C_{\alpha'} \rangle$, $\langle \Delta \rho \Delta C_{\alpha} \rangle$ – відповідно, середньоквадратичні флуктуації густини, концентрації та кореляційної поправки.

Для типових значень пружних модулів [12,16], $r_{\alpha\alpha'}$, $V_{\alpha\alpha'}$, k та відносної величини флуктуації 1% додаток ΔH до внутрішньої енергії системи становить 10...20 кДж/моль. Величина ΔH залежить від хімічного складу сплавів, розміру та форми (структурних або концентраційних) неоднорідностей, характеру зміни їх концентрації та густини вздовж нормалі до границі поділу неоднорідність-матриця.

Отже, флуктуаційне відхилення міжатомних відстаней, щільності та концентрації характеризують області матеріалу, що володіють підвищеною густиною внутрішньої енергії. Такі флуктуації є джерелом напружень в АС, а дефекти атомного рівня в них можна характеризувати, аналізуючи поле невідповідностей [5]. Зв'язок між напруженнями та невідповідностей у ближньому оточенні атомів описують [16] локальним тензором напружень:

$$\sigma_i^{\alpha\beta} = \frac{1}{2V_i} \sum_{j, l, m} \frac{\partial U(r_{ij})}{\partial r_{ij}} \frac{r_{ij}^{\alpha} r_{ij}^{\beta}}{r_{ij}} \quad (21)$$

де V_0 – об'єм розглянутої області навколо атома i , $U(r_{i,j})$ – потенційна енергія взаємодії атомів на відстані $r_{i,j}$. У даному підході завдання оцінки напружень зводиться до введення невідповідностей у матеріал і до розрахунку поля тензора деформації ϵ_{ij} , отриманого з експериментів в результаті дослідження релаксації поля невідповідностей [15].

Наявність локальних відмінностей градієнтів температури та зсувних напружень, що виникають у процесі формування аморфних сплавів методом швидкого гартування з розплаву, потребує розгляду напружень двох типів. Напруження $\mathcal{E}_1(\bar{r})$ поширюються по всьому об'єму аморфного матеріалу й залежать від технологічних умов його отримання. Напруження $\mathcal{E}_2(\bar{r})$ мають флуктуаційний характер, визначаються відмінностями процесів структуроутворення в різних мікрооб'ємах аморфного матеріалу та залежать від сил міжатомної взаємодії та умов формування. Поле тензора напружень, що діють у матеріалі, становить суму $\mathcal{E}(r) = \mathcal{E}_1(\bar{r}) + \mathcal{E}_2(\bar{r})$.

Якщо в експерименті спостерігається значний об'єм V матеріалу, то $\langle \mathcal{E}_2(\bar{r}) \rangle_v = 0$. Завдання визначення напружень $\mathcal{E}_2(\bar{r})$ може бути зведене до виміру відмінностей деформацій в різних мікрооб'ємах від середніх значень $\langle \mathcal{E}(r) \rangle_v$. В разі швидкого гартування розплаву флуктуації тензора $\mathcal{E}(r)$ виникають внаслідок неоднорідності в'язкої течії, яке майже не залежить від шарової частини тензора напружень. Частину тензора $\mathcal{E}_2(\bar{r})$, зумовлену технологією гартування, внаслідок напрямленого тепловідводу, можна вважати двовимірною [3,5]. У цьому наближенні вважається, що існує лише локальний чистий плоский зсув, який характеризується еліпсом деформації. Оскільки деформаційне поле є неоднорідним, то слід розглядати певний набір характеристичних еліпсів, форма та орієнтація яких залежать від \bar{R} . Це дає змогу проводити оцінки напружень та їх зміни під впливом зовнішніх чинників за електронно-мікроскопічними дослідженнями при застосуванні фур'є когерентної спектроскопії [5,6].

Висновки

В аморфних сплавах, отриманих швидким гартуванням з розплаву, величини пружної енергії матриці $U^{\alpha\beta}(R)$ та енергії поверхневого натягу структурної неоднорідності ΔH близькі за значеннями та залежно від складу, режимів одержання становлять 5...20 кДж/моль. Дефекти будови, характер зміни пружної енергії та поля напружень у значній мірі визначають кінетику та

механізм структурної релаксації та кристалізації аморфних сплавів.

Барабаш М.Ю. – канд. техн. наук, старший науковий співробітник;
Куницька Л.Ю. – молодший науковий співробітник;
Куницький Ю.А. – докт. фіз.-мат. наук, проф., завідувач відділу.

УДК 669.056.9

ISSN 1729-4428

- [1] *Металлические стекла* / Под ред., Г. Бека и В. Гюнтерода. Вып.2, М., Мир. 456 с. (1986).
[2] *Быстрозакаленные металлические сплавы* / Под ред. С. Штиба и Г. Варлимонда М., Metallurgia, 376 с. (1989).
[3] А.П. Шпак, Ю.А. Куницький, В.И. Лысов. *Кластерные и наноструктурные материалы*. Т. 2. – Киев: Академперіодика, 540 с. (2002).
[4] Ю.А. Куницький, В.Н. Коржик, Ю.С. Борисов. *Некристаллические металлические материалы и покрытия в технике*. Киев, Техника, 199 с. (1988).
[5] Ю.А. Куницький, Я.Л. Купина, В.М. Коржик. *Структурні особливості аморфних плівок*. Київ, Либідь. 80 с. (1998).
[6] Ю.А. Куницький, Я.Л. Купина. *Електронна мікроскопія*. Київ, Либідь. 592 с. (1998).
[7] А.С. Бакай. *Поликластерные аморфные тела*. М., 192 с. (1987).
[8] З.А. Самойленко. *Кластерообразование в структурах с нарушенным дальним порядком*. Киев, Вища школа, 129 с. (1997).
[9] А.П. Шпак, П.Г. Черемской, Ю.А. Куницький, О.В. Соболев. *Кластерные и наноструктурные материалы*. Том 3. К., Академперіодика, 520 с. (2005).
[10] М.А. Леонтович. *Введение в термодинамику. Статистическая физика*. М., Наука, 416 с. (1983).
[11] А.И. Ахиезер. К теории металлических стекол // *Металлофизика*, (5), сс. 3-7 (1984).
[12] И.В. Золотухин. *Физические свойства аморфных металлических материалов*. М., Metallurgia, 176 с. (1986).
[13] В.П. Алехин, В.А. Хоник. *Структура и физические закономерности деформации аморфных сплавов*. М., Metallurgia, 248 с. (1992).
[14] V. Vitek, T. Egami. Atomic level stresses in solids and liquids // *Phys. St. Sol.*, B144. pp. 142-156 (1987).
[15] R. Pawellek, M. Fahnle. Continuum theory of internal stress in amorphous metals // *J. Phys. Condens. Matter*. 1, N40, p.7257-7266 (1989).
[16] R.C. Handley. Magnetic relaxation and structural transformations in metallic glasses // *Phys. Rev.*, B24, N10. pp. 4980-4991 (1981).

М. Yu. Barabash¹, L. Yu. Kunitska², Yu. A. Kunitskiy¹

Physical Model of Strain Rate in Amorphous Alloys

¹Technical Center of NAN of Ukraine,
13, Pokrovska Str, Kyiv, 04070, Ukraine
38(044) 4242348, nanosys@imp.kiev.ua

²Chemical Surface Institute named O.O. Chuyko NAN of Ukraine,
17, General Naumov Str, Kyiv, 03164, Ukraine nanosys@imp.kiev.ua

Defects of atomic and local level of structure are considered. It is noted that the heterogeneities of local level is inalienable part of amorphous structure. Defects of microscopic, macroscopic level and heterogeneities which introduced by hardening technology are considered in this work. It is determined that there exist connection between the stresses and structure heterogeneities.

З.А. Дурягіна, Г.В. Лазько

Структура та властивості сталі 12Х18Н10Т після комплексного лазерного легування

Національний університет "Львівська політехніка",
вул. С.Бандери, 12, м. Львів, 79013, Україна Тел.: (8032)258-27-46, E-mail: lazko@polynet.lviv.ua

Проаналізовано особливості структуроутворення в поверхневих шарах сталі 12Х18Н10Т після лазерного легування об'єктами на основі рідкого скла з додаванням сумішей дисперсних порошків Nb, Al₂O₃, Al, Fe, Ni, В, Si. Показано, що коректно підібрані компоненти об'єкту у послідовності з оптимальними режимами лазерного легування дозволили формувати поверхневі шари означеної структури та фазового складу.

Стаття постула до редакції 26.02.2009; прийнята до друку 15.06.2009.

Вступ

Для підвищення експлуатаційної надійності деталей машин та елементів конструкцій машинобудування, приладобудування та газопереробної промисловості важливо володіти технологічними можливостями для створення на поверхні готових виробів шарів необхідного структурно-фазового складу, які б забезпечили потрібний рівень функціональних властивостей. Інструментом для втілення такої ідеології нами обрано лазерне легування з об'єкту, зміна хімічного складу яких дала б можливість формувати такі шари для конкретних умов експлуатації.

Мета роботи полягає у встановленні особливостей структуроутворення під час комплексного лазерного легування та оцінюванні зміни властивостей поверхневих шарів, сформованих на сталі 12Х18Н10Т.

І. Матеріали і методика досліджень

Перед опроміненням на поверхню досліджуваної сталі наносили попередньо приготовані об'єкти на основі рідкого скла, у які додавали наповнювачі – дисперсні порошки сумішей (100% Nb), (50%Al₂O₃+50%Al), (20%Fe + 40%Ni + 30%B+10%Si) (табл. 1). Склад наповнювачів підбирали з огляду на їх здатність утворювати необхідні термодинамічно стійкі вторинні фази. Суміші порошків доводили до консистенції суспензії при їх змішуванні із рідким склом і наносили на поверхню зразків тонким шаром, товщиною 15-20 мкм.

Вибір рідкого скла як основи об'єкту здійснено з

огляду на підвищення ефективності використання енергії лазерного випромінювання. Відомо, що при довжині хвилі 10,6 мкм коефіцієнт відбиття традиційної графітової об'єкту становить 22,7%, а рідкого скла – 2,8 %.

Лазерне легування здійснювали на СО₂-лазері неперервної дії фірми "TRUMF", потужністю 6,5 кВт за методикою, що описана у наших роботах [1-3]. Після лазерного легування проводили металографічний аналіз торцевих шліфів зразків досліджуваної сталі на світловому мікроскопі „Neofot-21”. Мікротвердість за глибиною сформованих шарів вимірювали на відповідній приставці до цього мікроскопу. Ідентифікація елементного складу поверхневих шарів здійснювалась на основі кількісного мікрорентгеноспектрального аналізу, що проводився на рентгенівському мікроаналізаторі SUPERPROBE 733 (JEOL, Японія)*. Фазовий склад сформованих поверхневих шарів досліджували рентгеноструктурним аналізом на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-3М у Со – К_α випромінюванні з прискорюючим напруженням 35 кВ та анодному струмі 20 мА.

Враховуючи позитивні результати одержані нами під час лазерного легування корозійно стійких сталей тонкодисперсним порошком ніобію на основі плакатної фарби або графіту [1] та аналіз характеру розподілу температурного поля в зоні оплавлення [2, 3], ми свідомо підходили до вибору оптимального режиму лазерної обробки. Необхідність керування змінювати структуру поверхневого шару зумовила удосконалення методики лазерного легування. Один серед таких шляхів розглядається в даній роботі, а саме заміна основи об'єкту, коли замість графіту або плакатної фарби ми використовували рідке скло, а

Таблиця 2

Несуча спроможність поверхневих шарів сталі 12Х18Н10Т після лазерного легування обмазкою 1, визначена на різній глибині

h, мкм	A(h), %	Sq, %	h=A(h)/Sq	(M-1)Δx, мкм	Strp %
30	0,3	0,54	0,5555	6,35	8,7489
33	0,33	0,54	0,6111	7,62	8,01983
29	0,29	0,54	0,5370	7,62	7,04773
19,5	0,195	0,54	0,3611	6,35	5,6879
18	0,18	0,54	0,3333	6,35	5,2493
17	0,17	0,54	0,3148	6,35	4,9577
22	0,22	0,54	0,4074	5,08	8,0198
24	0,24	0,54	0,4444	6,35	6,9991
24	0,24	0,54	0,4444	7,62	5,8326
25,5	0,255	0,54	0,4722	6,35	7,43657

Таблиця 1

Вплив складу обмазки на формування вторинних фаз під час лазерного легування

Сталь	Склад обмазки (наповнювачі+основа)	Очікувані вторинні фази (за результатами термодинамічного прогнозу)
12Х18Н10Т	1: 100% Nb на основі рідкого скла	карбіди: Cr ₇ C ₃ , TiC, NbC _{0,5} , Cr ₄ C; нітриди: SiN ₄ , TiN;
	2: 50%Al ₂ O ₃ +50%Al на основі рідкого скла	карбіди: Cr ₇ C ₃ , TiC, Cr ₄ C; нітриди: TiN, AlN; оксиди: Ti ₃ O ₅ , Al ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄ , Cr ₂ O ₃ , SiO ₂
	3: 20%Fe+40%Ni+ 30%B+10% Si на основі рідкого скла	карбіди: Cr ₇ C ₃ , TiC, Cr ₄ C; нітриди: SiN ₄ , TiN, Fe ₄ N; бориди: TiB ₂ , CrB ₂

замість порошку ніобію до складу наповнювачів вводили більш складні суміші (табл. 1). Зокрема, під час легування обмазкою 1 очікується підвищення мікротвердості, а відтак і зносотривкості сформованих шарів. Використання обмазки 2, завдяки утворенню в поверхневих шарах збільшеної питомої кількості оксидних, нітридних та оксинітридних фаз, дасть можливість покращувати корозійно-електрохімічні властивості поверхні. В той же час лазерне легування обмазкою 3 сприятиме утворенню в поверхневих шарах композитної структури з ділянками квазіаморфних фаз, що одночасно підвищуватиме їх зносотривкість і корозійну тривкість.

Лазерне легування із означених обмазок здійснювали за попередньо встановленим оптимальним режимом: потужність лазерного випромінювання 6,5 кВт, довжина хвилі випромінювання 10,6 мкм, швидкість сканування променя за поверхнею зразка 1990 мм/хв [3]. Сформовані таким чином леговані шари чітко структуровані, щільно прилягають до поверхні основи сталі, відшарувань, пор та мікротріщин не виявлено.

Зокрема, після лазерного легування обмазкою 1 (табл. 1) поверхня сталі 12Х18Н10Т складається з

двох шарів (рис. 1, I, а). Зовнішній, товщиною 15-20 мкм характеризується зернистою будовою коміркового типу, а внутрішній, товщиною 250-300 мкм, представляє собою механічну суміш зерен високолегованого γ-твердого розчину із дисперсними включеннями вторинних фаз. Ці фази проідентифіковані нами як карбіди (Cr₇C₃, TiC, NbC_{0,5}, Cr₄C) та нітриди (SiN₄, TiN). Інтегральне значення мікротвердості цих шарів коливається в межах 7-8 ГПа (рис. 1, I).

Це корелює з характером розподілу елементного складу за результатами мікрорентгеноспектрального аналізу та підтверджується даними дюротрії. Зокрема, ніобій частково витрачається на утворення карбідів, а частково на утворення нітридів та карбонітридів в результаті його більшої спорідненості до азоту (який потрапляє із газової фази), ніж до вуглецю. Крім того, сегрегація титану до поверхні та присутність там втілених атомів кремнію із обмазки додатково сприяє утворенню нітридних фаз.

Слід зазначити, що підвищення мікротвердості пов'язано як зі зміною фазового складу поверхневих шарів, так і з формуванням в цьому шарі особливої дислокаційної будови з підвищеною густиною дислокацій, диспергуванням блоків мозаїки та

концентраційною неоднорідністю. Цьому сприяє виникнення в оплавлених ділянках градієнту температур за рахунок великих швидкостей нагріву, що призводить до зниження активності дифузійного перерозподілу легувальних елементів, і таким чином, до незавершеності гомогенізаційних процесів. Наслідком цього є часткове розчинення карбідних фаз з утворенням значної кількості ділянок із суттєвою хімічною неоднорідністю, які "заморожуються" при подальшому швидкісному охолодженні, виконуючи роль своєрідних бар'єрів для руху дислокацій [4]. Однак зазначимо, що мікротвердість шарів сформованих із обмазки 1 нижча порівняно з мікротвердістю шарів після лазерного легування із обмазки на основі графіту (16 ГПа) [1]. По-перше, це пояснюється тим, що в даному випадку формуються шари глибиною до 300 мкм, що набагато більше, ніж після лазерного легування ніобієм із обмазки на основі графіту (50 мкм). По-друге, відбувається концентрація вторинних фаз у вузьких шарах, тоді як у більш широких шарах вони розосереджуються по всій глибині. А при замірах мікротвердості ми фіксуємо її інтегральні значення.

Отже, використання оптимального режиму лазерного легування дозволило забезпечити підвищені значення мікротвердості (8 ГПа) на більшу глибину. За рахунок формування градієнтної структури поверхні сталі покращуватиметься адгезія сформованих шарів, зменшуватиметься їх дефектність, особливо за умов роботи в парів тертя. Підтвердження цьому є визначення несучої спроможності поверхневих шарів досліджуваної сталі (табл. 2) після легування обмазкою 1 за методикою розробленою нами з огляду на роботи авторів [5] та власні експерименти. Показник несучої спроможності визначається за формулою

$$S_{sp}(h) = \frac{A(h)}{(M-1)\Delta x}$$

межах пробної поверхні (легованої) з віссю h (висота), M - кількість пробних точок в одному відбитку, Δx - пробний інтервал в ортогональному напрямку. Зокрема, встановлено що середні значення показника несучої спроможності поверхні ($Strp$) після

тертя зростає і становить 7,514545, порівняно з вихідним станом (після лазерного легування), коли його значення не перевищують порядку 6,799943.

Металографічний аналіз торцевих шліфів сталі 12Х18Н10Т після лазерного легування обмазкою 2 показав, що поверхневий шар товщиною до 300 мкм та мікротвердістю в межах 4,5-6 ГПа (рис. 1, II, б) травиться дуже слабо, має будову високолегованого твердого розчину з вкрапленнями рівномірно розташованих вторинних фаз. Ідентифікація цих фаз вказує на присутність: карбідів Cr₇C₃, TiC; нітридів TiN, AlN; оксидів Ti₃O₅, Al₂O₃, Fe₃O₄, SiO₂. Коректність проведення ідентифікації фаз підтверджується результатами попередньо проведених термодинамічних розрахунків імовірності утворення вторинних фаз та кількісного мікрорентгеноспектрального аналізу.

Лазерне легування цієї ж сталі обмазкою 3 дає можливість сформувати суцільний поверхневий шар збагачений Ti, Cr, Si, на глибину до 130 мкм. Металографічно виявлено, що цей шар складається з двох зон (рис. 1, III, в). Зовнішня, товщиною порядку 30 мкм, має зернисту будову коміркового типу з мікротвердістю близько 3,4 ГПа. Під нею розташована зона товщиною порядку 100 мкм з мікротвердістю 3 ГПа, яка складається з дисперсних кристалів дендритного типу із рівномірно розташованими включеннями вторинних фаз: карбідів (Cr₇C₃, TiC), нітридів (SiN₄, TiN) та інтерметалідів. Зокрема, утворення нітридів зумовлено більшою спорідненістю кремнію (що втілений у поверхневі шари із легувальної обмазки) та титану (що входить до основи сталі) до азоту (який подається із газової фази) ніж спорідненість до азоту хрому та заліза, які входять до основи сталі (рис. 2, б).

Аналіз дифрактограми поверхні сталі 12Х18Н10Т після лазерного легування обмазкою 3 порівняно із вихідною поверхнею за даними рентгеноструктурного фазового аналізу свідчить, що її будова докорінно змінилася. По-перше, після лазерного легування спостерігається зміна регулярності будови кристалічної ґратки, на що вказує різке зменшення інтенсивності I дифракційних максимумів. По-друге, за нашими розрахунками

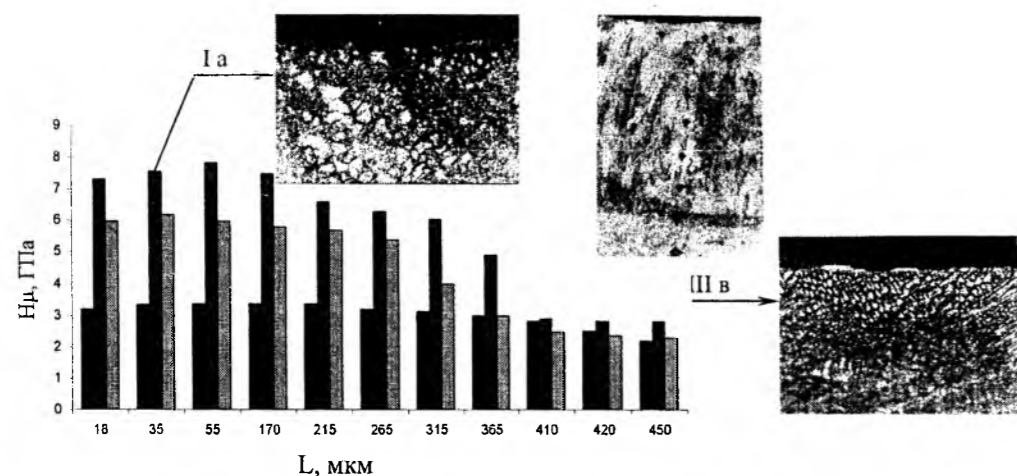


Рис. 1. Характер зміни мікротвердості поверхневих шарів сталі 12Х18Н10Т після лазерного легування обмазкою 1 (I): а - мікроструктура x 500, обмазкою 2 (II): б - мікроструктура x 200, та обмазкою 3 (III): в - мікроструктура x 500.

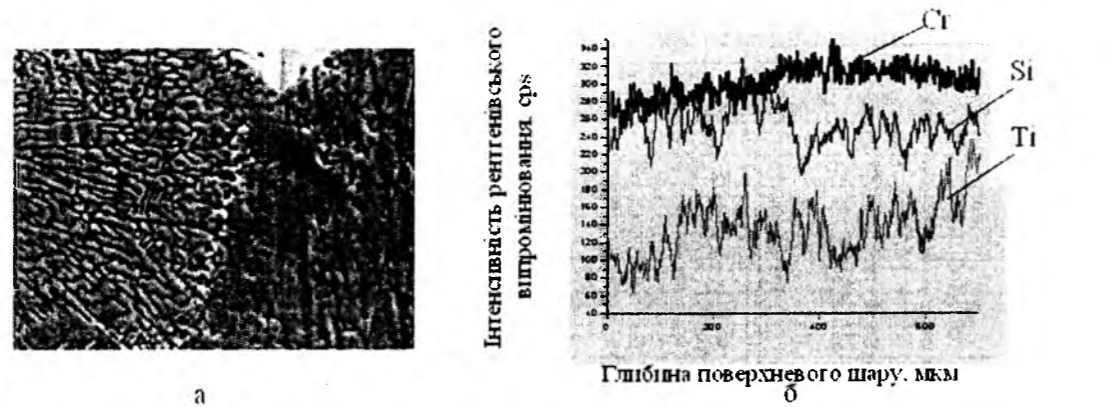


Рис. 2. Мікроструктура сталі 12X18H10T, x 2000 (а) та профілі розподілу елементів за глибиною зразка (б).

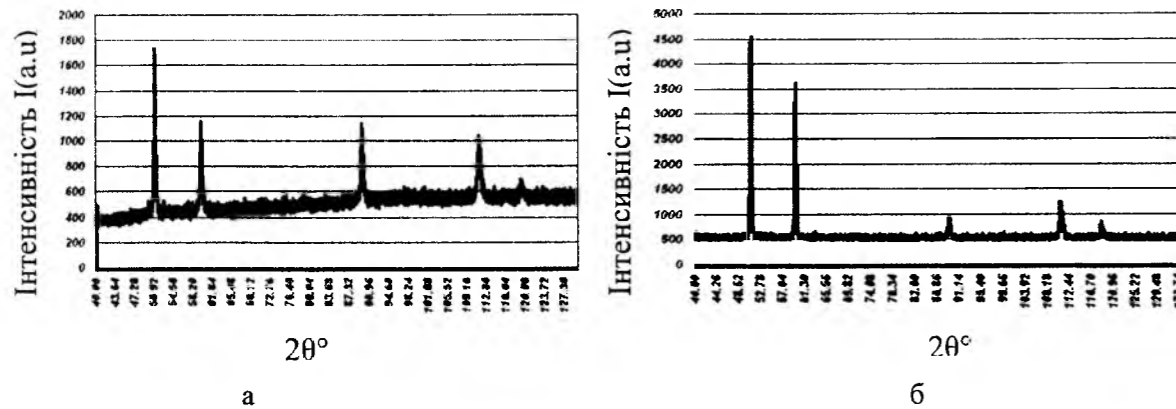


Рис. 3. Дифрактограми з поверхні сталі 12X18H10T після лазерного легування обмязкою 3 (а) та у вихідному стані (б).

зменшився параметр кристалічної ґратки до 3,56-3,58 Å високолегованого γ -твердого розчину порівняно із 3,6-4,0 Å для ідеального аустеніту (рис.3). В той самий час зміщення (по кутах) основних дифракційних максимумів додатково свідчить про утворення напружень стиску у поверхневих шарах після лазерного легування.

Підтвердженням одержаних результатів є такі факти та міркування. Зокрема, атоми азоту, проникаючи в октаедричні пори ґратки сталі "розштовхують" атоми заліза, створюючи значні напруження стиску які спадають вглиб поверхневого шару за рахунок компенсації силами Пайерлса. В сталі 12X18H10T, окрім невпорядкованого твердого розчину азоту в γ залізі утворюється нітридна фаза Fe_4N , яка є ізоморфною цьому розчину, характеризується впорядкованим розташуванням атомів азоту та вакансій, що призводить до утворення в поверхневих шарах напружень стиску [6]. Цьому сприяє також присутність нітридних фаз типу SiN_4 , TiN , що додатково збільшують напруження стиску у поверхневих шарах. Поєднання нітридів з карбідними фазами, наприклад такими як Cr_7C_3 , TiC підвищуватимуть мікротвердість, а відповідно і зносотривкість сформованих шарів. Дисперґація структури поверхневих шарів та утворення в них напружень стиску свідчатиме про підвищення їх

корозійно-електрохімічних властивостей.

Висновки

За результатами проведених досліджень, можна зробити висновок, що залежно від складу легувальних обмязок на корозійнотривкій сталі 12X18H10T можна формувати поверхневі шари товщиною 250-300 мкм з наперед заданою композитною структурою та фазовим складом. Зокрема, змінюючи питому частку карбідних, нітридних, оксидних або карбонітридних вторинних фаз, можна робити акцент на рівень властивостей, що відповідатимуть певному функціональному призначенню сформованих поверхневих шарів. В такий спосіб вони працюватимуть або як зносотривкі (при легуванні обмязками 1-3), або як корозійнотривкі, коли легування проводити з обмязки 2.

*Дослідження проведені в Інституті проблем матеріалознавства, відділ міцності і пластичності матеріалів, спільно з працівниками лабораторії електронно-зондового аналізу, м. Київ.

- [1] З.А. Дурягіна, Г.В. Лазько. Вплив комплексного лазерного легування ніобієм та азотом на характер структуроутворення в при поверхневих шарах нержавіючих сталей // *Машинознавство*, 4(94), сс. 52-55 (2005).
- [2] З.А. Дурягіна, Г.В. Лазько. Визначення оптимальних параметрів лазерного легування сталі шляхом комп'ютерного моделювання // *Металознавство та обробка матеріалів*, (4), сс.48-53 (2007).
- [3] З.А. Дурягіна, Г.В. Лазько. Оптимізація режимів лазерного легування нержавіючої сталі 12X18H10T шляхом комп'ютерного моделювання розподілу температурного поля оплавленої поверхні // *Обладнання і технології термічної обробки металів і сплавів. Збірник праць 7-ої Міжнародної конференції OTTOM-7.*, 24-28 квітня, м. Харків. Т. 1. сс. 168-172 (2006).
- [4] С.А. Федосов. Влияние лазерной обработки на содержание остаточного аустенита в углеродистых и хромистых сталях // *Физика и химия обработки материалов*, (5), сс. 18-21 (1990).
- [5] K.J. Stout, W.P. Dong, E. Mainsah. *A Proposal for Standardization of Assessment of Three-Dimensional Micro-Topography – Part I: surface Digitisation and parametric Characterisation*, P. 20. (1993).
- [6] К.И. Авдиенко, А.А. Авдиенко, И.А. Коваленко. Влияние элементного состава пучка ионов на фазообразование и упрочнения поверхности конструкционных материалов // *Физика металлов и металловедение.*, 92(6), сс. 103-107 (2000).

Z.A. Durjagina, H.V. Lazko

A Structure and Properties of Steel 12X18H10T After Complex Laser Alloying

Lviv Polytechnic National University, Lviv

The features of gelation in the superficial layers of steel of 12X18H10T after the laser alloying of liquid glass with addition of mixtures of dispersible powders of Nb, Al_2O_3 , Al, Fe, Ni, B, Si are analysed. It is rotined that the components of of mixtures are correctly neat in combination with the optimum modes of the laser alloying allowed to form superficial layers the noted structure and phase composition.

УДК 517.9:621.78:669.14

ISSN 1729-4428

В.І. Цоцко¹, І.М. Спиридонова², Б.Г. Пелешенко¹

Стабілізація проплавлення поверхневого шару низьковуглецевих сталей

¹Дніпропетровський державний аграрний університет, вул. Ворошилова, 25,
м. Дніпропетровськ, 49600, Україна,

²Дніпропетровський національний університет, пров. Науковий, 13, м. Дніпропетровськ, 49050, Україна
E-mail: dsapelesh@mail.ru

Для розширення можливостей керування фазовою та хімічною структурою поверхневого шару металу проводиться розплавлення поверхневого шару на задану контрольовану глибину. Шляхом чисельного моделювання процесу на базі одновимірних зразків з низьковуглецевої сталі одержані швидкості охолодження поверхні, необхідні для стабілізації фронту розплаву на заданій глибині в зразках. Результати дослідження можуть бути використані в умовах місцевої термічної обробки та супутньому дифузійному насиченні поверхневого шару деталей і заготовок.

Ключові слова: локальна тепла дія, плавлення, рівняння теплопровідності, розподіл температури, швидкість охолодження.

Стаття поступила до редакції 07.12.2008; прийнята до друку 15.06.2009.

При локальній термічній дії на поверхню металу в багатьох випадках, з метою підвищення інтенсивності процесу, застосовують максимально високі температури теплової дії, які впритул наближаються до температури плавлення. Особливо це необхідно для збільшення ефективності дифузійного насичення поверхневого шару металу, яке проводять з метою формування в поверхневому шарі металу нових потрібних властивостей. В якості нагрівника для вказаної мети можуть бути використані різні високоінтенсивні джерела енергії – пряма і непряма електрична дуга, полум'я газового пальника, лазерне випромінювання, вибухова хвиля і т. і. [1,2].

Для розширення можливостей керування фазовою та хімічною структурою поверхневого шару металу, що обробляється, в деяких способах обробки реалізується нагрів поверхні вище точки плавлення [3]. Але проплавлення поверхні проводиться на випадкову непередбачувану глибину, причому час проплавлення поверхневого шару незначний. В роботі [4] шляхом моделювання досліджено час проплавлення зразків з низьковуглецевої сталі на задану контрольовану глибину 0,1-0,5 мм в типових умовах локального нагріву. Тим самим, при збереженні початкових розмірів заготовки, на порядок збільшується ступінь дифузійного насичення оброблюваного шару і ефективність обробки. Так коефіцієнт дифузії вуглецю в низьковуглецевих сталях в рідкому стані при температурі 1560°C

дорівнює $7 \cdot 10^{-5}$ см²/с [5], а в твердому стані при передплавильних температурах не перевищує $2 \cdot 10^{-5}$ см²/с [6], що значно менше. Залишається невиясненим, при яких умовах потрібно підтримувати систему, щоб вона залишалася в стабільному стані, зручному для подальшої обробки.

Поставимо задачу: на базі одновимірної моделі з низьковуглецевої сталі заданої кінцевої довжини l , орієнтований вздовж осі "x" і обмежений двома безконечними площинами $x = 0$ і $x = l$, визначити умови теплової дії на поверхню, при яких фронт розплаву буде утримуватись на заданій координаті x^* упродовж визначеного часу. Розподіл температури в моделі в момент досягнення фронтом розплаву координати $x^* = 0,5$ мм визначений в роботі [4].

Задача зводиться до розв'язку одновимірної рівняння теплопровідності для двофазної системи розплав-кристал

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial T_1}{\partial t} &= a_1^2 \frac{\partial^2 T_1}{\partial x^2} \quad \text{для } 0 \leq x < x^*, \\ \frac{\partial T_2}{\partial t} &= a_2^2 \frac{\partial^2 T_2}{\partial x^2} \quad \text{для } x^* < x \leq l, \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

з початковими та граничними умовами

$$\left. \begin{aligned} T_1 &= \mu_1(x) \text{ і } T_2 = \mu_2(x) \quad \text{при } t = 0; \\ T_1 &= T_1(0,t) \quad \text{при } x = 0, \quad \frac{\partial T_2}{\partial x} = 0 \quad \text{при } x = l, \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

де T_1 , k_1 , a_1^2 і T_2 , k_2 , a_2^2 – температура, коефіцієнти теплопровідності і теплопровідності рідкої та

твердої фаз відповідно, $\mu_1(x)$ і $\mu_2(x)$ – початковий розподіл температури в рідкій та твердій фазах [4]. Умови на границі плавлення будуть відповідати рівності температур та теплових потоків на поверхні фазового переходу $x = x^*$:

$$T_1 = T_2 = T^* \quad \text{при } x = x^*, \quad (3)$$

$$k_1 \frac{\partial T_1}{\partial x} \Big|_{x=x^*} = k_2 \frac{\partial T_2}{\partial x} \Big|_{x=x^*} \quad (4)$$

Розв'язок задачі будемо шукати чисельним методом – методом скінчених різниць. Диференціальним рівнянням (1) відповідає, згідно неявної схеми обчислень [7], система алгебраїчних (різницевих) рівнянь

$$\frac{1}{a^2} \frac{T_{i,j+1} - T_{i,j}}{\tau} = \frac{T_{i-1,j+1} - 2T_{i,j+1} + T_{i+1,j+1}}{h^2} \quad (5)$$

відносно дискретних значень температур $T_{i,j}$ у вузлових точках (x_i, t_j) , де i, j – номери вузлів просторової та часової змінних, а τ та h – відповідно часовий та просторовий кроки обчислень, a^2 – коефіцієнт теплопровідності даної фази.

Неявні схеми для рівняння теплопровідності призводять до системи алгебраїчних рівнянь для значень шуканої функції $T_{i,j+1}$ на новому часовому шарі $t = t_{j+1}$. Вказана система має вид [7]

$$A_i T_{i-1} - C_i T_i + B_i T_{i+1} + D_i = 0, \quad 0 < i < N, \quad (6)$$

де N – число просторових кроків h в досліджуваній моделі (зразку).

З рівнянь (5) і (6), одержимо вираз для різницевих коефіцієнтів системи (1)

$$\left. \begin{aligned} A_i &= a^2 \frac{\tau}{h^2}; \quad B_i = a^2 \frac{\tau}{h^2}; \quad C_i = 2a^2 \frac{\tau}{h^2} + 1; \quad D_i = T_{i,j}; \\ &0 < i < N. \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

Для координати x^* , що визначає положення фронту розплаву, у відповідності до умови (4), різницеві коефіцієнти будуть дорівнювати

$$A_i = k_1, \quad B_i = k_2, \quad C_i = k_1 + k_2, \quad D_i = 0. \quad (8)$$

Обчислення температур у вузлах просторово-часової сітки проводилось за схемою зворотної прогонки [7,4] з опорною температурою $T(0,t_j)$ на поверхні $x = 0$ моделі. За умовою поставленої задачі температура $T(0,t_j)$ весь час змінюється від початкового значення $T(0,0) = 1600^\circ\text{C}$ – потрібно визначити характер вказаної зміни. Для цього задавалась послідовність моментів часу t_1, t_2, t_3, \dots (як правило, рівновіддалених один від одного), в яких проводився розрахунок нового температурного поля в кожному із зразків. Відповідно до вказаних моментів часу обчислювався розрахунковий часовий крок τ , з врахуванням якого підбиралась температура на поверхні кожного зразка $T(0,t_j)$ таким чином, щоб температура на межі рідкої та твердої фаз залишалась рівною температурі фазового перетворення T^* .

За вказаною схемою була досліджена дискретна модель з довжиною зразків $l_1 = 2$ мм, $l_2 = 5$ мм, $l_3 = 10$ мм, $l_4 = 20$ мм. Числові значення коефіцієнтів теплопровідності низьковуглецевої сталі в рідкому $k_1 = 9$ Вт/(м·К) та кристалічному стані $k_2 = 27$ Вт/(м·К), відповідних питомих теплоємностей

$c_1 = 814$ Дж/(кг·К) та $c_2 = 750$ Дж/(кг·К), густин $\rho_1 = 7,23 \cdot 10^3$ кг/м³ та $\rho_2 = 7,30 \cdot 10^3$ кг/м³, а також розрахункові величини $a_1^2 = k_1 / (c_1 \rho_1) = 1,53 \cdot 10^{-6}$ м²/с та $a_2^2 = k_2 / (c_2 \rho_2) = 4,93 \cdot 10^{-6}$ м²/с визначались за даними: [8,9,10,11,12,13,14]. Температура плавлення зразків прирівнювалась температурі плавлення заліза $T^* = 1539^\circ\text{C}$.

Зміни швидкостей охолодження поверхні зразків l_1, l_2, l_3, l_4 з часом, при фіксованій координаті фронту розплаву $x^* = 0,5$ мм, наведені на рис. 1-2. Початкова температура поверхні зразків 1600°C . Часовий крок в обчисленнях $\tau = 1$ с.

Як бачимо, для підтримки стабільного положення фронту розплаву в точці x^* швидкість

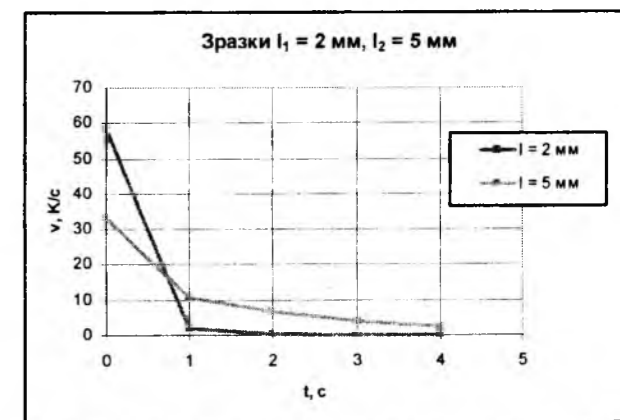


Рис. 1. Швидкість охолодження v поверхні зразків l_1 і l_2

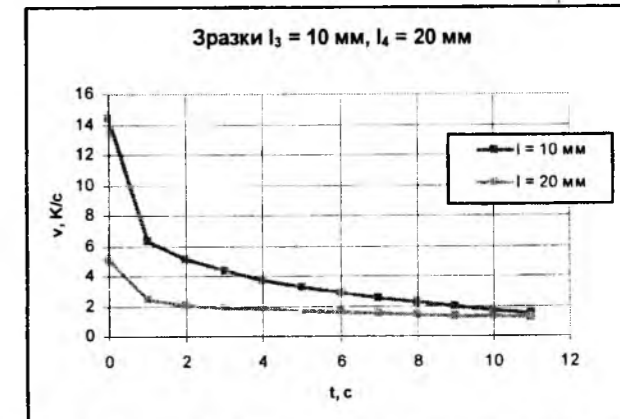


Рис. 2. Швидкість охолодження v поверхні зразків l_3 і l_4

охолодження поверхні зразків різко зменшується протягом першої секунди та поступово спадає в наступний час. Якщо в початковий період охолодження в тонких зразках швидкість охолодження поверхні значно перевищує швидкість охолодження більш протяжних зразків, то в наступний період величини вказаних швидкостей міняються місцями. Це пояснюється тим, що система прямує до вирівнювання температури до значення $T = T^*$ уздовж всього зразка, і в першій фазі охолодження поверхні продовжується переважаюче накопичення внутрішньої енергії в кристалічну область більш протяжних зразків, температура в якій нижча, ніж у тонких зразків.

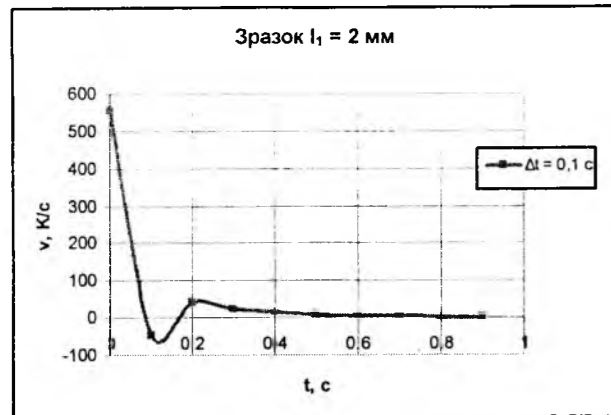


Рис. 3. Швидкість охолодження v поверхні зразка l_1 з часовим кроком 0,1 с

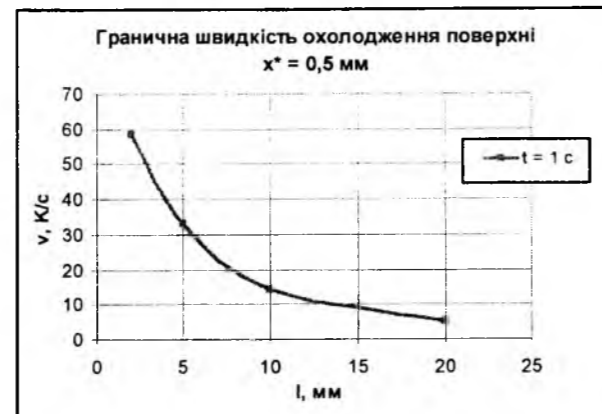


Рис. 4. Гранична швидкість охолодження v поверхні зразків l_1, l_2, l_3, l_4

Швидкість охолодження в зразках l_1 і l_2 спадає практично до нуля за 4-8 с, а в зразках l_3 і l_4 – за 50-200 с.

Характерно, що при більш тонкому обчисленні швидкостей охолодження (часовий крок $\tau = 0,1$ с) у перших кроках охолодження для всіх зразків спостерігається пульсація швидкості, коли монотонному зменшенню її протистоїть короточасне зростання. При цьому швидкість охолодження може змінювати знак (рис. 3). Ефект пояснюється перехідними процесами при зміні теплової дії на поверхню, а саме інерційністю системи з початковим часом релаксації $\approx 0,1$ с. За цей час від початку охолодження в зоні розплаву від поверхні до фронту розплаву формується максимум в полі температур, і він призводить до “відкоту” теплової дії на поверхню.

Гранична (максимальна) швидкість охолодження v поверхні зразків l_1, l_2, l_3, l_4 (рис. 4) була відмічена у першому розрахунковому кроці. Інтерполяційна крива на рис. 4 узагальнює результати дослідження швидкості охолодження для довільної довжини зразків дискретної моделі. Результати відповідають опосередкованому аналізу швидкості охолодження за час $\tau = 1$ с, при деталізації процесу ($\tau = 0,1$ с) гранична швидкість охолодження в цілому

підвищується і спадає від 555 до 27 К/с, з зростанням довжини моделі.

Розрахунок швидкостей охолодження поверхні зразків дискретної моделі в широкому діапазоні їх довжин, визначення максимальних значень швидкостей і характер їх зміни з часом для забезпечення стабілізації положення фронту розплаву на заданій глибині x^* від поверхні дозволить контролювати час перебування поверхневого шару оброблюваних деталей або заготовок в рідкому стані, а значить ефективно проводити дифузійне насичення поверхневого шару металу (низьковуглецевої сталі) легуючими елементами і формувати задані фізико-хімічні властивості шару.

Цоцко В.І. – старший викладач кафедри фізики та матеріалознавства;
Спиридонова І.М. – доктор технічних наук, професор, завідувач відділом динамічної металофізики;
Пелешенко Б.Г. – кандидат фізико-математичних наук, професор кафедри вищої математики.

- [10] *Материалы в машиностроении. Справочник в пяти томах.* / Под общ. ред. И.В. Кудрявцева. 3, Специальные стали и сплавы. Под ред. Ф.Ф. Химушина. Машиностроение, М. 448 с. (1968).
 [11] *Марочник сталей и сплавов.* / В.Г. Сорокин, А.В. Волосникова. С.А. Вяткин и др.; Под общ. ред. В.Г. Сорокина. – Машиностроение, М. 640 с. (1989).
 [12] *Структура и свойства металлов и сплавов. Справочник.* / Л.Н. Лариков, Ю.Ф. Юрченко. Тепловые свойства металлов и сплавов. Наукова думка, К. 438 с. (1985).
 [13] *Разливка черных металлов. Справочн. изд.* / Н.Н. Власов, В.В. Король, В.С. Радя. –Металлургия, М. 272 с. (1987).
 [14] В.И. Коротич, С.Г. Братчиков. *Металлургия черных металлов.* Metallurgiya, М. 240 с. (1987).

V.I. Tsotsko¹, I.M. Spiridonova², B.I. Peleshenko¹

Stabilization of Melting of the Surface Layer of Low-Carbon Steels

¹Dnipropetrovsk State Agrarian University, Voroshylova Str., Dnipropetrovsk, 49600, Ukraine

²Dnipropetrovsk National University, Naukovy Side Str., 13, Dnipropetrovsk, 49050, Ukraine
 E-mail: dsaupelesh@mail.ru

For the purpose of expanding of the possibilities of the phase and chemical structure control of the metal surface layer, melting of the surface layer at the set controlled depth is performed. By numerical simulation of the process on the basis of one-dimensional samples of low-carbon steel there have been obtained speeds of surface cooling necessary for stabilization of the melt front at the set depth in the samples. The results of the analysis may be used in conditions of local thermal processing and concurrent diffusion saturation of the surface layer of parts and billets.

- [1] В.В. Стацура, А.Е. Михеев, А.В. Гирн, С.С. Ивасев. Упрочнение стальных поверхностей электрической дугой // *Физика и химия обработки материалов*, (2), с. 88 (2003).
 [2] Г.Н. Эпштейн. *Строение металлов, деформированных взрывом.* Metallurgiya, М. 256 с. (1980).
 [3] Н.В. Попова, В.Ф. Башев, Е.Г. Попов. Фазовые превращения в сталях при импульсном воздействии плазмы высокого давления // *Физика и химия обработки материалов*, (4), с. 98 (1986).
 [4] В.І. Цоцко, І.М. Спиридонова, Б.Г. Пелешенко. Аналітичне дослідження кінетики нагрівання та плавлення поверхні зразків низьковуглецевої сталі при місцевій термообробці // *Фізика і хімія твердого тіла*, 9(2), с. 167 (2008).
 [5] Б.М. Лепинских, А.В. Кайбичев, Ю.А. Савельев. Ю.А. *Диффузия элементов в жидких металлах группы железа.* Наука, М. 192 с.(1974).
 [6] Б.С. Бокштейн. *Диффузия в металлах.* Metallurgiya, М. 248 с. (1978).
 [7] А.Н. Тихонов, А.А. Самарский. *Уравнения математической физики.* Наука, М. 736 с. (1972).
 [8] Б.Г. Лившиц. *Физические свойства металлов и сплавов.* Машгиз, М. 352 с. (1956).
 [9] А.С. Енохович. *Справочник по физике.* Просвещение, М. 415 с.(1978).

УДК 665.018.2/8-154

ISSN 1729-4428

І.В. Цап¹, І.Л. Шабалін²

Вплив тиску пресування керамічних матеріалів системи $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Cr}$ та $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}$ на їх властивості

¹Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу, вул. Карпатська, 25, Івано-Франківськ, 76000, Україна

²Селфордський університет, Селфорд, Великий Манчестер, Об'єднане Королівство, e-mail: i.shabalin@salford.ac.uk

В роботі проведено дослідження механічних властивостей керметів системи $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Cr}$ та $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}$, отриманих методами вільного спікання, гарячого пресування та гарячого квазіізостатичного пресування при різних тисках. Показано, що збільшуючи тиск пресування, величина щільності, міцності та твердості зростає. Також на міцність впливає метод спікання. При гарячому квазіізостатичному пресуванні матеріалів міцність збільшується в тричі ніж при вільному спіканні, що обумовлено якісними змінами структури та стану фаз.

Ключові слова: квазіізостатичне пресування, кермет, міцність, твердість.

Стаття поступила до редакції 25.06.2008; прийнята до друку 15.06.2009.

Вступ

Одним із напрямків дослідження фізико-хімічних умов одержання матеріалів, які забезпечують поєднання пластичності металів та зносостійкості й жаростійкості оксидів, є дослідження впливу тиску в

процесі їх спікання.

Ідея поєднання в одному матеріалі таких різних властивостей вперше реалізована в композиції оксид алюмінію-хром, в якому міцний зв'язок на між фазових границях в процесі спікання формується за рахунок часткового окислення і утворення між

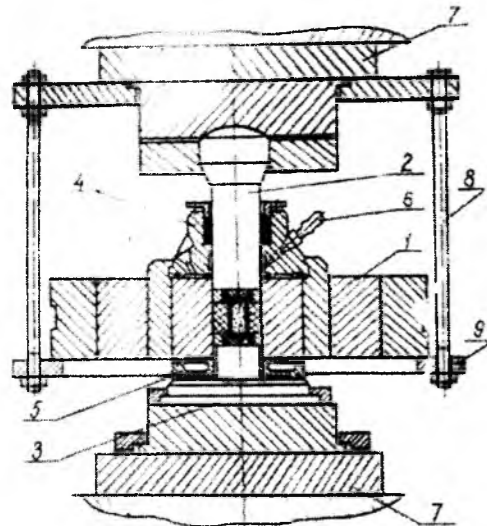
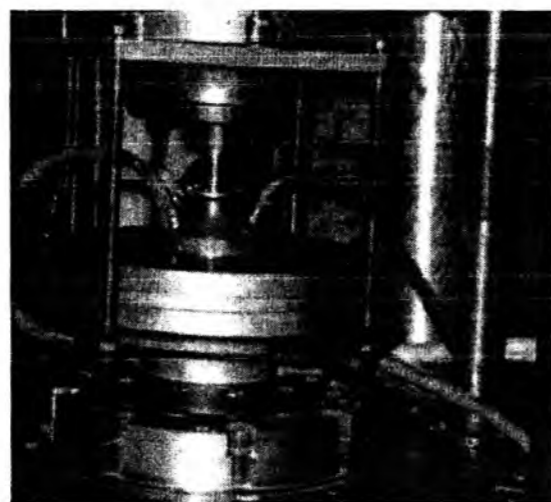


Рис. 1. Схема (а) і загальний вигляд (б) установки гарячого квазіізостатичного пресування:
1 – матриця; 2 – верхній пуансон; 3 – нижній пуансон; 4 – нижній холодильник; 5 – верхній холодильник; 6 – штуцер вакуумування; 7 – плита преса; 8 – шпилька; 9 – підтримуюче кільце.



оксидними фазами твердого розчину $(\text{Al,Cr})_2\text{O}_3$. Очевидно, такий зв'язок повинен бути ще міцнішим в системі $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Cr}$, матеріал якої міг би знайти застосування для виготовлення інструменту, враховуючи високу абразивну дію частинок оксиду хрому та пластичність чистого хрому. Однак, отриманню такого високоміцного безпористого компонента перешкоджає дисоціація і випаровування основного компонента – оксиду хрому та утворення мікропористості і, як наслідок, невисокі механічні властивості [1].

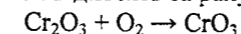
пресі, яка забезпечена системою вакуумування та охолодження. Нагрівання зразків під час пресування здійснюється прямим пропусканням електричного струму через графітовий нагрівник. Одночасно відбувається вакуумування об'єму камери. Тиск в камері передається через контейнер з нітриду бора і скло [3], що забезпечує умови пресування близькі до ізостатичних.

Порошки оксиду хрому і хрому, вигляд поверхні яких показаний на рис.2, перемішували в кульовому млині, пластифікували каучуком і пресували до



Рис. 2. поверхня порошків хрому (а) і оксиду хрому (б).

Зменшення маси зразків з оксиду хрому в окислювальному середовищі при нагріванні температур вище 1000°C обґрунтовано в роботі [2], де показано, що основним газоподібним продуктом реакції на поверхні твердого оксиду хрому є CrO_3 і механізм втрати маси відносять за рахунок реакції



Отже, одержання високоякісного композиту на основі оксиду хрому можливе при умові швидкого ущільнення створення закритої пористості і запобігання утворення та видалення летючих оксидів хрому. Ці умови можливо виконати шляхом спікання під високим ізостатичним тиском.

I. Методика дослідження та устаткування

Дослідження впливу тиску на формування структури, а відповідно, властивостей композиту $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Cr}$ проводились на установці гарячого квазіізостатичного пресування при тисках до 1000 МПа, схема і загальний вигляд якої показаний на рис.1. Основним елементом установки є камера високого тиску, змонтована на 630-ти тонному гідравлічному

щільності 45-50%. Кількість металічного хрому в досліджуваних зразках становила 20% мас. і відповідає евтектичній концентрації для системи $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Cr}$, що є оптимальною за результатами роботи [1]. Температуру спікання зразків встановлювали на $120\text{-}150^\circ\text{C}$ нижчою від температури плавлення в евтектиці досліджуваної системи.

II. Результати дослідження та їх обговорення

Механічні властивості зразків керамічного матеріалу системи $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Cr}$, отриманого методом вільного спікання, гарячого пресування та гарячого квазіізостатичного пресування, суттєво відрізняються. В таблиці 1 приведені основні властивості спеченого матеріалу $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Cr}$ в залежності від тиску в процесі спікання. Для порівняння ці ж властивості приведені і для зразків системи $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}$.

З таблиці 1 випливає однозначний висновок про позитивний вплив тиску на властивості досліджуваних композицій. Так для кермета $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}$ міцність при стиску гарячепресованих матеріалів

Таблиця 1

Деякі властивості керметів Cr₂O₃ – Cr і Al₂O₃ – Cr одержаних при температурі 1500°C і різних тисках в процесі спікання

Кермет	Тиск при спіканні, МПа	Щільність, %	σ _{ст} , МПа	HRA
Al ₂ O ₃ – Cr	0	96	450	90
	20	100	1820	91
	400	100	2000	91
	800	100	2050	91
Cr ₂ O ₃ – Cr	0	90	270	82
	20	98	1000	82
	400	99	3000	92
	800	100	3080	92

більше ніж втричі перевищує отримані вільним спіканням. Такі ж співвідношення зберігаються і для кермета Cr₂O₃ – Cr. Однак, при порівнянні результатів випробувань матеріалів, одержаних гарячим пресуванням при звичайних і підвищених тисках. Ефективність його застосування для досліджуваних систем є суттєво різною. Якщо для кермета Al₂O₃ – Cr зростання міцності складало близько 10%, а значення твердості за Роквелом залишились, практично, на рівні гарячепресованих, отриманих при звичайних тисках, то для композиції Cr₂O₃ – Cr при переході від низьких (20 МПа) до високих (400, 800 МПа) тисків пресування, міцність при стисканні зростала до 3000 МПа, а твердість по

ступінь деформації, як окремих фаз керамічного матеріалу Cr₂O₃ – Cr, так і контактних зон зерен матеріалу. На рис.3 показана мікроструктура спеченого матеріалу в режимі вільного та квазіізотермічного спікання, що є, очевидно, однією із причин високих показників міцності. Як видно з фотографій, при вільному спіканні фази коагулюють, набираючи овальної форми (рис.3,а), а у випадку квазіізотермічного спікання фази подріблені і розташовані у вигляді витягнутих включень по всьому об'єму матеріалу.

Для кермета оксид хрому – хром одержаного в умовах високих квазіізостатичних тисків, керамічна матриця є значно міцнішою від тої, що формується при пресуванні в графітових пресформах. Значення мікротвердості оксидної складової кермету спеченого під тиском 800 МПа становить 31000 МПа, тоді як твердість оксиду хрому в звичайних гарячепресованих зразках рівна 29500 МПа.

Висновки

Дослідження властивостей керметів системи Cr₂O₃ – Cr та Al₂O₃ – Cr показали, що підвищені тиски пресування позитивно впливають на міцність матеріалів. Причому ізотропна природа та високий рівень прикладених тисків при гарячому квазіізостатичному пресуванні значно підвищують механічні властивості кермета Cr₂O₃ – Cr в порівнянні із звичайним гарячим пресуванням в графітових пресформах



Рис. 3. мікроструктура спеченого матеріалу Cr₂O₃ – Cr в режимі довільного (а) та квазіізотермічного спікання. x200.

Роквелу – з 82 до 92 одиниць за шкалою А. Такі високі показники міцності обумовлені якісними змінами структури та стану фаз під високими тисками.

Рентгеноструктурним аналізом виявлена висока

- [3] Исаков А., Цап В.И. Реологические свойства масс на основе стекла и нитрида бора. // В сб. «Производство и применение сверхтвердых материалов». – К.: ИСМ АН УССР. – 1983.

I.V. Zhap, I.L. Shabalin

Influence of Pressure of Pressing the Ceramic Materials of the System Cr₂O₃-Cr and Al₂O₃-cr on Their Properties

Ivano-Frankivsk National Technical University of Oil and Gas, Karpatska Str.,25, Ivano-Frankivsk, 76000.
²Salford University, Salford, Grate Manchester, United Kingdom, e-mail: i.shabalin@salford.ac.uk

The mechanical properties of cermets of the system Cr₂O₃- Cr and Al₂O₃ – Cr received by the methods of free fritting, hot pressing and hot cvaziizostatic pressing at different pressure are researched. It is shown that increasing pressure of pressing the quantity of closeness, durability and hardness grows. Also the method of fritting influences on durability. Durability is increased in three times at the hot cvaziizostatic pressing of materials than at free fritting, that is conditioned by the high-quality changes of structure and state of phases.

Key words: cvaziizostatic pressing, cermet, durability, solidity.

[1] Белых А.Д., Кузенкова М.А., Кислий П.С. Некоторые закономерности спекания кермета окись хрому – хром. // Порошковая металлургия. – 1972. – №10. – с. 19-24.

[2] Gracham H.C., Devis H.H. Oxidation/Vaporization Kinetics of Cr₂O₃. // J. Amer. Ceram. Soc. – 1971. – V.54, #2. – p. 89-93.

Г.О. Сіренко¹, О.В. Кузишин¹, В.П. Свідерський², Р.В. Гриневиць²
**Зношування твердих тіл при наявності на їх поверхнях
наноплівочок полігліколів**

¹Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76025, Україна
²Хмельницький національний університет
вул. Інститутська, 11, м. Хмельницький, 29016, Україна

Приведені результати дослідження антифрикційних властивостей полігліколів, як доданків до рослинних олив, та полібутенів, нафтонових, мінеральних та синтетичних олив в умовах граничного навантаження. Показано, що навантажувальна здатність полігліколевих олив лінійно залежить від молекулярної маси олив лише для певного класу.

Ключові слова: рослинні оливи, полігліколі, полібутени, мінеральні, нафтонові та синтетичні оливи, навантажувальна здатність, діаметр плями зносу.

Стаття поступила до редакції 07.02.2009; прийнята до друку 15.06.2009.

Вступ

Сучасний стан використання рослинних олій як мастильних матеріалів – машинних олив, пластичних колоїдних систем, мастильно-охолоджуючих технологічних засобів (МОТЗ), мастильних паст, брикетів і покриттів – та дослідження їх хімії і технології та створення композицій на їх основі стимулює вичерпаність розвіданих покладів нафти. Окрім того, мінеральні і синтетичні мастила, що використовуює сучасна техніка, є потужними забруднювачами навколишнього середовища. Базові мінеральні і синтетичні оливи, їх загущувачі і добавки спеціального призначення мають низьку швидкість біологічного розкладу і часто-густо токсичні. Рослинного походження олії і жири як основа мастильних матеріалів стають конкурентоздатними до мастильних матеріалів, що отриманні з нафти, газу і вугілля, із-за легкого відновлення сировини, їх нетоксичності і майже 100%-го біорозкладу. Перевага біологічної безпеки рослинних олив і полігліколів над мінеральними і синтетичними оливами характеризується:

– високою розчинністю у воді перших (наприклад, рафінаду ріпакової оливи 0,1-0,3%, поліетиленгліколю з молекулярною масою M=300 100%) і поганою розчинністю останніх (нафтової оливи і синтетичного естеру 0,01%);

– високим біорозкладом через 7 діб рафінаду ріпакової оливи 98%, поліетиленгліколю 90%, а нафтової оливи – лише 15-25%;

– високим біорозкладом через 21 добу рафінаду ріпакової оливи 100%, поліетиленгліколю 100%, а нафтової оливи – лише 35-45%;

– хімічним поглинанням кисню (ХПК) рафінадом ріпакової оливи (2,6-2,7)·10⁶ мг/л, поліетиленгліколем 1,9·10⁶ мг/л, а нафтовою оливою 2,0-2,9·10⁶ мг/л;

– біологічним поглинанням кисню (БПК) рафінадом ріпакової оливи 1,5·10⁶ мг/л, а нафтовою оливою лише 0,45·10⁶ мг/л. Таким чином, рослинні оливи та полігліколі забезпечують високу біологічну безпеку мастильних матеріалів на їх основі.

Разом з тим, антифрикційні протизносні і протизадирні властивості рослинних олив залишаються низькими. За цими показниками мінеральні і синтетичні оливи значно переважають рослинні оливи. Хімічна модифікація рослинних олив була спрямована на зниження ненасиченості молекул шляхом димеризації, полімеризації, реакціями переетерифікації одноатомними спиртами (алкоголіз) та ацидолізом. Підвищення стабільності ненасичених молекул рослинних олив можна досягти шляхами ізомеризації подвійних зв'язків та окисненням її нестабільних компонентів з наступною очисткою. Окремим напрямком є багатостадійна хімічна переробка рослинних олив з утворенням естерів, моно- і дикарбонових кислот тощо. Ефективним способом модифікації гліцеридів рослинних олив є введення в їх структуру трибо-хемоактивних елементів S, P, Cl, які, разом з наданням рослинним оливам певних протизадирних і

Якісні показники лінійних поліетиленгліколів

Марка	ММ	n	t _{кр}
ПЕГ-200 (р)	200	4-5	–
ПЕГ-400 (р)	400	9	–
ПЕГ-600 (р)	600	13-14	–
ПЕГ-1500 (т)	1500	34	40-46 (45)
ПЕГ-2000 (т)	2000	45-46	48-55 (48,5)
ПЕГ-4000 (т)	4000	90-91	50-55 (53)
ПЕГ-6000 (т)	6000	136	52-56 (54,5)

протизносних властивостей, покращують стійкість мастил до окиснення, але при цьому знижуються екологічні властивості мастил. Разом з тим не вияснена структура отриманих модифікацій і механізм формування граничних мастильних шарів.

Основним ідейним стрижнем є той факт, що антифрикційні, протизадирні і протизносні властивості рослинних олив можна значно покращити багатостадійними процесами, наприклад, оксиетилуванням, з наступним сульфидуванням і композуванням з полігліколями. Таким чином, зберігається висока розчинність у воді, висока швидкість біорозкладу, хімічне і біологічне поглинання кисню. Пошук структури полігліколів як доданків до рослинних олив дозволяє створити композиції, що мають високі антифрикційні властивості при підвищеній екологічній безпеці.

Метою даної роботи є дослідження антифрикційних властивостей полігліколів, як доданків до рослинних олій, в умовах граничного навантаження, які утворюють наноплівки на металевих поверхнях.

I. Експериментальна частина

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

Поліалкіленгліколі можуть бути одержані різними способами:

– взаємодією етиленгліколю, пропіленгліколю або інших гліколів з оксидами вуглеводнів (оксидом етилену, оксидом пропілену або їх сумішами);

– конденсацією з відщепленням води від гліколів;

– прямою полімеризацією оксиду етилену або оксиду пропілену в присутності каталізаторів (калій гідроксиду, цинк хлориду і ін.).

Найбільш зручний перший спосіб одержання поліалкіленгліколів. Можна одержати різноманітні за

хімічною структурою і довжиною ланцюга поліалкіленгліколі в залежності від взятих для реакції вихідних гліколів, оксидів вуглеводнів і умов ведення процесу.

У залежності від довжини молекулярного ланцюга і структури поліалкіленгліколів їх в'язкість може змінюватися в широких межах: від 5 до 10.000 сСт при 50° С. Температура застигання поліпропіленгліколів значно нижча, ніж поліетиленгліколів, що зв'язано з наявністю в молекулі поліпропіленгліколів бокових метильних груп.

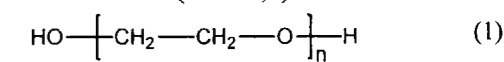
Поліалкіленгліколі змішуються у всіх співвідношеннях з водою, спиртами, але не розчинні у вуглеводнях, утворюють колоїдні розчини з рослинними оливами безпосередньо або у воді.

На сьогодні виробляють як розчинні, так і не розчинні у воді поліалкіленгліколі. Сировиною для них служать ненасичені газові вуглеводні (етилен, пропілен і ін.), які одержують з природного газу або в процесі нафтопереробки.

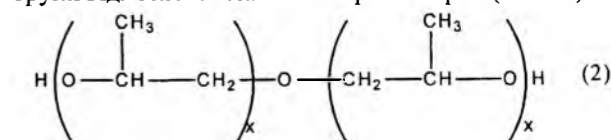
У табл. 1-5 приведені якісні показники полігліколів. У табл. 1-5: ММ – середня молекулярна маса; n – ступінь полімеризації; t_{кр}, °С – температура кристалізації; С(ОН), % – гідроксильне число; η, сПз – динамічна в'язкість; К.ч., мг КОН/г – кислотне число; ρ, кг/м³ – густина; ν, сСт – кінематична в'язкість; А(η) – індекс в'язкості; t_{сп}, °С – температура спалаху; t_{заст}, °С – температура застигання; С(ОЕГ), % – вміст оксиетильних груп; Г.ч., мг КОН/г – гідроксильне число.

Досліджувані у даній роботі речовини за структурою можна розділити на такі групи:

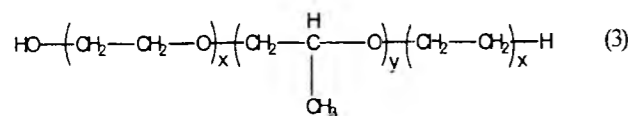
I. Поліетиленгліколі (табл. 1,2):



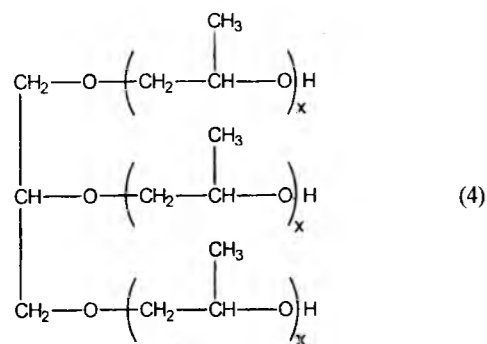
II. Лінійні поліпропіленгліколі. Це двоосновні гомополімери оксиду пропілену. Вміст активних кінцевих ОН-груп збільшується по мірі зменшення молекулярної маси олігомеру. До цієї групи відносяться мастила марок Лапрол (табл. 3):



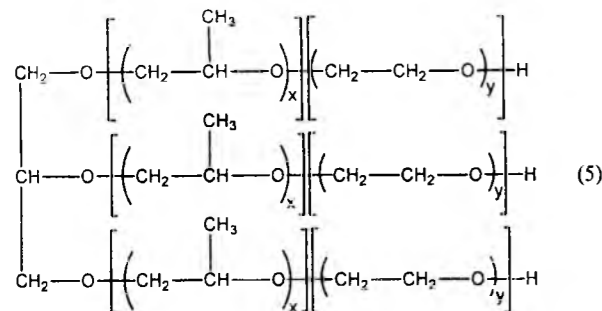
III. Статистичні кополімери оксидів пропілену та етилену (табл. 4) (x ≠ y):



IV. Розгалужені поліпропіленгліколи на основі гліцерину. До цієї групи відносять оливи Лапрол-503, Лапрол-3003, Лапрол-6003, Polyol LG-56 (MM=3000). (якісні показники оливи Лапрол 503: MM – 500; OH – 10%; pH – 6,5; $\eta_{25^\circ\text{C}}$ – 310 сПз; К.ч. – 0,12 мг КОН/г):

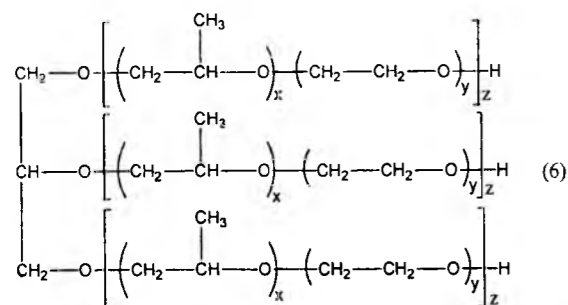


V. Блоккополімери оксидів пропілену та етилену на основі гліцерину з розташуванням оксіетильних груп на кінці ланцюга ($x > y$). До цієї групи відносять такі оливи: Лапрол-3503-2-Б-6, Лапрол 5003-2Б-10, Лапрол 5003-2Б-12, Лапрол 6503-2Б-18, Проксанол ЦЛ-3 (р), Проксанол-268 (т) (табл. 5):



Якісні показники оливи Лапрол 5003: MM – 5000; C(OH) – 1,07%; pH – 6,45; $\eta_{25^\circ\text{C}}$ – 830 сПз; К.ч. – 0,04 мг КОН/г.

VI. Статистичні кополімери оксидів пропілену та етилену на основі гліцерину ($x < y$):



Лапрол 3503-2-70 (аналог Syntheso D-201) – статистичний кополімер на основі гліцерину та оксиду етилену (містить 70% оксиду етилену).

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

Лапрол 10003-2-70 – статистичний кополімер на основі гліцерину та оксиду етилену (містить 70% оксиду етилену), молекулярна маса 10000.

Syntheso D-201 містить 70% оксіетильних груп.

Syntheso D-202 – статистичний кополімер на основі гліцерину і оксиду етилену. Якісні показники оливи Syntheso D-202: $v_{20^\circ\text{C}}$ – 800 сСт; $v_{40^\circ\text{C}}$ – 300 сСт; $v_{50^\circ\text{C}}$ – 200 сСт; $\rho_{20^\circ\text{C}}$ – 1080 кг/м³; t_{en} > 250°C; $t_{\text{заст.}}$ < 20°C; A(η) – 230.

В якості порівняльних об'єктів дослідження вибрані полібутени (полібутен для сукцинімідних присадок; полібутен Тредкат-99), нафтові оливи (Vitorex-334; Esso-Christo; 5350; Risella-33; Risella-33+50% ПВБЕ; Risella-17; НКМ-40; НКМ-70; KPL-201; Witco CL-1000; Witco CL-1200; Witco CL-1500), мінеральні оливи (Компресорна-12(М); Індустріальна-20; Авіаційна МС-20; Вазелінова медична), та синтетична нафтова олива без (Полі- α -олефінова) та з (Полі- α -олефінова+ 4%СКЕПА) присадкою.

1.2. Прилад та методика антифрикційних досліджень. Навантажувальну здатність та протизносні властивості оливи досліджували на чотирикульовій машині тертя (ЧКМТ) [1-5]: кульки зі сталі ШХ-15(HRC 52-54) діаметром 12,7 мм; час навантаження 1хв. і 4 год., а число обертів верхньої кульки 1140 і 1470 об. за хвилину при випробуваннях на навантажувальну здатність та протизносні властивості відповідно (в останньому випадку осьова навантага на три кульки дорівнювала $p = 200$ Н).

Розрахунок товщини наноплівочок, що утворюються на поверхнях тертя приведені в роботах [6-7].

II. Результати та обговорення

Результати випробувань на ЧКМТ на навантажувальну здатність (навантаження заїдання на одну кульку N_i) та протизносні властивості (середній діаметр плями зносу d_i) полігліколів та інших оливи зведені в табл. 6.

Як видно з табл. 6, за навантажувальною здатністю оливи розташовані у ряд: полігліколеві ($N_i=238-447$ Н) > полібутенові ($N_i=201-320$ Н) > мінеральні ($N_i=201-281$ Н) > нафтові ($N_i=164-3280$ Н), а за протизносними властивостями:

полібутенові ($d_i=0,45$ мм) > полігліколеві (0,41-0,77 мм) > нафтові ($d_i=0,46-0,93$ мм) > мінеральні ($d_i=0,57-1,07$).

Відомо, що підвищення вмісту води в полігліколевих оливах знижує протизносні властивості оливи і якісні показники поліетилену.

Додавання до нафтової, полі- α -олефінової та полігліколевої оливи протизадирних, протизносних і в'язкісних присадок приводить до значного зниження температури спалаху (табл. 6).

На рис. 1-4 приведена залежність навантаження заїдання на одну кульку від молекулярної маси

Таблиця 2

Показники	ПЕГ-200	ПЕГ-1500	ПЕГ-2000	ПЕГ-4000	ПЕГ-6000
Г.ч., мг КОН/г	-	65,0	51,9	26,01	18,4
$t_{\text{мд}}$, °C	-	45	48,5	53	54,5
pH 5%водного розчину	6,6	6,8	6,05	5,65	5,3
масова доля золи, %	0,04	0,	0,08	0,07	0,08
масова доля води, %	0,44	0,17	0,8	0,45	0,35

Таблиця 3

Марка	MM	C(OH),%	pH	$\eta_{25^\circ\text{C}}$, сПз	К.ч.,мг КОН/г
Лапрол 202	200	16,75	5,25	58	0,08
Лапрол 602	600	5,55	5,6	86	0,08
Лапрол 1002	1000	3,13	6,3	156	0,03
Лапрол 2002	2000	1,5	5,85	316	0,07

Таблиця 4

Марка	$\eta(t)$, сПз	MM	pH	C(OH),%	C(OEG), %
Лапрол 1502-2-70	260 (25 °C)	1500	5,5	2,20	70
Лапрол 2502-2-70	504 (25 °C)	2500	6,6	1,37	70
KCM	-	2500	-	-	70
Orites 125 DS	-	1150	-	-	72,8
Orites 270 DS	423 (30°C)	2400	6,5	1,35	72,8
EHD 62/152 H	-	-	-	-	48
Breox CL-660	-	600	-	-	-
Breox CL-1300	-	1300	-	-	-
Breox CL-1400	-	1400	-	-	-
Лапрол 4002-2-70	-	4000	-	-	70
Лапрол 10002-2-70	-	10000	-	-	70

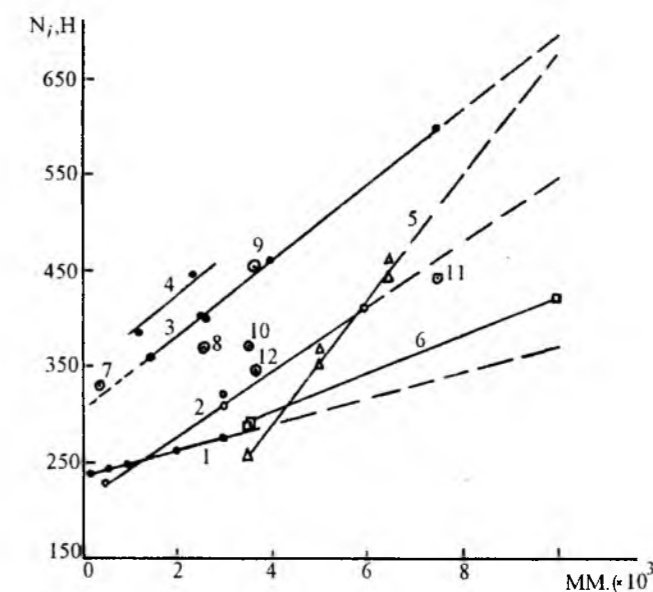


Рис. 1. Залежність навантажувальної здатності від молекулярної маси полігліколів при випробуванні на ЧКМТ (N_i – навантаження на одну кульку):

- 1–лінійний поліпропіленгліколь; 2–розгалужені поліпропіленгліколи на основі гліцерину; 3–статистичний кополімер оксиду пропілену та оксиду етилену (70%) Лапрол; 4–статистичний кополімер оксиду пропілену та оксиду етилену (%) Orites; 5– блоккополімер оксиду пропілену та оксиду етилену (6-8%) на основі гліцерину; 6– статистичний кополімер оксиду пропілену та оксиду етилену (70%) на основі гліцерину; 7– поліетиленгліколь ПЕГ-400; 8–кополімер оксиду пропілену (30%), оксиду етилену (67%) та гліцеринових залишків із зірковою будовою молекули; 9–Syntheso-202; 10–Syntheso-201 N; 11–Гідропол-200; 12–Проксанол ЦЛ-3.

Таблиця 5

Якісні показники блоккополімерів оксидів пропілену та етилену на основі гліцерину

Марка	MM	C (ЕОГ), %
Лапрол-3503-2Б-6	3500	6
Лапрол 5003-2Б-10	5000	10
Лапрол 5003-2Б-12	5000	12
Лапрол 6503-2Б-18	6500	18
Проксанол ЦЛ-3 (р)	3600	-
Проксанол-268 (т)	14000	-

Таблиця 6

Антифрикційні та в'язкісно – температурні властивості і температура спалаху мінеральних і синтетичних олів для етиленових компресорів надвисокого тиску

Олива	Антифрикційні властивості на ЧКМТ		Кінематична в'язкість (мм ² /с) при температурі		Температура спалаху, °С	
	N, Н	d, мм	45°С	90°С	закритий тигель	відкритий тигель
1	2	3	4	5	6	7
Vitorex-334	238	0,60	49,7	11,3	206	-
Esso-Christo 5350	213	0,69	53,8	10,6	212	-
Risella-33	205	0,55	52,5	11,9	202	-
Risella-33+50% ПВБЕ	199	0,65	49,1	10,4	202	221
Risella-17	217	0,63	361	68,7	85	170
НКМ-40	164	0,93	12,3	4,2	-	-
НКМ-70	203	0,66	47,8	10,7	195	-
КРЛ-201	201	0,46	83,2	15,9	205	-
Witco CL-1000	185	0,87	89	15,4	220	-
Witco CL-1200	190	0,45	143	23,0	230	>240
Witco CL-1500	195	0,46	184	26,0	250	>250
Компресорна-12(М)	220	0,46	215	29,5	250	>250
Індустріальна-20	278	0,92	110	11,5	-	-
Авіаційна МС-20	242	1,07	32,6	9,2	-	-
Вазелінова медична	281	0,57	414	20*	-	-
Полі-α-олефінова	201	0,65	44,6	10,0	-	-
Полі-α-олефінова+ 4%СКЕІПа	287	0,61	235**	35,8*	306	-
Полібутен для сукцинімідних присадок	277	0,61	258**	39,1*	240	-
Полібутен Тредкат-99	320	0,45	5839	288*	285	-
Полігліколева КСМ	201	0,45	1074	53,7*	275	-
Orites-210 DS	398	0,77	232	61	218	-
Лапрол 2502-2-70	447	0,64	237	59	220	250
Лапрол-2002	402	0,68	230	60	216	-
Лапрол-3003	238	0,62	163	40,5	234	-
Polyol LG-56	308	0,41	176	41,8	-	-
Syntheso D-201	320	0,52	175	41,7	-	-
Syntheso D-201N	287	0,61	245	62	242	>250
Syntheso D-202	370	0,56	262	62,2	106	120
Breox CG-1300	451	0,67	265	57,9	238	270
Breox CL-1400	328	0,63	205	63,2	214	285
	369	0,66	222	58,2	247	290

* 100 °С; ** 50 °С

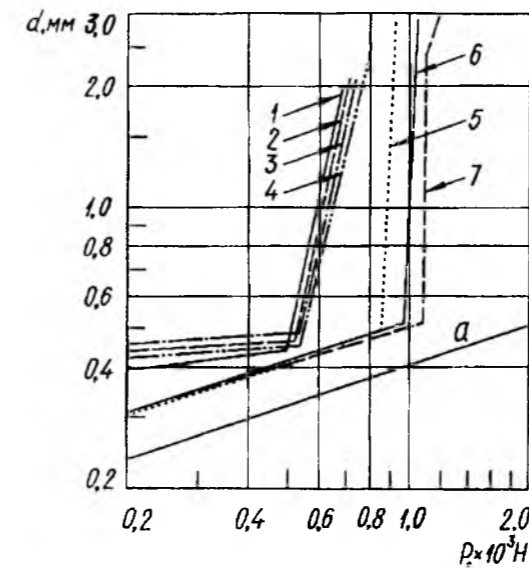


Рис. 2. Залежність плями зносу (d) від осьового навантаження на три кульки (P) для лінійних поліпропіленгліколів та статистичних кополімерів оксиду етилену та оксиду пропілену: 1 – Лапрол 202; 2 – Лапрол 602; 3 – Лапрол 1002; 4 – Лапрол 2002; 5 – Лапрол 1502-2-70; 6 – Лапрол 2502-2-70; 7 – Orites 210 DS.

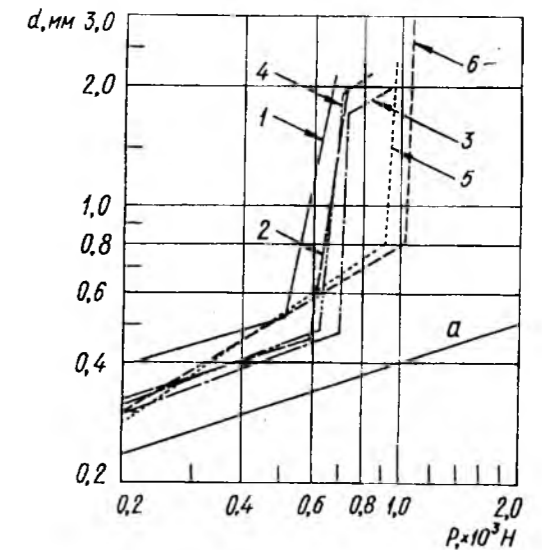


Рис. 3. Залежність плями зносу (d) від осьового навантаження на три кульки (P) для розгалужених поліпропіленгліколів на основі гліцерину: 1 – Лапрол 503; 2 – Лапрол 3003; 3 – Лапрол 3503-2-70; 4 – Лапрол 3503-2-65; 5 – Лапрол 5003; 6 – Лапрол 10003-2-70.

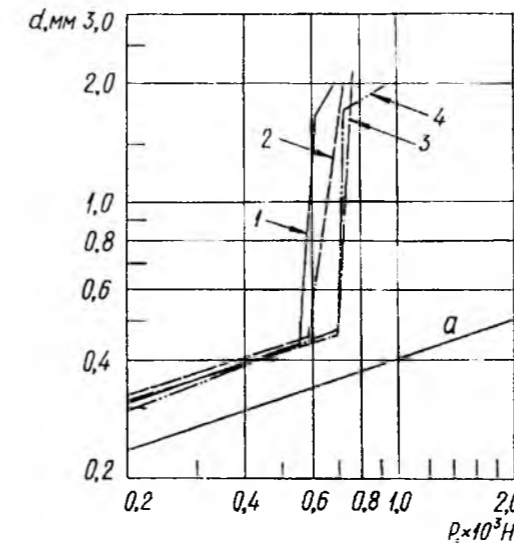


Рис. 4. Залежність плями зносу (d) від осьового навантаження на три кульки (P) для розгалужених поліпропіленгліколів: 1 – Polyol LG-56; 2 – Лапрол 3003; 3 – Syntheso 201 DS; 4 – Лапрол 3503-2-70.

полігліколевих олів та від осьового навантаження. Як видно з рис. 1, із зростанням молекулярної маси полігліколей навантажувальна здатність зростає лінійно, при цьому для кожного класу полігліколей спостерігається різний нахил прямої до осі абсцис. За зростанням кута нахилу полігліколі розташовані у мажорантний ряд (за нумерацією кривих на рис. 1):

$$(1) < (6) < (2) < (3,4) < (5). \quad (7)$$

На рис. 2 приведена залежність плями зносу (d) від осьового навантаження (P) для лінійних поліпропіленгліколів та статистичних кополімерів оксиду етилену та оксиду пропілену. Як видно з рис. 2, статистичні кополімери оксиду етилену та оксиду пропілену дають значне збільшення навантажувальної здатності у порівнянні з лінійними

поліпропіленгліколями. Із полігліколевих олів найбільш високими протизносними властивостями володіє олива Orites 210 DS (рис. 2).

Як видно з рис. 3, 4 розгалужені поліпропіленгліколі на основі гліцерину дають значне збільшення навантажувальної здатності зі збільшенням молекулярної маси олігомеру.

Висновки

1. Полігліколові оливи перевищують мінеральні, нафтові та синтетичні нафтові оливи за протизадирними властивостями та близькі до протизносних їх властивостей.

2. Навантажувальна здатність полігліколевих олив залежить від їх молекулярної маси лінійно, але ця властивість характерна для олив певного класу.

Сіренко Г.О. – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри теоретичної і прикладної хімії;
Кузишин О.В. – викладач кафедри теоретичної і прикладної хімії, магістр;
Свідерський В.П. – кандидат технічних наук, доцент кафедри зносостійкості та надійності машин;
Гриневич Р.В. – старший науковий співробітник.

- [1] Р.М. Матвиевский *Температурный метод оценки предельной способности машинных масел*. АН СССР, М. (1956).
[2] Г.В.Виноградов, Ю.Я. Подольский, М.Д. Безбородько. *Использование машин с точечным контактом тел трения для оценки износа металлов, противоизносных и антифрикционных свойств смазочных материалов // Методы испытания на изнашивание*. АН СССР, М. (1962).
[3] Г.А. Сиренко, А.С. Смирнов. Критерии оценки смазочной способности масел на четырехшариковой машине трения // *Вопросы теории трения, износа и смазки*. 215. С.38 (1969).
[4] Р.В. Гриневич, В.В. Цасюк, А.С. Смирнов. *Специализированные машины трения // Применение синтетических материалов*. Картя Молдовеняскэ, Кишинев (1975).
[5] Р.М. Матвиевский. *Температурная стойкость граничных смазочных слоев и твердых смазочных покрытий при трении металлов и сплавов*. Наука, М. С. 5 (1971).
[6] Г.О. Сіренко, О.В. Кузишин. Зношування твердих тіл при наявності на їх поверхнях наноплівки мастильних матеріалів: оцінка гідродинамічних ефектів та розрахунок товщини плівок // *Фізика і хімія твердого тіла*, 6(3), сс. 520-527 (2005).
[7] Г.О. Сіренко, О.В. Кузишин. Зношування твердих тіл при наявності на їх поверхнях наноплівки мастильних матеріалів: залежність товщини плівок мінеральних олив від навантаження і температури // *Фізика і хімія твердого тіла*, 7(3), сс. 593-600 (2006).

H. A. Sirenko¹, O.V. Kuzyshyn¹, V.P.Sviderskyi², R.V. Grynevych²

Wear Ability of Solid States with Nanofilms of Polyglycols on Theirs Surfaces

¹Vasyl Stefanyk' Precarpathian National University, 57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine

²Khmelnitsky National University 11, Instytutska Str., Khmelnytsky, 29016, Ukraine

The results of investigation of antifriction properties of polyglycols as additions to vegetable oils and polybutene, naphthenic, mineral and synthetic oils under conditions of boundary loading are presented. It is shown that loading capacity of polyglycol oils depends on molecular weight (linearly for each class).

УДК 621.791.81

ISSN 1729-4428

М.І. Базалєєв¹, В.В. Брюховецький¹, Ю.О. Касаткін¹, В.Ф. Клепиков¹,
В.В. Литвиненко¹, В.Т. Уваров², А.Г. Пономарьов²

Механізми перерозподілу елементів та модифікація властивостей в приповерхневому прошарку дюралюміну, переплавленому імпульсним релятивістським електронним пучком

¹Інститут електрофізики і радіаційних технологій НАН України

61002, м. Харків, вул. Чернишевська, 28, а/с 8812, тел.: (057) 704-13-60, e-mail: ntcefo@yahoo.com

²Національний науковий центр "Харківський фізико-технічний інститут" НАН України 61108, м. Харків, вул. Академічна, 1, тел.: (057) 335-66-07, e-mail: nsc@kipt.kharkov.ua

Вивчено вплив дії опромінення імпульсним сильнострумовим релятивістським електронним пучком на модифікацію властивостей приповерхневого прошарку дюралюміну. Показано, що опромінення дюралюміну з переплавом поверхневого прошарку, створює поверхню, розсічену тріщинами на конгломерати, що мають залишкові напруження в переплавленому прошарку. Виявлено зміну елементного складу опроміненої поверхні. Значне збільшення концентрації магнію в приповерхневому прошарку пояснено високою поверхневою активністю цього елемента.

Стаття поступила до редакції 14.06.2008; прийнята до друку 15.06.2009.

Вступ

Наразі велике значення надається правильному вибору матеріалів з оптимальними властивостями в різноманітних умовах їх експлуатації. Серед таких матеріалів особливе місце посідають алюмінієві сплави, які широко використовуються в ядерній енергетиці, авіаційній та інших галузях промисловості, що пояснюється прагненням використовувати в конструкціях міцний і одночасно пластичний матеріал, вигідний з економічної точки зору. В той же час властивості приповерхневих прошарків металів і сплавів дуже часто відіграють визначальну роль за умов використання їх як конструкційних матеріалів. Обробка ж виробів концентрованими потоками енергії дає можливість цілеспрямовано модифікувати їх властивості.

Як енергетичні потоки для поверхневої обробки матеріалів дуже часто використовуються пучки електронів, плазмові потоки та лазерне випромінювання. Механізмом їх впливу є швидкий нагрів поверхні (в деяких випадках аж до переплаву) на різні глибини в залежності від енергії та виду випромінювання з наступним швидким охолодженням. Слід зазначити, що особливістю таких способів модифікації поверхні є утворення перехідної зони з погіршеними характеристиками між модифікованим та вихідним матеріалом. Крім цього, завдяки неоднорідності в розподілі енергії в

перерізі пучка, значення модифікуючих параметрів, наприклад, мікротвердості, можуть мати різні величини на поверхні об'єкту, що опромінюється [1,2]. Під дією потужних мікросекундних пучків в твердотільній мішені створюються осциляції тиску, які проявляються у хвилеподібних змінах мікротвердості вздовж зони впливу пучка [3]. При цьому як джерело виникнення осциляцій розглядається хвиля стискування, що виникає внаслідок утворення всередині мішені парогазової порожнини.

В деяких випадках для одержання нових конструкційних матеріалів обробку концентрованими потоками енергії суміщають з введенням легуючих добавок [4]. Сама ж дія пучку може призводити не лише до структурних змін в приповерхневому прошарку, але і до фазових змін. Таким чином, вельми актуальним є вивчення впливу термоініційованих і динамічних дій на характер сегрегації домішок і фазових перетворень в матеріалі мішені при дії опромінення.

I. Методика експерименту

Пластини дюралюміну (4,8 %Cu; 1,5 %Mg; 0,8 %Mn; домішки Fe і Si до 0,5%; основа Al) товщиною 4 мм піддавались опроміненню імпульсним сильнострумовим релятивістським

електронним пучком з густиною потужності 10^7 Вт/см² та тривалістю імпульсу $3 \cdot 10^6$ с. Як відомо [5], сильнострумові релятивістські електронні пучки з такою густиною потужності дозволяють ввести енергію на велику глибину, швидко і досить рівномірно нагріти та переплавити приповерхневий прошарок глибиною до 100 мкм на порівняно великій за площею ділянці.

Вивчення мікроструктури опромінених та неопромінених зразків проводили за допомогою світлової мікроскопії, застосовуючи стандартні методи кількісної металографії. Мікротвердість як опромінених, так і неопромінених зразків вимірювали за допомогою мікротвердоміру ПМТ-3М.

Дослідження елементного складу поверхневого прошарку сплаву проводилось методом вторинної іонної мас-спектрометрії на діагностичному приладі "Еліон-2" в вакуумі близько $2 \cdot 10^{-6}$ Па. Чутливість елементного аналізу була не меншою 10^{-3} ат.%. Розпилення поверхні, що досліджувалась, проводили пучком іонів аргону з енергією 4 кеВ, струмом (10^{-6} – 10^{-5}) А на глибину до 1 мкм.

II. Результати та їх обговорення

Як вже зазначалося, застосування релятивістського імпульсного електронного пучку дозволяє одержувати властивості, відмінні від тих, які одержують при дії стаціонарного електронного опромінення. Як відомо [5], в результаті впливу сильнострумового релятивістського електронного пучку відбувається швидке нагрівання поверхні і її охолодження за рахунок відведення тепла всередину зразка. Можливе також закалювання поверхневого прошарку імпульсним сильнострумовим релятивістським електронним пучком в режимі без оплавлення, що дозволяє зміцнювати поверхневі прошарки штампованого інструменту без післягартувального короблення.

В цій роботі досліджувались властивості поверхні зразка дюралюмінію, дія на яку релятивістського імпульсного електронного пучку приводила до її переплавлення. На рис. 1, а приведено вигляд поверхні пластини сплаву Д16 після опромінення імпульсним релятивістським електронним пучком. Зразок є не шліфованим і зберігає звичайний поверхневий рельєф, в якому є записаною історія кристалізації розплавленої пучком поверхні зразка. Як видно, поверхнева структура прошарку, що закристалізувався, розсічена тріщинами на конгломерати, середній розмір яких складає близько 40 мкм.

Як відомо, при опроміненні матеріалів сильнострумовим релятивістським електронним пучком в матеріалі розповсюджується ударна хвиля стиснення. Наявність в опроміненому середовищі досить потужної ударної хвилі призводить до руйнування матеріалу. Основними характеристиками ударної хвилі, що обумовлюють зміни в твердому тілі, є амплітуда тиску, швидкість розповсюдження

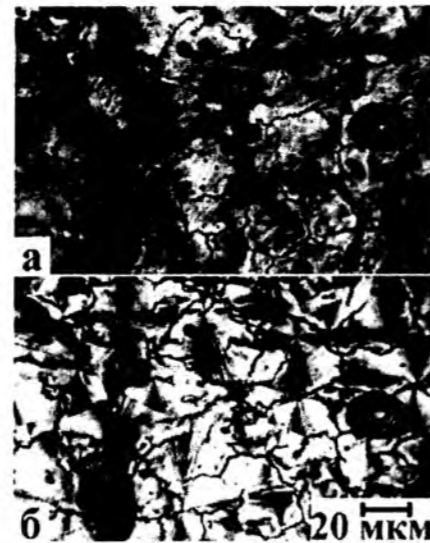


Рис. 1. Вигляд поверхні опромінених пластин сплаву Д16: а) у звичайному світлі; б) в поляризованому світлі.

фронті хвилі і його ширина. При проходженні ударної хвилі великі пластичні деформації, які при цьому відбуваються, можуть суттєво підвищити густину дислокацій, наслідком чого є збільшення пружної енергії взаємодії (латентної енергії) дислокаційного скупчення – ансамблю дислокацій [5]. Рух різних груп дислокацій приводить до виникнення потоку дефектів, які здійснюють переніс латентної енергії. Концентрація енергії в місцях максимальних градієнтів пластичної деформації призводить до значних можливих механізмів релаксації, наслідком яких є перебудова дислокаційної структури [6]. В цьому випадку латентна енергія перетворюється в поверхневу енергію мікротріщин, які і спостерігаються на поверхні зразка, що піддавався дії опромінення.

Зображення тієї ж самої поверхні пластини сплаву Д16 після опромінення імпульсним релятивістським електронним пучком на рис. 1, б приведено в поляризованому світлі. Такий вигляд поверхні в поляризованому світлі, певно, є результатом наявності залишкових напружень в переплавленому прошарку пластини.

Візуальній огляд зразків дозволив також виявити деяку зміну і видимого забарвлення опроміненої поверхні. На відміну від вихідної поверхні зразка сплаву, поверхня, що була оплавлена, має матовий сіроголубий відтінок, що непрямо може свідчити про зміну поверхневих властивостей опроміненого зразка. Кристалізація розплавленого прошарку в умовах великого градієнту температур і високих тисків відбувається в нерівноважних умовах і може привести до отримання дрібнокристалічної або аморфної структури (при швидкості охолодження $>10^6$ град/с) [7]. При цьому можна очікувати деякого перерозподілу компонентів сплаву поблизу поверхні. А все це, безумовно, призведе до зміни властивостей приповерхневих прошарків.

Такі зміни, викликані дією електронного пучку,

призводять до того, що мікротвердість поверхні опромінених зразків сплаву після опромінення збільшується приблизно на ~20%.

В таблиці 1 приведено співвідношення між інтенсивностями піків елементів дюралюмінію до і після опромінення, одержані з мас-спектрів, знятих з поверхні опромінених і неопромінених зразків сплаву Д16. Їх співставлення вказує на значні зміни елементного складу після опромінення сильнострумовим релятивістським електронним пучком. Слід звернути особливу увагу на те, що інтенсивність піку магнію опроміненої пучком поверхні зросла в 14 разів у порівнянні з вихідною поверхнею. В значно меншій мірі але також збільшилися концентрації і інших елементів на поверхні опроміненого зразка сплаву Д16 (міді, марганцю, заліза та ін).

Пояснити зміну концентрацій легуючих елементів і домішок на поверхні опроміненого зразка у порівнянні з поверхнею зразка, що не опромінювався, можна декількома чинниками. Так відомо, що при великих швидкостях кристалізації може спостерігатися слаба сегрегація домішок, оскільки їх перерозподіл лімітується дифузією в рідкій фазі. Однак на відстанях, які є співставними з довжиною дифузійного масопереносу цим ефектом нехтувати не можна. Також в зміну елементного складу поверхневих прошарків може робити внесок і витіснення межею тверде тіло – розшлав, що рухається, різного роду термодинамічно стійких сполук типа силікатів, алюмінатів та ін. Зміни елементного складу опроміненої поверхні можна очікувати і у зв'язку з тим, що поверхня нагрітого у вакуумі розплаву в процесі випаровування збіднюється найбільш летучими компонентами.

Найбільш же ймовірною причиною зміни елементного складу опроміненої поверхні на нашу думку може бути таке. Так відомо [8], що при опроміненні електронами важливу роль відіграє ефект розпилювання поверхневого прошарку включень фаз. В структурі сплаву Д16 можуть бути присутні включення фаз, що містять магній: Al_3Mg_2 , Al_2CuMg , Mg_2Si [9]. Розчинена в результаті опромінення речовина може повторно випадати з розчину в околі материнської частинки. І, хоча енергії електронів (0,5 МеВ) ще не достатньо для вибивання атомів з вузлів ґратки, все ж інтенсивність пучка, яка приводить до поверхневого плавлення пластин і створює ударну хвилю, може призводити до подрібнення і розпилення включень фаз. Таким чином деяка частина магнію, який стехіометрично входив до складу вищезазначених фаз, стане

Таблиця 1

Співвідношення між інтенсивностями піків елементів дюралюмінію до і після опромінення

Елемент	Al ⁺⁺	Mg ⁺	Cu ⁺	Zn ⁺	Fe ⁺	Mn ⁺	K ⁺	Na ⁺
I _{вих.} , мм	63	30	19	7	95	72	65	55
I _{опром.} , мм	50	420,0	46	15	168	144	150	162
I _{вих.} /I _{опром.}	0,8	14	2,4	2,1	1,8	2,0	2,3	3,0

розчиненою у твердому розчині. Таким чином твердий розчин на основі алюмінію стане більш збагаченим магнієм, а магній в рідкому алюмінії є поверхнево активним елементом. Відомо [10], що ведення 1% ат. Mg зменшує поверхневий натяг рідкого алюмінію (860 мН/м) на 170 мН/м. Тому слід очікувати, що його концентрація в поверхневому переплавленому прошарку буде значно вищою, ніж середня його концентрація в сплаві. Цим і можна пояснити значне збільшення концентрації магнію на поверхні опроміненого зразка сплаву Д16.

Висновки

1. Опромінення дюралюмінію сильнострумовим релятивістським електронним пучком з переплавом поверхневого прошарку, створює поверхню, що розсічена тріщинами на конгломерати, середній розмір яких складає близько 40 мкм та має залишкові напруження в переплавленому прошарку.

2. Дія електронного пучку, призводить до того, що мікротвердість поверхні опромінених зразків сплаву після опромінення збільшується приблизно на ~20% та відбувається зміна елементного складу опроміненої поверхні.

3. Значне збільшення концентрації магнію в приповерхневому прошарку може бути обумовлене високою поверхневою активністю цього елементу.

Базалєєв М.І. – к.т.н., заст. дир. Інститут електрофізики і радіаційних технологій НАН України;

Брюховецький В.В. – д.ф.-м.н., с.н.с. Інститут електрофізики і радіаційних технологій НАН України;

Касаткін Ю.О. – к.ф.-м.н., п.н.с. Інститут електрофізики і радіаційних технологій НАН України;

Клепиков В.Ф. – д.ф.-м.н., чл.-кор. НАНУ, дирек. Інститут електрофізики і радіаційних технологій НАН України;

Литвиненко В.В. – д.т.н., уч. секр. Інститут електрофізики і радіаційних технологій НАН України;

Уваров В.Т. – к.ф.-м.н., зав. лаб. Національний науковий центр "Харківський фізико-технічний інститут" НАН України;

Пономарьов А.Г. – с.н.с., Національний науковий центр "Харківський фізико-технічний інститут" НАН України.

- [1] А.В. Лазаренко, В.А. Иванов, В.Т. Ковалев. Термообработка металлов импульсным электронным пучком. Доклады IV Всесоюзного совещания по применению ускорителей заряженных частиц в народном хозяйстве. Ленинград. сс. 97-102 (1982).
- [2] I.M. Neklyudov, V.B. Yuferov, L.G. Sorokovoj et al. The powerful pulsed electron beam effect on the metallic surfaces // *ВАНТ Серия «Ядерно-физические иссл»*, 5(39). сс. 191-193 (2001).
- [3] Yu.E. Kolyada. Formation of a layered structure of a metal strengthening zone under irradiation with the pulsed high-current electron beam // *ВАНТ. Серия «Ядерно-физические иссл»*, 3(38). сс. 184-186 (2001).
- [4] И.М. Неклюдов, В.В. Воеводин. Принципы модификации конструкционных материалов путем легирования и механико-термической обработки. Труды научно-практического симпозиума "Оборудование и технологии термической обработки металлов и сплавов в машиностроении". Харьков. сс. 59-64 (2000).
- [5] В.Т. Уваров, Ю.В. Ткач, Н.П. Гадецкий и др. Получение сильноточных пучков микросекундной длительности с высоким КПД. Препринт ХФТИ. Харьков. 40 с. (1984).
- [6] В.И. Владимиров. Физическая природа разрушения металлов. Металлургия, М. 428 с. (1989).
- [7] Ю.К. Ковнеристый, Э.К. Осипов, Е.А. Трофимов. Физико-химические основы создания аморфных металлических сплавов. Наука, М. 145 с. (1983).
- [8] Л.Н. Лариков. Влияние облучения на фазовые превращения. // *ВАНТ. Серия «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение»*, 3(17). сс. 32-43 (1981).
- [9] А.М. Захаров. Промышленные сплавы цветных металлов. Фазовый состав и структурные составляющие. Металлургия, М. 256 с. (1980).
- [10] А.М. Корольков. Литейные свойства металлов и сплавов. Наука, М. 199 с. (1967).

УДК 538.22

ISSN 1729-4428

А.А. Беженар, В.С. Копань
Електропровідність фторопласту

Київський Національний університет імені Тараса Шевченка
просп. Акад. Глушкова, 6, Київ 03127
e-mail: TonyaBezhenar@bigmir.net

Запропонована трекова модель проходження електричного струму в фторопласті, коли рухливими носіями заряду в трековій ймовірно є незв'язані електрони вуглецевих атомів. Визначено середнє значення діаметру трека $d = (17 \pm 4,4)$ нм. Питомий електроопір трека в $2,03 \cdot 10^{16}$ рази менший за питомий електроопір об'єму.

Ключові слова: електроопір, фторопласт, трек.

Стаття поступила до редакції 09.12.2008; прийнята до друку 15.06.2009.

М.І. Bazaleev¹, V.V. Bryukhovetsky¹, Yu.O. Kasatkin¹, V.F. Klepikov¹, V.V. Lytvynenko¹,
V.T. Uvarov², A.G. Ponomarev²

Mechanisms of Element Redistribution and Modification of Duraluminum Properties in Near-Surface Layer Remelted by Impulse Relativistic Electron Beam

¹Institut of Electrophysics & Radiation Technologies, NAS of Ukraine
28 Chernyshevsky Str., P.O.BOX 8812, UA-61002 Kharkiv, Ukraine

²National Scientific Center "Kharkiv Institute of Physics and Technology", NAS of Ukraine
1 Akademicheskaya Str., UA-61108 Kharkiv, Ukraine

The influence of pulse relativistic electron beam irradiation on the near-surface duraluminum properties are studied. It is shown that duraluminums surface remelting by using irradiation bring to surface dissect of glomeration with residual tension. The element composition of the irradiated surface was changed. Essential increasing of magnium concentration in near-surface layers was explained as arising due to high surface activity of this element.

Key words: pulse relativistic electron beam, remelting, element redistribution.

Композиційні матеріали (КМ) на основі діелектричної матриці і електропровідного наповнювача використовують в електротехніці і радіотехніці переважно для виготовлення електроопорів [1]. В ролі діелектричної матриці композицій використовують різноманітні матеріали, наприклад, оксиди, нітриди, полімери (такі як фторопласт) тощо [2].

Для дослідження була обрана фторопластова плівка (ФПП), оскільки фторопласт являється одним з найкращих матеріалів для матриці КМ діелектрик – провідник [3]. Зокрема, шаруватий композиційний матеріал фторопласт – нанотрубки, що складається з шарів нанотрубок, розділених фторопластовими плівками, забезпечує чистий перколяційний режим електропровідності. В КМ такого типу шляхи проходження струму через області контакту електропровідних частинок дають малий вклад в загальний електроопір, коли струм проходить в нормальному до шарів напрямку. Основний опір визначається опором діелектричного шару.

Метою роботи було дослідження електропровідності фторопластової плівки.

Доведено [4], що в великих електричних полях у локальних областях ФПП електричний струм проходить по треках, які мають рухливі носії заряду.

Досліджувана ФПП є полімером тетрафторетилену, тобто повністю фторованого етилену. Тетрафторетилен має густу зовнішню оболонку з атомів фтору. Великий розмір атома фтору і спіральне розташування атомів фтору навколо вуглецевого ланцюга роблять недоступною атаку хімічними реагентами зв'язку С–С [5]. Енергія зв'язку атомів F–C у фторопласті велика – 460,5 кДж/моль [6]. Висока міцність цього зв'язку не дозволяє проходити струму за рахунок розриву

ланцюга F–C і появи вільних електронів.

Якщо не досить добре очистити тетрафторетилен від водовмісних з'єднань, то при полімеризації можуть бути реакції розриву ланцюга [5].

Структурна формула має вигляд $(-CF_2CF_2-)_n$. В ідеалі молекула фторопласту являє собою нескінченний ланцюг. Насправді молекули мають скінченний розмір. Якщо кінці молекул з певного боку співпадуть, то на кінцях ланцюга буде незв'язаний електрон (трек), де рухливими носіями заряду будуть розпарені електрони вуглецю. У масивному фторопласті такі треки не можуть утворитись по всьому зразку через великі розміри останнього. ФПП має малу товщину (~25 мкм) і тому є можливість перетину треками всієї плівки.

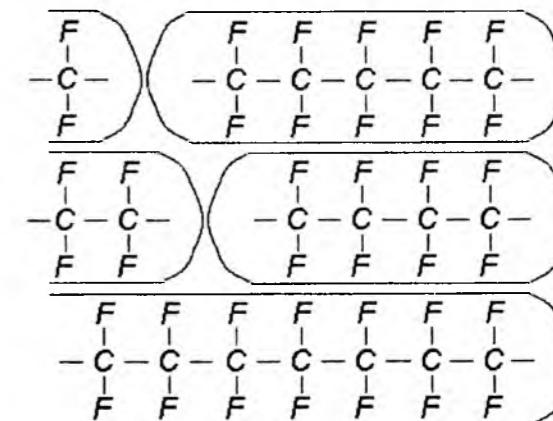


Рис. 1. Схематичне зображення будови ФПП.

Визначимо розмір (діаметр) трека d_{mp} , по якому проходить електричний струм.

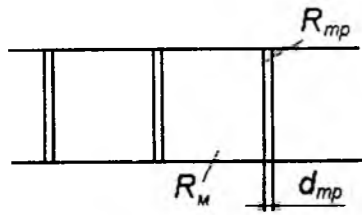


Рис. 2. Схематичне зображення ФПП як КМ.

Для цього розглянемо ФПП як КМ, де роль наповнювача грають треки, які проводять електричний струм, а матрицею є об'єм фторопласту (рис. 2). Тоді електроопір плівки R_{nn}

$$\frac{1}{R_{nn}} = \frac{1}{R_{об}} + \frac{n}{R_{mp}}, \quad (1)$$

де $R_{об}$ – електроопір бездефектного об'єму фторопласту ($R_{об} = 10^{16} \text{ Ом}$ [5]); R_{mp} – електроопір трека; n – кількість треків. Ми визначили експериментально електроопір ФПП $R_{nn} = 1,35 \cdot 10^6 \text{ Ом}$ (при напрузі на зразку $U = 30 \text{ В}$ та напруженості $E = 12 \text{ кВ/см}$).

Визначимо кількість треків в нашому зразку. Оскільки густина треків у ФПП становить $160\,000 \text{ см}^{-2}$ [7], а площа поперечного перерізу зразка $S = 5,675 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2$, то кількість треків у зразку буде $n = 90\,800$.

Використовуючи (1) та підставляючи числові значення, маємо

$$R_{mp} = \frac{n}{\frac{1}{R_{nn}} - \frac{1}{R_{об}}} = 1,23 \cdot 10^{11} \text{ Ом}. \quad (2)$$

З іншого боку електроопір трека визначається як

$$R_{mp} = \rho_{mp} \frac{l}{S_{mp}}, \quad (3)$$

де ρ_{mp} – питомий електроопір трека; l – товщина ФПП ($l = 25 \text{ мкм}$); S_{mp} – площа поперечного перерізу трека.

Взагалі трек може являти собою складну циліндричну поверхню, що обмежує бездефектний об'єм. Це своєрідна внутрішня границя. Питомий електроопір границі, тобто трека $\rho_{mp} = 1,12 \text{ Ом}\cdot\text{м}$ [8]. Можна обчислити питомий електроопір ФПП і він буде $\rho_{nn} = 3,06 \cdot 10^6 \text{ Ом}\cdot\text{м}$, що є в $2,74 \cdot 10^6$ рази більше за питомий електроопір трека.

Якщо трек має форму правильного циліндра і струм проходить по ньому як по трубці, то площу поперечного перерізу трека можна визначити так

$$S_{mp} = \pi \frac{d_{mp}^2}{4}. \quad (4)$$

Тоді розмір (діаметр) трека

$$d_{mp} = 2 \sqrt{\frac{S_{mp}}{\pi}}. \quad (5)$$

З формули (3) визначаємо площу поперечного перерізу трека

$$S_{mp} = \rho_{mp} \frac{l}{R_{mp}} = 2,28 \cdot 10^{-16} \text{ м}^2. \quad (6)$$

Підставляємо це значення в (5) і отримуємо $d_{mp} = 17 \text{ нм}$. Це є середня поперечна величина трека, по якому проходить електричний струм.

Оскільки площа поперечного перерізу трека S_{mp} є досить малою величиною, то площа поперечного перерізу бездефектного об'єму фторопласту $S_{об}$ приблизно рівна площі нашого зразка S , тобто $S_{об} \approx 5,675 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2$. Використовуючи значення $R_{об}$, можна обчислити значення питомого електроопору бездефектного об'єму фторопласту $\rho_{об} = 2,27 \cdot 10^{16} \text{ Ом}\cdot\text{м}$. Тобто, питомий електроопір трека в $2,03 \cdot 10^{16}$ рази менший за питомий електроопір об'єму.

Для перевірки правильності розрахунку величини трека проведемо подібні розрахунки для фторопластових зразків із певною кількістю дірок (проколів, наприклад, голкою).

Нехай k – це кількість дірок. Тоді електроопір ФПП з дірками R'_{nn} буде

$$\frac{1}{R'_{nn}} = \frac{1}{R_{об}} + \frac{n}{R_{mp}} + \frac{k}{R_0}. \quad (7)$$

Звідси електроопір дірки

$$R_0 = \frac{k}{\frac{1}{R'_{nn}} - \frac{n}{R_{mp}} - \frac{1}{R_{об}}}. \quad (8)$$

З іншого боку електроопір дірки

$$R_0 = \rho_0 \frac{l}{S_0}, \quad (9)$$

де ρ_0 – питомий електроопір дірки; l – товщина ФПП ($l = 25 \text{ мкм}$); S_0 – площа провідної поверхні дірки.

Дірка являє собою поверхню, що обмежує пустоту. Але $\rho_0 = \rho_{mp} = 1,12 \text{ Ом}\cdot\text{м}$, бо струм проходить по поверхні в обох випадках. Оскільки роль провідного шару грає молекула фторопласту з розірваними зв'язками, то поперечну площу провідної поверхні дірки визначаємо так

$$S_0 = 2\pi r d, \quad (10)$$

де r – радіус дірки; d – середній розмір молекули фторопласту ($d = 1,127 \cdot 10^{-9} \text{ м}$ [8]).

З формули (10) визначаємо радіус дірки

$$r = \frac{S_0}{2\pi d}. \quad (11)$$

Розглянемо три фторопластових зразки з різною кількістю дірок:

В зразку проколото 50 дірок ($k = 50$). Експериментально визначили електроопір зразка $R'_{nn} = 7,8 \cdot 10^5 \text{ Ом}$. Тоді підставивши всі значення в (8), отримаємо $R_0 = 9,24 \cdot 10^7 \text{ Ом}$. Виразивши з формули (9) S_0 і підставивши значення електроопору дірки, отримуємо значення площі провідної поверхні дірки $S_0 = 3,03 \cdot 10^{-13} \text{ м}^2$. Тоді, використавши формулу (11), маємо $r = 0,04 \text{ мм}$.

$k = 20$. З експерименту визначили $R'_{nn} = 11 \cdot 10^5 \text{ Ом}$. Аналогічно, електроопір дірки $R_0 = 1,19 \cdot 10^8 \text{ Ом}$. Площа провідної поверхні дірки буде $S_0 = 2,35 \cdot 10^{-13} \text{ м}^2$, а отже, розмір дірки $r = 0,033 \text{ мм}$.

$k = 10$. З експерименту маємо $R'_{nn} = 12 \cdot 10^5 \text{ Ом}$. Тоді електроопір дірки $R_0 = 1,08 \cdot 10^8 \text{ Ом}$, площа провідної поверхні дірки $S_0 = 2,59 \cdot 10^{-13} \text{ м}^2$, розмір

дірки $r = 0,037 \text{ мм}$.

Визначимо середній розрахований розмір дірки

$$\bar{r} = \frac{0,04 + 0,033 + 0,037}{3} = 0,037(\text{мм}). \quad (12)$$

Насправді ж дірки в зразках мали радіус $r = 0,05 \text{ мм}$, що на 26 % більше від розрахованого значення. Якщо вважати, що така похибка є і в значенні величини трека, то $d_{mp} = (17 \pm 4,4) \text{ нм}$.

Висновки

1. Електричний струм у фторопластовій плівці проходить переважно по треках, що пронизують

наскрізь всю плівку. Рухливими носіями заряду ймовірно є незв'язані електрони атомів вуглецю, що виникли внаслідок механічного порушення цілісності плівки.

2. Діаметр трека становить $(17 \pm 4,4) \text{ нм}$.

3. Питомий електроопір трека $\rho_{mp} = 1,12 \text{ Ом}\cdot\text{м}$, що є в $2,74 \cdot 10^6$ рази менше питомого електроопору ФПП і в $2,03 \cdot 10^{16}$ рази менше за питомий електроопір об'єму.

Беженар А.А. – аспірант;

Копань В.С. – доктор фіз.-мат. наук, професор.

- [1] T.I. Lewis. Nanometric Dielectrics // *IEEE, Trans. Diel. El. Insul.*, 1(5), pp. 812-825 (1994).
- [2] В.Е. Гуль, Л.З. Шенфиль. *Электропроводящие полимерные композиции*. Химия, М. 314 с. (1984).
- [3] A. Motori, A. Saccani, L. Sisti. Electrical properties of poly(propyleneterephthalate) // *Journal of Applied Polymer Science*, 85(11), pp. 2271-2275 (2002).
- [4] А.А. Беженар., В.С. Копань, Н.І. Півень. Електроопір композиційного матеріалу фторопласт-вуглецеві нанотрубки // *Вісник Київського університету, С.: фіз.-мат. науки*, 3, сс. 410-415 (2006).
- [5] Ю.А. Паншин, С.Г. Малкевич, Ц.С. Дунаевская. *Фторопласты*. Химия, Л. 232 с. (1978).
- [6] Ч. Коулсон. *Валентность*. Мир, М. 427с. (1965).
- [7] А.А. Беженар, В.С. Копань, Н.І. Півень. Електроопір шаруватого композиційного матеріалу фторопласт-вуглецеві нанотрубки // *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*, 6(1), сс. 25-30 (2008).
- [8] А.А. Беженар, В.С. Копань. Вплив внутрішніх границь на електроопір порошкового фторопласту // *Вісник Київського університету, С.: фіз.-мат. науки*, 1, сс. 208-212 (2008).

A.A. Bezhenar, V.S. Kopan

Electroconductivity of Fluoroplastic

Kyiv National Taras Shevchenko University

In this article a track model of transit of electric current through fluoroplastic when free electrons of carbon may be mobile charge carriers in tracks is suggested. It is revealed that average value of diameter of track is $d = (17 \pm 4,4) \text{ nm}$. Resistivity of track is $2,03 \cdot 10^{16}$ times less than resistivity of bulk fluoroplastic.

Key words: electrical resistance, fluoroplastic, track.

УДК 541.64: 678-19:678.664

ISSN 1729-4428

О.М. Файнлейб¹, О.П. Григор'єва¹, К.Г. Гусакова¹, В.І. Сахно²,
А.Г. Зелінський², Д. Гранде³

Нові нанопористі термостійкі поліціанурати для трекових мембран

¹Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України,

Харківське шосе, 48, м. Київ, 02160, Україна, тел. (380)44 5595372, e-mail: fainleib@i.kiev.ua

²Інститут ядерних досліджень НАН України,

Проспект науки 47, м. Київ, 03680, Україна, тел. (380)445254575, e-mail: sakhno@kinr.kiev.ua

³Institut de Chimie et des Matériaux Paris-Est, UMR 7182 CNRS – Université Paris XII -

[Val-de-Marne, 2, rue Henri Dunant, 94320 Thiais, France, тел. +33(0)149781177, e-mail: grande@icmpe.cnrs.fr

Представлені результати досліджень хімічної структури та морфологічних особливостей мезопористих плівкових матеріалів, отриманих шляхом синтезу *in situ* сітчастого поліціанурату в процесі поліциклотримеризації діціанового естера бісфенолу Е або А в присутності лінійного реакційноздатного полікапролактону або політетраметиленгліколю, з наступним бомбардуванням тонких плівок потоком α -частинок і травленням отриманих треків. Методами скануючої електронної мікроскопії та термодиметрії з використанням методу диференціальної скануючої калориметрії визначені характеристики пористої структури гібридних сітчастих поліціануратів.

Ключові слова: нанопористі термостійкі поліціанурати, полімерні плівки, гібридні полімерні матеріали, трекові мембрани, травлення, пористість.

Стаття поступила до редакції 16.12.2008; прийнята до друку 15.06.2009.

Вступ

Робота Fleischer і співавторів [1] стала однією з перших в області отримання тонких плівок пористих полімерних матеріалів з використанням радіаційних технологій. Сутність методу полягає в опроміненні тонких полімерних плівок зарядженими частинками з високими енергіями (іони, протони, α -, γ -опромінення та ін.) або осколками ділення важких ядер (аргону, криптону, ксенону, урану та ін.), в результаті чого в матеріалі відбувається радіаційна деструкція макромолекул і формуються ушкоджені канали (треки) [2]. В процесі подальшої обробки (травлення) опромінених плівок розчинами лугів, кислот, окислювачів й інших хімічних реагентів осколки матеріалу "вимиваються" з треків й утворюються пори. Метод одержання трекових мембран є універсальним і може застосовуватися для більшості полімерів і полімерних сумішей. На сьогодні більшість досліджень проведено для трекових мембран на основі поліетиленгерфталату [3], а з термостійких полімерів – на основі поліамідів [4]. Такі мембрани використовують у медицині й мікробіологічному аналізі [5], а також в процесах мікро- та ультрафільтрації, для розділення газів в харчовій, медичній, фармацевтичній і хімічній

промисловостях [4].

В даній роботі вперше радіаційним методом отримані пористі плівки сітчастих поліціануратів (ПЦ) – нових перспективних полімерів, здатних до експлуатації в умовах високих температур, вологості та агресивних середовищ.

I. Експериментальна частина

При синтезі сітчастих поліціануратів були використані такі мономерні як 1,1'-Біс(4-ціанатофеніл)етан (диціановий естер бісфенолу Е, ДЦБЕ, "Huntsman Advanced Materials Inc.", США) та 2,2'-біс(4-ціанатофеніл)ізопропіліден (диціановий естер бісфенолу А, ДЦБА, "Lonza Ltd.", Швейцарія). В якості модифікаторів були використані реакційноздатні полі- ϵ -капролактон (ПКЛ, $M_n \sim 2000$ г/моль, "Sigma-Aldrich Chemie GmbH", Німеччина) та політетраметиленгліколь (ПТМГ, марки "Поліфуріт-1000" виробництва Ферганського хімічного заводу фуранових продуктів, Узбекистан). ПТМГ попередньо сушили в вакуумі при 353 К протягом 6 годин, інші реагенти використовували без додаткового очищення.

Зразки складу ПЦ(Е)/ПКЛ та ПЦ(А)/ПТМГ було

синтезовано *in situ* шляхом поліциклотримеризації, відповідно, ДЦБЕ чи ДЦБА, в присутності ПКЛ чи ПТМГ. Синтез здійснювали шляхом ступеневого нагрівання від 423 К до 483 К протягом 9 годин. Були отримані й досліджені вихідні й пористі плівкові зразки (товщиною 35-50 мкм) складу ПЦ(Е)/ПКЛ = 70/30 (мас.%) і ПЦ(А)/ПТМГ = 70/30 (мас.%).

Бомбардування α -частинками з енергією 27,2 МеВ протягом 0,5-3,0 хв. здійснювали на циклотроні У-2 при Інституті ядерних досліджень НАН України. Травлення треків, що утворилися, проводили 5%-ним розчином КОН в етанолі при 70°C.

Фур'є ІЧ-спектри реєстрували з використанням спектрометра "Bruker Tensor 27 DTGS" в області хвильових чисел 4000-450 cm^{-1} із роздільною здатністю 4 cm^{-1} . Морфологію зразків вивчали методом скануючої електронної мікроскопії (СЕМ) за допомогою мікроскопу LEO 1530 (Японія), при цьому на поверхню відколу зразка (зразок розколювали в рідкому азоті) наносили шар Pd/Au товщиною 4 нм за допомогою "Cressington 208 HR sputter-coater". Методом термодиметрії із використанням диференціальної скануючої калориметрії (ДСК) згідно методики, описаної в роботі [6] (було застосовано систему рівнянь, які базуються на ефекті Гіббса-Томпсона), визначали діаметр пор й їхній розподіл за розмірами. З цією метою проводили насичення пористих зразків (маса зразків становила ~10-15 мг) деіонізованою водою протягом ~250 годин, після чого записували ДСК-термограми при нагрівання зразків зі швидкістю нагрівання 1 К/хв у температурному інтервалі від 223 до 278 К використовуючи калориметра "TA Instruments Q100".

II. Результати і обговорення

Методом ІЧ-спектроскопії (спектри не наводяться) було досліджено зміни в хімічній структурі вихідних та пористих (після

бомбардування та травлення) тонких плівок складу ПЦ(Е)/ПКЛ і ПЦ(А)/ПТМГ. Встановлено, що в результаті реакції поліциклотримеризації ДЦБЕ (чи ДЦБА) утворюється ПЦ-сітка, що підтверджується присутністю інтенсивних смуг поглинання з максимумами при 1360 і 1560 cm^{-1} , які відносять, відповідно, до валентних коливань триазинового циклу й зв'язку феніл-оксиген-триазин у ПЦ [7].

Факт хімічного вбудовування ПКЛ у структуру сітки ПЦ(Е) і формування гібридної сітки складу ПЦ(Е)/ПКЛ було детально досліджено та підтверджено нами раніше в роботі [8]. Аналогічно, раніше в роботі [9] було доведено, що в умовах синтезу ПЦ-сітки в присутності ПТМГ, останній хімічно вбудовується в структуру зростаючої сітки, у результаті чого формується гібридна сітка складу ПЦ(А)/ПТМГ. В обох випадках це підтверджується як частотним зсувом характеристичних смуг поглинання ПЦ(Е) і ПЦ(А) (у порівнянні з відповідним індивідуальним сітчастим полімером), так і наявністю в спектрах смуг поглинання, характерних для ПКЛ або ПТМГ.

Встановлено, що хімічна структура зразків ПЦ(Е)/ПКЛ і ПЦ(А)/ПТМГ після їх опромінення і наступного травлення треків в основному зберігається. Про це свідчить присутність в спектрах пористих зразків основних смуг поглинання, характерних для вихідних плівок ПЦ(Е)/ПКЛ і ПЦ(А)/ПТМГ. Однак, в ІЧ-спектрі зразка ПЦ(А)/ПТМГ після його бомбардування α -частинками з'являється смуга поглинання в області $\nu \sim 1800-1650 \text{ cm}^{-1}$, де, як відомо [10], проявляються валентні коливання карбонільних груп (вільних або зв'язаних Н-зв'язками). Оскільки в хімічній структурі обох компонентів відсутні групи С=О, ми вважаємо, що при опроміненні зразка в місцях утворення треків відбувається руйнування локальних ділянок макромолекул компонентів, при цьому вільні радикали, що утворилися, ініціюють процеси окислювання, що обумовлює появу груп С=О. Оскільки після травлення треків інтенсивність смуг поглинання в області $\nu \sim 1800-1650 \text{ cm}^{-1}$ істотно

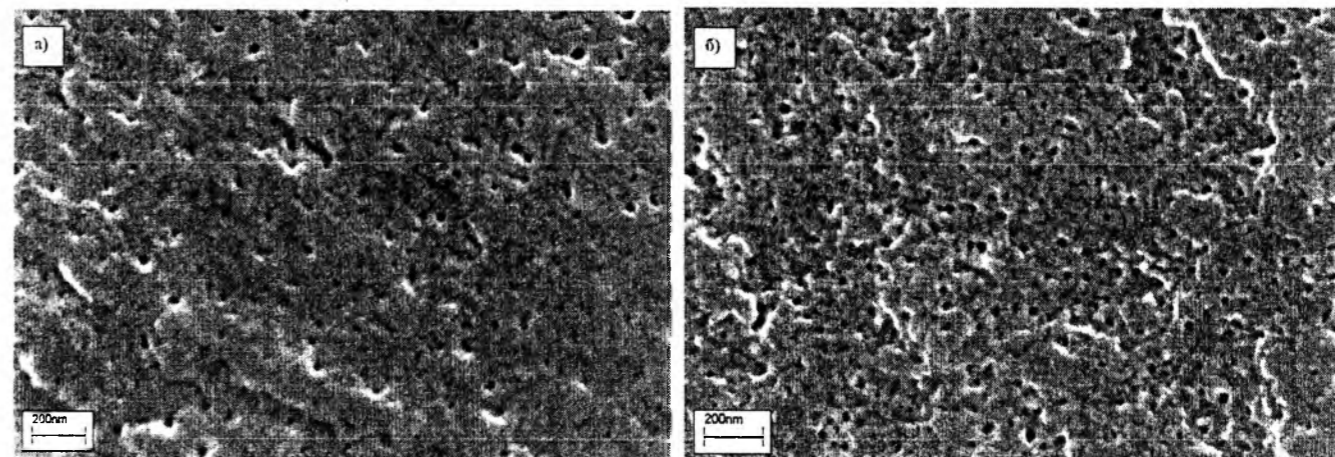


Рис. 1. СЕМ мікрофотографії поверхні пористих полімерних плівок, мас. %:
(а) ПЦ(Е)/ПКЛ = 70/30, (б) ПЦ(А)/ПТМГ = 70/30.

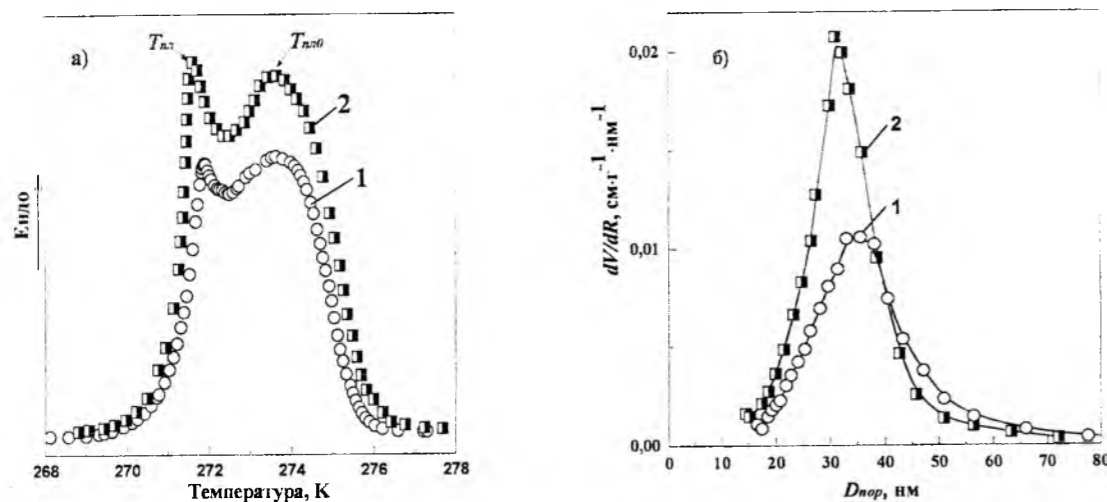


Рис. 2. ДСК термограми в області $T = 269 \div 277$ К (а) і розподіл пор по розміру (dV/dR) (б) зразків пористих гібридних сіток, мас.%. (1) ПЦ(Е)/ПКЛ = 70/30; (2) ПЦ(А)/ПТМГ = 70/30.

знижується, то можна припустити, що деяка частина макромолекул із групами С=О на кінцях (осколки, що перебувають усередині треків) видаляються в процесі травлення треків.

На рис. 1 (а, б) наведені, відповідно, мікрофотографії СЕМ поверхні плівкових зразків ПЦ(Е)/ПКЛ і ПЦ(А)/ПТМГ після їхнього опромінення потоком α -частинок і травлення треків. Видно, що пори досить рівномірно розподілені по поверхні зразків, що досліджуються. З використанням програмного забезпечення скануючого мікроскопа LEO-1540, були виявлено, що зразки мають пори, середній діаметр яких для системи ПЦ(Е)/ПКЛ становить ~ 40 - 45 нм, а для системи ПЦ(А)/ПТМГ ~ 30 - 35 нм. Встановлено, що в обох зразках мінімальний розмір пор становить близько 5-7 нм, а максимальний – не перевищує 60-70 нм. Відзначимо, що в процесі травлення треків має місце також деяка руйнування поверхні зразка, однак швидкість травлення треків у кілька разів вища. Крім того, швидкість травлення а, отже, й утворення пор, залежать від хімічної природи (хімічної стійкості) компонентів зразка. Із представлених мікрофотографій видно, що в зразку ПЦ(А)/ПТМГ густина розташування пор на одиницю поверхні трохи вище, ніж для зразка ПЦ(Е)/ПКЛ. Оскільки умови опромінення обох зразків потоком α -частинок і травлення треків були ідентичні, то можна припустити, що зразок ПЦ(Е)/ПКЛ виявився

більш стійкий до дії розчину для травлення, що використовувався (5%-ний розчин КОН в етанолі).

На рис. 2 (а) наведено фрагменти ДСК термограм у температурній області $T = 268$ - 278 °С для зразків пористих гібридних сіток складу ПЦ(Е)/ПКЛ = 70/30 і ПЦ(А)/ПТМГ = 70/30. На кривих ДСК чітко проявляються два ендотермічні піки, які відповідають плавленню кристалітів води безпосередньо в порах (T_{m1}) і в об'ємі зразка (T_{m2}). Видно, що інтенсивність обох ендотермічних піків для композиції ПЦ(А)/ПТМГ вища у порівнянні зі зразком ПЦ(Е)/ПКЛ, тобто сорбція води в першому випадку є більшою, при цьому, оскільки інтенсивність першого ендотермічного піка в області температур $T = 271$ - 273 °С також вища, то це свідчить про більшу масову частку води, що перебуває безпосередньо всередині пор а, отже, сумарний об'єм пор у зразку ПЦ(А)/ПТМГ має бути більшим. Використовуючи рівняння, описані в роботі [6], було визначено основні параметри пористості, такі як: ступінь насичення полімерного матеріалу ($q_{нас}$), об'єм пор ($V_{пор}$), загальна пористість (P), результати представлені в табл. Отримані результати добре узгоджуються з даними ДСК-термопорометрії та СЕМ і свідчать про те, що зразок ПЦ(А)/ПТМГ має більш виражену пористу структуру у порівнянні зі зразком ПЦ(Е)/ПКЛ.

На рис. 2 (б) наведені криві залежності $dV/dR = f(D_{пор})$ для даних зразків. Встановлено, що для обох

зразків характерний вузький розподіл пор за розмірами, тобто пориста структура, в основному, складається з пор однакового розміру, при цьому максимальний діаметр пор не перевищує ~ 70 - 80 нм. У зразку ПЦ(Е)/ПКЛ більшість пор має середній діаметр ~ 34 - 38 нм, а в зразку ПЦ(А)/ПТМГ середній діаметр більшості пор дещо нижчий і складає ~ 30 - 32 нм (див. рис. 2б, крива 2).

Таким чином, досліджені пористі зразки гібридних сіток складу ПЦ(Е)/ПКЛ і ПЦ(А)/ПТМГ, отримані шляхом синтезу *in situ* сітчастого поліціанурату в процесі поліциклотримеризації ДЦБЕ або ДЦБА в присутності лінійного ПКЛ або ПТМГ, з наступним бомбардуванням плівкових матеріалів потоком α -частинок і травленням отриманих треків, відповідно до класифікації ЮПАК [11] відносяться до мезопористих плівкових матеріалів. Встановлено, що використання ядерних технологій дозволяє одержувати пористі плівкові матеріали із термостійких сітчастих поліціануратів

без істотного руйнування їхньої хімічної структури.

Автори висловлюють щирю подяку НАН України та CNRS (Франція) за фінансову підтримку в рамках угоди про міжнародне співробітництво між Україною та Францією (проект № 16813).

Файнлейб О.М. – доктор хімічних наук, професор, провідний науковий співробітник;
Григор'єва О.П. – кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник, старший науковий співробітник;
Гусакова К.Г. – аспірант;
Сахно В.І. – кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник, завідувач сектору;
Зелінський А.Е. – головний інженер дослідної установки;
Grande Daniel (Grande Daniel). – PhD, CNRS Researcher.

[1] R.L. Fleischer, P.V. Price, E.M. Symes. Novel filter for biological materials // *Science*, **143**, pp. 249-250 (1964).
 [2] Г.Н. Флеров, П.Ю. Апель, А.Ю. Дидык, В.И. Кузнецов, Р.Ц. Оганесян. Использование ускорителей тяжелых ионов для изготовления ядерных мембран // *Атомная энергия*, **67**(4), сс. 274-280 (1989).
 [3] P. Apel, R. Schultz, R. Spohr, C. Trautmann, V. Vutsadakis. Track size and track structure in polymer irradiated by heavy ions // *Nucl. Instr. and Meth. B.*, **146**, pp. 468-474 (1998).
 [4] А.И. Виленский, В.А. Олейников, Н.Г. Марков, Б.В. Мчедlishvili, Э.П. Донцова. Полиимидные трековые мембраны для ультра- и микрофльтрации // *Высокомолек. соед. А.*, **36**(3), сс. 475-485 (1994).
 [5] Н.-P. Hentze. Porous polymers and resins for biological and biomedical application // *Reviews in Molecular Biotech.*, **90**, pp. 27-53 (2002).
 [6] M. Brun, A. Lallemand, J.-F. Quinson, C. Eyraud. A new method for the simultaneous determination of the size and shape of pores: the thermoporometry // *Thermochim. Acta*, **21**(1), pp 59-88 (1977).
 [7] V.A. Bershtein, L.M. Egorova, V.A. Ryzhov, P.N. Yakushev, A.M. Fainleib, T.A. Shantali, P. Pissis. Structure and segmental dynamics heterogeneity in hybrid polycyanurate-polyurethane networks // *J. Macromol. Sci.-Physics.*, **B40**, pp. 105-131 (2001).
 [8] A. Fainleib, O. Grigoryeva, M.R.Garda, J.M. Saiter, F. Lauprêtre, C. Lorthioir, D. Grande. Synthesis and Characterization of Polycyanurate Networks Modified by Oligo(ϵ -caprolactone) as Precursors of Porous Thermosets // *J. Appl. Polym. Sci.*, **106**, pp. 3929-3938. (2007).
 [9] A. Fainleib, D. Hourston, O. Grigoryeva, T. Shantali, L. Sergeeva Structure development in aromatic polycyanurate networks modified with hydroxyl-terminated polyethers // *Polymer*, **42**, pp. 8361-8372 (2001).
 [10] О.І. Григор'єва, К.Г. Гусакова, А.М. Файнлейб, D. Grande. Структура и свойства мезопористых сетчатых гибридных полициануратов // *Полімерний журнал*, **30**(2), сс. 125-132 (2008).
 [11] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniwska. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984) // *Pure. Appl. Chem.*, **57**(4), pp. 603-619 (1985).

Таблиця.

Характеристики пористої структури досліджених гібридних сіток

Склад зразків, мас.%	Середній діаметр більшості пор, $D_{пор}$, нм	Загальний об'єм пор, $V_{пор}$, $см^3 г^{-1}$	Загальна пористість, P , %
ПЦ(Е)/ПКЛ = 70/30	34-38	0,084	9,0
ПЦ(А)/ПТМГ = 70/30	30-32	0,154	11,0

O.M. Fainleib¹, O.P. Grigoryeva¹, K.G. Gusakova¹, V.I. Sakhno²,
A.G. Zelinsky², D. Grande³**Novel nanoporous thermostable polycyanurates for track membranes**¹*Institute of Macromolecular Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine,
Kharkivske shose 48, Kyiv 02160, Ukraine, tel. (380)44 5595372, e-mail: fainleib@i.kiev.ua*²*Institute of Nuclear Research of the National Academy of Sciences of Ukraine,
Prospekt nauki 47, Kyiv, 03680, Ukraine, tel. (380) 445254575, e-mail: sakhno@kinr.kiev.ua*³*Institut de Chimie et des Matériaux Paris-Est,
UMR 7182 CNRS – Université Paris XII - Val-de-Marne, 2, rue Henri Dunant, 94320 Thiais, France,
tel. +33(0)149781177, e-mail: grande@icmpe.cnrs.fr*

This report describes the investigation of chemical structure and morphological peculiarities of mesoporous film materials obtained by the *in situ* synthesis of crosslinked polycyanurates via polycyclotrimerization of dicyanate ester of bisphenol E or A in the presence of linear reactive poly(ϵ -caprolactone) or poly(tetramethylenglycol), followed by their α -particle irradiation and a track-etching procedure. The main characteristics of the porous structures derived from hybrid polycyanurate networks have been determined using scanning electronic microscopy and thermoporometry through differential scanning calorimetry.

Keywords: thermostable polycyanurate, polymer films, hybrid polymeric materials, track membranes, etching, nanoporosity.

УДК 544.722.54:667.648.2

ISSN 1729-4428

О.В. Ляпіна, Р.А. Подолян

Особенности формирования адгезийного контакта при нанесении конденсационных покрытий*Одесская национальная академия харчових технологій, кафедра фізичної та колоїдної хімії
вул. Канатна 112, м. Одеса 65039, Україна, тел. (048)-712-41-63, E-mail: lyapvshka@te.net.ua*

Вивчені закономірності формування адгезійного контакту багатокомпонентних функціональних покриттів з діелектричними підкладками. Розглянуті різні процеси попередньої підготовки поверхні діелектриків у плазмі тліючого розряду. Дана оцінка ефективності дії розряду на штучно забруднену поверхню скла.

Ключові слова: адгезія, підкладка, тліючий розряд.

Стаття поступила до редакції 25.12.2008; прийнята до друку 15.06.2009.

Вступ

Струмопровідні плівки (найпоширеніший клас функціональних покриттів у різних обладнаннях електронної техніки. До них ставляться пасивні плівкові елементи, струмопровідні канали мікросхем, елементи комутуючих обладнань, контактні майданчики перемінних недротяних резисторів.

Питання адгезії функціональних конденсаційних плівок є основними при розробці нових виробів електронної техніки. З погляду фундаментальної науки, дотепер немає єдиної теорії адгезії в системі "конденсаційне покриття – діелектрична підкладка". Основна ідея всіх досліджень – активація поверхні підкладки з метою створення центрів ефективної конденсації й формування зв'язків, близьких по своїй природі до хімічних зв'язків.

I. Методика експерименту й обробки даних

Традиційно для забезпечення надійного адгезійного контакту застосовувалося осадження функціональних покриттів на розігріті підкладки ($T_k = 575...625$ К). Ще більш міцний контакт забезпечує легування основних матеріалів відповідними компонентами. Автори [1] вивчили вплив Te, Sb, Co, B, Mg, Ni, Ti, Al, Ce, Zr, Pd, Cr і Mn, що вводяться в сплави міді, на адгезію конденсаційних плівок до ситалу (табл.1). Експериментально встановлено, що легування базового матеріалу, що випаровується (міді) Mn, Cr і Al (у певних концентраціях) дозволяє довести адгезію плівок до

рівня адгезії Al, Au і Cu з відповідними підшарами. Одержання плівок випаровуванням левованої міді технологічно більш вигідно, ніж одержання багат шарових конденсаційних структур, оскільки суттєво скорочується тривалість виробничого циклу.

Аналіз численних літературних даних показав, що на даний момент відсутня систематизована інформація про закономірності формування адгезійного контакту багатокомпонентних функціональних покриттів з діелектричними підкладками. Однак, враховуючи особливості формування багатокомпонентних конденсаційних структур, зокрема – ефект фракціонування при випаровуванні у вакуумі кінцевих наважок готових сплавів [2-6], можна використовувати наявні експериментальні дані про адгезію чистих плівок металів до діелектричних підкладкам при різних видах попередньої підготовки їх поверхні перед нанесенням покриттів.

У технологічних вимогах до виробів електронної техніки визначилася тенденція до усунення термічного нагрівання підкладок як способу забезпечення надійного зчеплення плівки з підкладкою. На зміну приходять електрофізичні методи підготовки поверхні, зокрема – очищення й модифікація поверхні діелектриків у плазмі тліючого розряду. У перших роботах з вивчення можливості переходу від нагрівання підкладок до обробки їх поверхні в тліючому розряді відзначалося, що попереднє нагрівання ситалу у вакуумі до 673 К с наступним його охолодженням і нанесенням конденсаційних плівок при $T_k \approx 298$ К не забезпечує надійної адгезії. Тільки повторне нагрівання до 475 К дає задовільні результати [7]. Крім того, подібний технологічний прийом ще більше збільшує

Таблиця 1
Міцність зчеплення (МПа) вакуумних плівок чистих металів і сплавів на основі міді із ситалом ($T_k = 575$ К; товщина плівок 0,4–0,6 мкм). Дані роботи [1]

Сполука сплаву, що випаровується, % по масі (ост. мідь)	Pmin	Pmax	P	Сполука сплаву, що випаровується, % по масі (ост. мідь)	Pmin	Pmax	P
0,48 Te	0,15	0,70	0,40	0,1 Mn	0,90	5,60	3,00
1,48 Sb; 4,5 Co	–	0,80	0,50	2,44 Cr; 5,27 Co	0,60	3,60	3,00
0,08 Y; 5,47 Co	0,35	0,95	0,70	Al (підшар Ti)	3,20	4,20	3,70
Мідь	0,65	1,20	0,70	0,91 Mn; 5,0 Ni	1,20	5,80	4,00
0,17 B	0,40	1,30	0,70	0,49 Mn; 5,0 Pd	1,30	5,40	4,00
0,01 Mg; 5,24 Co	0,20	1,00	0,70	0,49 Mn; 0,47 Ti	1,20	4,80	
0,1 Ni	0,50	1,60	0,70	2,45 Cr; 4,89 Al	1,20	4,80	4,00
0,1 Ti	0,50	2,00	1,00	0,5 Mn	1,10	5,50	4,00
0,1 Al	0,20	2,40	1,20	0,49 Mn; 5,4 Co	0,90	5,30	4,00
0,1 Pd	0,40	1,90	1,30	Cu (підшар Mn)	4,00	–	4,00
Ni (електролітич.)	0,50	2,20	1,30	Au (підшар Cr)	3,50	5,10	4,30
1,2 B	1,20	3,40	2,50	Al (чистий)	5,10	5,30	5,20

тривалість виробничого циклу.

II. Обговорення результатів

Ефективним способом оптимізації технологічного процесу металізації в напрямку зниження його тривалості є застосування електрофізичних методів очищення й модифікації поверхні підкладок у тліючому розряді [4,7-12]. Узагальнення наукового й виробничого досвіду в даній області показує [5,8,13], що на поверхні оброблюваного в розряді матеріалу протікають складні фізичні й фізико-хімічні процеси. Можна умовно виділити з них основні, які тією чи іншою мірою обумовлюють поліпшення адгезії обложених шарів, а саме:

- випаровування поверхневих домішок,
- видалення адсорбованих шарів рідких і газоподібних речовин,
- фізичне травлення поверхні,
- хімічні реакції на поверхні.

Ефективність кожного процесу визначається параметрами тліючого розряду: рід струму (постійний або змінний), щільність струму, величина прискорювальної напруги, ступінь вакууму й сполука робочого газу у вакуумній камері, час обробки. Відіграє й певну роль конструктивне оформлення внутрішнькамерних обладнань – електродів. Зокрема, якість обробки поверхні визначається матеріалом і формою електрода, а також взаємним розташуванням електродів і оброблюваної поверхні (рис. 1).

Оцінка ефективності дії розряду по зміні крайового кута змочування (рис.1) показує певний вплив роду струму й місця розташування оброблюваного зразка на зміну поверхневої енергії. У випадку використання випрямленого струму найбільша ефективність очищення відзначається на катоді розряду. Стосовно до діелектричних матеріалів найбільшу ефективність очищення й активації поверхні вдалося одержати при розташуванні зразка в області негативного світіння. У той же час, існує точка зору, згідно з якою скло, кераміка та інші їм подібні

матеріали слід розташовувати в області темного катодного простору. Друга точка зору нам видається суперечливою, оскільки електрони більших енергій, що прискорюються в області темного катодного простору, можуть привести до полімеризації молекул вуглеводнів, адсорбованих на поверхні (наприклад, пари масла при використанні масляних відкачних насосів). Це забруднює оброблювану поверхню й знижує результуючий ефект очищення.

По питанню про механізм дії тліючого розряду на поверхню скла, ситалу й ряду інших матеріалів, що пояснює підвищення адгезії вакуумних конденсатів, єдиної точки зору дотепер немає. Кожна з існуючих гіпотез пояснює лише окремі випадки можливої взаємодії; різні гіпотези, як правило, суперечливі. Нам представляється найбільш удалим пояснення посилення адгезії з позицій утвору окислів конденсуючихся атомів за рахунок взаємодії з хімічно зв'язаним киснем підкладки [9]. Механізм дії тліючого розряду в цьому випадку пояснюється в такий спосіб.

Поверхня скла, ситалу й т.і. у вихідному стані покрита шаром гідроксильних груп; зверху перебуває досить щільний шар адсорбованої вологи (іноді кілька сотень ангстрем [14]). При тривалім зберіганні не виключена можливість забруднення поверхні різними гідрофобними сполуками. Поверхневі плівки пов'язані з гідроксильними групами водневим зв'язком і на превелику силу віддаляються у вакуумі навіть при прогріві до 773 К. Відомі методи хімічного очищення [9,13,15] не можуть суттєво вплинути на адсорбовану вологу. Це і є основною причиною того, що хімічна підготовка поверхні не виявляє істотного впливу на адгезію металевих плівок.

Якщо ж на вихідну поверхню впливати іонами з енергією порядку 10 еВ, то ймовірність руйнування водневого зв'язку різко зростає (енергія розриву водневого зв'язку становить 0,1 еВ). Це приводить до того, що поверхня скла частково або повністю звільняється від адсорбованої вологи. На поверхні залишаються гідроксильні групи й кисень поверхневого шару, з якими й будуть взаємодіяти пари металу, що осаджується.

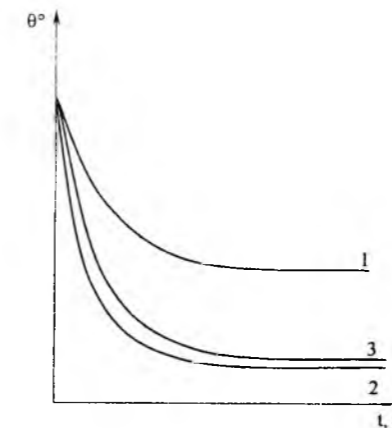


Рис. 1. Типова залежність крайового кута змочування водою від часу обробки в розряді: 1 – постійний струм, зразок на аноді, 2 – постійний струм, зразок на катоді, 3 – змінний струм, зразок на електроді розряду.

У випадку великої спорідненості до кисню атоми, що конденсуються, металу міцно зв'язуються з киснем поверхні. Окисел, що утворюється, є підшаром для наступних шарів. Оскільки процес осадження йде безупинно шар конденсату, що росте, буде природним продовженням структури підкладки за рахунок кисневих містків. Не виключена можливість утвору

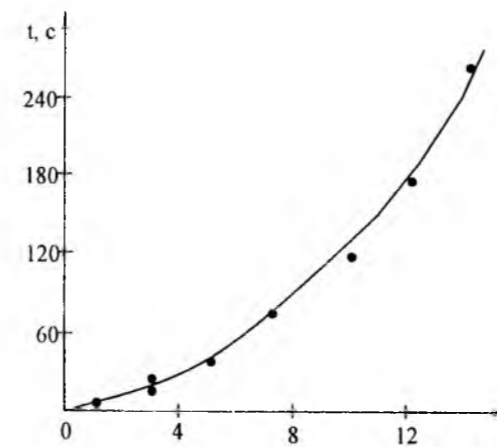


Рис. 2. Залежність мінімального часу обробки розрядом (щільність струму 2,5 мА/см², напруга 0,4 кВ) поверхні скла, що забезпечує надійне зчеплення алюмінієвого конденсату, від ступеня забруднення поверхні.

силіцидів металів у перехідному шарі.

Таким чином, ефект дії тліючого розряду на поверхню діелектричних матеріалів, що приводить до підвищення адгезії, може бути пояснений інтенсифікацією окисних процесів на міжфазній границі “плівка-підкладка”; відповідальним за утвор міцного адгезійного контакту є кисень. Ця концепція була надалі розвинена в роботах [4,8,16-18]. Вплив параметрів розряду на ефективність очищення ілюструють залежності рис.2 і рис.3. Зразки скла підлягали обробці в тліючому розряді в залишковій

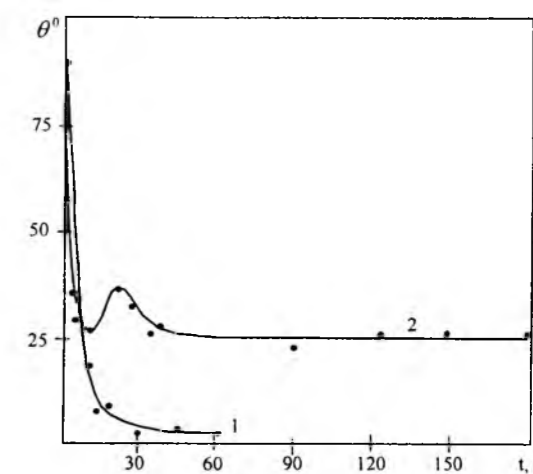


Рис. 3. Зміна крайового кута змочування поверхні скла водою від часу обробки в розряді (щільність струму 2,5 мА/см², напруга 4 кВ) при різному ступені забруднення вихідної поверхні: 1 – n = 1 шар, 2 – n = 5 шарів (по рис. 2).

атмосфері повітря при тиску 0,6 мм рт. ст. Триматель підкладки розташовувався на відстані 10-12 см від алюмінієвого катода. Напруга розряду становила 0,4-0,5 кВ, щільність струму розряду й час обробки варіювалися залежно від завдань досліджень. У всіх режимах обробки поверхня перебувала в найбільш яскравій частині негативного світіння.

Спочатку проводилася оцінка ефективності дії розряду на штучно забруднену поверхню скла. Використовувалася методика створення поверхневих органічних забруднень, описана авторами роботи [7]. Для контролю стану поверхні після очищення використовувалася спосіб чисельного аналізу адгезії алюмінієвих плівок, здійснений методом навантаженої голки. Адгезія вважалася гарною, якщо при навантаженні на голку 6 II або взагалі були відсутні наскрізні канали на плівці, або їх ширина була в багато разів менше довжини каналу деформації. Зміна енергетичного стану поверхні після обробки оцінювалося по зміні крайового кута змочування краплі води, висадженої на поверхні. Точність виміру кута становила 2-3°.

При фіксованих параметрах тліючого розряду виявлена певна залежність мінімального часу обробки від ступеня забруднення поверхні підкладки (рис.2), при яким забезпечується якісне зчеплення шарів алюмінію, що конденсуються, з основою. У якості забруднюючої речовини була використана пальмітинова кислота, яка через наявність полярної групи викликає певні труднощі при проведенні електрофізичного очищення поверхні (n – число штучне наносених шарів забруднень). Квадратичний хід залежності $t = f(n)$ може бути інтерпретований як певна модифікація шару забруднень, що утрудняє його видалення з поверхні в процесі обробки розрядом. Можливим механізмом такої модифікації є полімеризація [19].

Зміна крайового кута змочування відбувається особливо різко в початкові моменти обробки (рис.3) і залежить від ступеня забруднення вихідної поверхні:

при незначному забрудненні поверхні відзначається більш ефективне очищення поверхні скла в розряді (крива 1). Приблизно такий же час потрібен для забезпечення надійної адгезії (рис.2).

Слід зазначити, що досить великий крайовий кут змочування для сильного ступеня забруднення (рис.3, крива 2), проте, відповідає досить міцній адгезії, яка забезпечується при обробці зразка в розряді протягом 35 с. Це свідчить про те, що в процесі обробки вихідне забруднення перетворюється в нову фазу. Ця фаза погано піддається видаленню, але не перешкоджає утвору міцного адгезійного контакту, тому що з одного боку, вона добре зчеплена з підкладкою, а з іншого – має високу поверхневу активність. Подібне припущення слушне, очевидно, і для інших органічних забруднень.

Висновок

Результати наведених досліджень дозволяють зробити наступні висновки. По-перше тліючий розряд, робить основне очищення поверхні скла від органічних забруднень у початкові моменти часу (перші кілька десятків секунд), причому при незначному ступені забруднення поверхні можливо повне видалення органіки. По-друге, при обробці в розряді можлива певна модифікація поверхневих органічних забруднень, які погано віддаляються, але не перешкоджають (при певних режимах обробки) утвору міцного адгезійного зв'язку між конденсатом і підкладкою.

- [1] Э.И. Гуйван, В.И. Попов. Влияние легирующих элементов и условий напыления металлических плёнок на их адгезионные свойства // *Электронная техника, серия Технология и организация производства*, (8), сс. 59-66 (1971).
- [2] Е.В. Ляпина, А.И. Костржицкий. *Функциональные конденсированные пленки из сплавов высокой проводимости и их свойства* – К., – 16 с. – Деп. в ГНТБ Украины 01.09.03, №40. – ММ 03 (2003).
- [3] О.В. Ляпіна. *Фізико-хімічні процеси на поверхні плівок мідних сплавів*. Автореф. дис... канд. хім. наук. Івано-Франківськ., ПНУ ім. Василя Стефаника, 20 с. (2006).
- [4] А.И. Костржицкий. *Способы получения и свойства коррозионно-стойких вакуумных многокомпонентных пленок и покрытий*: Автореф. дис... докт. техн. наук. – М.: НИФХИ им. Л.Я. Карпова, 37 с. (1988).
- [5] А.И. Костржицкий, О.В. Лебединский. *Многокомпонентные вакуумные покрытия*. Машиностроение, М. 208 с. (1987).
- [6] А.И. Костржицкий, Е.В. Ляпина. *Многокомпонентные конденсационные пленки высокой проводимости*: монография. "Друк", Одесса. 276 с. (2008).
- [7] Б.Я. Лакинский, В.А. Жаров. Очистка поверхности стекла от тонких органических пленок в тлеющем разряде // *Электронная техника, сер. Технология, организация производства и оборудование*, (6), сс. 17-21 (1977).
- [8] О.Н. Соловьева. *Технология нанесения вакуумных пленок на неподогреваемые подложки*: Автореф. дис... канд. техн. наук. Киев, 24 с. (1987).
- [9] И.Л. Ройх, В.А. Жаров, О.Н. Горелова. Особенности адгезии вакуумно-осажденных слоев к стеклу и ситаллу, обработанным в тлеющем разряде // *Электронная обработка материалов*, (5), сс. 31-34 (1976).
- [10] И.Л. Ройх, В.А. Жаров, О.Н. Горелова и др. Влияние обработки тлеющим разрядом поверхности стекла на адгезию хрома, осажденного в вакууме // *Электронная техника, сер. Технология, организация производства и оборудование*, (5), сс. 38-41 (1976).
- [11] И.Л. Ройх, В.А. Жаров, В.П.Зайцева и др. Влияние нагрева и обработки тлеющим разрядом ситалловых подложек на адгезию алюминия, осажденного в вакууме // *Электронная техника, сер. Технология, организация производства и оборудование*, (6), сс. 35-40 (1975).
- [12] В.А. Берштейн, В.П.Зайцева, В.В. Никитин, В.А. Жаров. О действии тлеющего разряда на поверхность стекла // *Физика и химия обработки материалов*, (4), сс. 147-150 (1979).
- [13] И.Л. Ройх, Л.Н. Колтунова. *Защитные вакуумные покрытия на стали*. Машиностроение, М. 250 с. (1971).
- [14] А.В. Киселев. *Поверхностные химические соединения и их роль в явлениях адсорбции*. Изд-во МГУ, М. 199 с. (1957).
- [15] И.Л. Ройх, Л.Н. Колтунова, С.Н.Федосов. *Нанесение защитных покрытий в вакууме*. Машиностроение, М. 358 с. (1975).
- [16] О.Н. Соловьева, А.И. Костржицкий. Адгезионное взаимодействие в системе "металл – окисел" при конденсации на неподогреваемые подложки // *Материалы IV науч.-техн. конф. "Вакуумные покрытия – 87"*. Рига, ч. II. сс. 35-38 (1987).
- [17] О.Н. Соловьева, А.И. Костржицкий. Об адсорбционной и адгезионной активности поверхности оксида, модифицированной в тлеющем разряде // *Физика и химия обработки материалов*, (2), сс. 60-64 (1990).
- [18] О.Н. Соловьева, А.И. Костржицкий. Адгезионная способность оксидных подложек после электрофизической обработки // *Физика и технология тонкопленочных полимерных систем. Труды всесоюзного семинара*. Гомель, сс. 56-57 (1990).

- [19] В.Б. Ткачук. Полимеризация силиконов на поверхности металла под действием тлеющего разряда // *Укр. Химический журнал*, 32(11), сс. 1256-1257 (1966).

E.V. Liapina, R.A. Podolian

Features of Formation of Adhesive Contact at Drawing Condensation Coverings

*Odessa National Academy of Food Technologies, 112, Kanatna Str., Odessa, 65039,
(0482)-29-11-31, E-mail: lyapvshka@te.net.ua*

Laws of formation of adhesive contact of multicomponent functional coverings with dielectric substrates are studied. Various processes of preliminary preparation of a surface диэлектриков in plasma of the decaying category before drawing of coverings are considered. The estimation of efficiency of action of the category on adhesion of films is given.

УДК 621.383:621.472

ISSN 1729-4428

Д.Б. Данько, Л.Г. Щербакова, Ю.М. Солонін

Дослідження фотоелектрохімічних властивостей фотоанодів на основі моноселеніду індію

Інститут проблем матеріалознавства НАН України
ім. І.М. Францевича

03680, Київ-142, вул. Кржижанівського, 3, Україна, т. (044) 424-22-30, E-mail: d.danko@ipms.kiev.ua

Досліджено електрохімічну поведінку електродів на основі напівпровідника *n*-типу моноселеніду індію, InSe в кислому та основному електролітах в темноті та при освітленні. Встановлено, що потенціал при освітленні не досягає потенціалу відновлення води, а анодний фотострум пов'язаний з фотокорозією зразка. Досліджено також вплив інтеркаляції літію та осадження на поверхню електроду цинку на його фотоелектрохімічні властивості. Встановлено, що обидва способи модифікації фотоанода призводять до зсуву темного потенціалу та потенціалу на світлі у катодному напрямку, однак, при потенціалах близьких до потенціалу відновлення води відбувається помітна втрата фоточутливості електроду.

Ключові слова: моноселенід індію, інтеркаляція, фотопотенціал, фотоелектрохімічне перетворення сонячного світла.

Стаття постуила до редакції 20.03.2009; прийнята до друку 15.06.2009.

Вступ

З огляду на різке погіршення екологічної ситуації та подорожчання вуглеводневого палива особливо актуальною стає проблема перетворення та використання сонячної енергії. Одним зі способів акумулювання сонячної енергії, який активно досліджується, є фотоелектрохімічне (ФЕХ) перетворення сонячного світла [1,2]. Найбільш привабливою при цьому є реакція ФЕХ розкладу води на водень та кисень, оскільки водень є найбільш енергоємним та екологічним паливом, а вода – доступним та дешевим реагентом. Хоча цій темі присвячено багато робіт, поки що не вдалося добитися ефективності перетворення, достатньої для практичного застосування цього методу (8÷10 %) [2]. Одною з головних проблем є вибір матеріалу фотоанода, який би забезпечив достатню ефективність процесу, був би недорогим та стійким у агресивних середовищах електролітів. Найчастіше у ФЕХ комітках для розкладу води в якості фотоанодів застосовують широкозонні напівпровідники на основі TiO₂, SrTiO₃ та WO₃. Нами розробляється ФЕХ комітка, в якій на катоді відбувається відновлення води, а на фотоаноді – окислення донора електронів, що окислюється легше за воду – полісульфідний розчин [3, 4]. Близькість потенціалів відновлення води та окислення сульфід-іонів дозволяє використовувати в якості фотоанода вузькозонні напівпровідники, на яких ефективність

перетворення сонячного світла значно вища. В якості останнього нами у співавторстві з колегами з Інституту загальної та неорганічної хімії НАНУ досліджено монокристалічний арсенід галію, GaAs, який, однак, поряд з перевагами має і певні недоліки, такі як висока вартість та недостатньо негативний потенціал плоских зон [3,4]. У даній роботі досліджувалися властивості фотоанода на основі моноселеніду індію, *n*-InSe, з метою перевірки можливості застосування його в якості фотоанода у ФЕХ комітках для отримання водню. Цей матеріал є шаруватим напівпровідником групи А^{III}В^{VI} та має заборонену зону оптимальну для перетворення сонячного світла, 1,2 eV [5]. Для успішної роботи фотоанода у ФЕХ комірці для отримання водню його потенціал при освітленні повинен, як мінімум, досягати потенціалу відновлення води, який у лужному електроліті (рН = 14) становить -1,05 В (х.с.е). Відомо, що зсунути потенціал електроду у катодному напрямку можливо шляхом модифікації його поверхні або введення до об'єму кристалу атомів електронегативних металів – інтеркаляції. Шари у кристалі InSe зв'язані між собою слабким вандерваальсовим зв'язком, що дозволяє вводити у простір між ними атоми чи молекули, надаючи кристалу нових властивостей. Дослідженню інтеркаляції шаруватих кристалів присвячено досить багато робіт (див., наприклад, [5-7]). Встановлено, що процес інтеркаляції супроводжується зміною стаціонарного електродного потенціалу

напівпровідника у бік, що відповідає потенціалу елемента, що вводять. Інтеркаляція літію у InSe значно, більш ніж на 1 В зсуває потенціал електроду у катодний бік вже при малих концентраціях літію [6]. Фотоелектрохімічним дослідженням InSe присвячені роботи [8,9]. У першій з них визначено значення потенціалу плоских зон *n*-InSe фотоанода, яке виявилось значно більш катодне за потенціал водневого електроду та незалежним від рН електроліту. У роботі [9] отримано високу густину фотоструму *n*-InSe фотоанода – 30 мА/см² при інтенсивності природного сонячного світла AM1. Ці результати вказували на перспективність даного матеріалу для наших застосувань.

Таким чином, метою роботи було дослідити ФЕХ властивості фотоанодів на основі InSe у різних середовищах, а також зміну цих властивостей в наслідок інтеркаляції літію та осадження цинку на поверхню електроду.

І. Методика експерименту

Монокристали InSe вирощувалися по методу Бріджмена з розплаву стехіометричного складу [7]. Вони мали гексагональну структуру типу GaS з щільно упакованими чотирьохшаровими пакетами Se-In-In-Se, які пов'язані між собою силами Ван-дер-Ваальса. Зразки являли собою пластинки площею 0,3 ÷ 0,5 см² та товщиною 0,2 ÷ 0,3 мм, отримані сколом вздовж вандерваальсових площин. Зразки вміщувалися до ФЕХ комірки на спеціальних скляних тримачах та ізолювалися парафіном таким чином, щоб з електролітом контактувала тільки передня поверхня зразка. До тильної поверхні зразка приклеювався контакт з тонкого мідного дроту за допомогою провідної срібної пасти. ФЕХ дослідження проводилися за допомогою потенціостату П5848 у кварцовій трьохелектродній ФЕХ комірці з платиновим протиелектродом та хлор-срібним електродом порівняння. Всі потенціали у роботі наведено відносно цього електроду. Для освітлення електроду комірка мала кварцове вікно. В якості джерела світла використовувалася 150 Вт ксенонова лампа надвисокого тиску, яка забезпечувала інтенсивність освітлення на зразку 75 Вт/см². Для запобігання перегріву зразка між лампою та коміркою вміщувався водний тепловий фільтр. Виміри вольтамперних характеристик (ВАХ) проводили у розчині 1 М Н₂SO₄, у лужному розчині 6 % КОН та у полісульфідному електроліті Na₂S 2 моль/л + S 2 моль/л + NaOH 2 моль/л у потенціодинамічному режимі зі швидкістю розгортки 2 мВ/с. Інтеркаляцію літієм проводили електрохімічним способом з насиченого водного розчину LiCl, а також з розчину перхлорату літію (1 М LiClO₄) у пропіленкарбонаті (ПК) при густинах струму близько 20 мкА/см² та потенціалі на зразку -1,2 ÷ -1,3 В. Виміри потенціалів InSe – електродів з різним ступенем інтеркаляції на світлі та у темноті проводили у розчині 6 % КОН. Осадження цинку на поверхню зразків проводили у розчині ZnO 10 г/л +

NaOH 100 г/л + трилон Б 50 г/л. Дослідження фотовластивостей зразків після осадження цинку проводили у полісульфідному розчині, склад якого наведено вище.

II. Результати та обговорення

1. Фотоелектрохімічні властивості вихідного InSe електроду.

Електрохімічну поведінку InSe –електродів у розчинах Н₂SO₄ та КОН представлено на рис. 1.

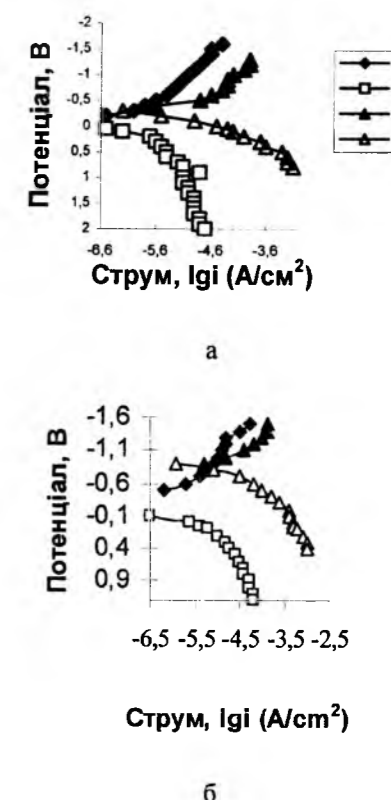
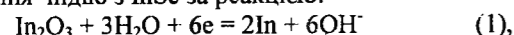


Рис. 1. Вольтамперні залежності InSe-електроду у розчині 1 М Н₂SO₄ (а) та 6 % КОН (б). 1, 2 – у темноті; 3, 4 – на світлі.

Фоточутливість зразка у лужному електроліті значно вища, ніж у кислому – фотопотенціал (різниця потенціалів на світлі та у темноті) у лужному електроліті є значно більший ніж у кислому та складає близько 700 мВ, що є добрим показником для такого вузькозонного напівпровідника (рис. 1 б). Потенціал при освітленні у лужному електроліті досягає значень близько -0,9 В, однак не досягає потенціалу відновлення води (- 1,05 В). Враховуючи значення потенціалу нашого електроду при освітленні (- 0,9 В) та ширину забороненої зони (1,2 eВ), можна оцінити положення верхнього краю його валентної зони при освітленні, яке становить близько + 0,3 В. Враховуючи перенапругу реакції окислення води, яка звичайно на напівпровідниковому електроді складає не менше 0,5 В, можна

стверджувати, що протікання реакції окислення води ($E^0 = 0,2$ В) на InSe електроді є малоімовірним. Тому різке зростання анодних фотострумів при освітленні пов'язано, скоріш за все, з фотокорозією електроду, а не з окисненням води з виділенням кисню.

Відомо, що всі вузькозонні напівпровідники чутливі до видимого світла схильні до фотокорозії у водних розчинах електролітів, оскільки потенціал реакції анодного розкладу напівпровідника більш катодний, ніж потенціал окислення води [10]. У лужному електроліті можливо селективне анодне розчинення індію з InSe за реакцією:



стандартний потенціал якої ($E^0 = -1,4$ В) [11] значно більш катодний, ніж реакції окислення води ($E^0 = 0,2$ В). Тобто протікання анодного розкладу напівпровідника є термодинамічно набагато більш вигідне. Селен у лузі більш стійкий.

Електрохімічну поведінку InSe-електродів у полісульфідному та лужному електролітах у темноті і при освітленні, представлено на рис. 2. Більший

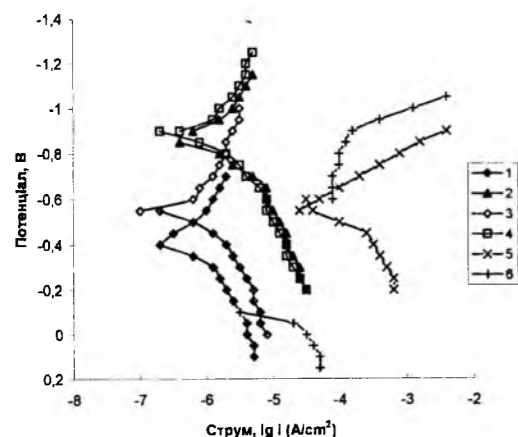
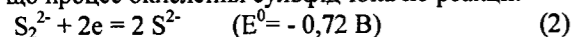


Рис. 2. Вольтамперні залежності InSe-електрода у розчині 6% КОН (1, 2) та полісульфідному розчині (3, 4). 1, 3 – у темноті; 2, 4 – на світлі. А також вольтамперні залежності Pt-електрода у розчині 6% КОН (5) та полісульфідному розчині (6).

катодний потенціал у полісульфідному електроліті у темноті пов'язаний, скоріш за все, з адсорбцією негативних іонів сірки на поверхні. Повна ідентичність вольтамперних залежностей, які одержано на електроді InSe в обох електролітах при освітленні, свідчить про однаковий механізм реакцій, які реалізуються в цих середовищах (крив. 2, 4). У той же час, на платиновому електроді у полісульфідному електроліті спостерігається значне зростання анодних струмів (на порядки) у порівнянні з лужним електролітом (крив. 5, 6). Це свідчить про те, що процес окислення сульфід-іона по реакції:



на платиновому електроді протікає набагато більш ефективно, ніж окислення води. Тому, відсутність різниці у величинах анодних фотострумів в обох

середовищах на InSe при освітленні свідчить, скоріш за все, про фотокорозію електроду по реакції (1).

2. Фотоелектрохімічні характеристики фотоаноду InSe після інтеркаляції літієм та осадження на його поверхню цинку

Оскільки потенціал при освітленні InSe-фотоаноду не досягає потенціалу виділення водню з води, такий фотоанод не можна застосувати у ФЕХ комірці для отримання водню. З метою зсуву потенціалу у катодний бік проведено інтеркаляцію зразків InSe літієм з насиченого водного розчину LiCl

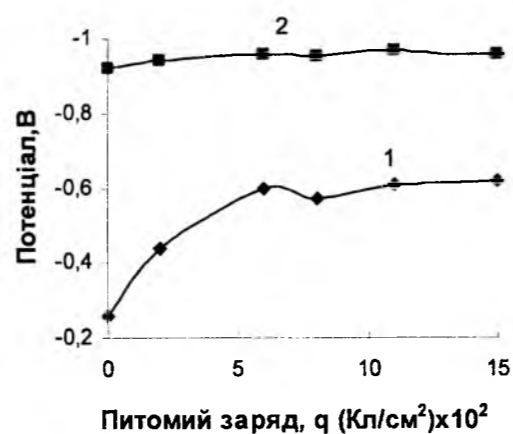


Рис. 3. Залежність потенціалу InSe-електрода від питомого заряду при інтеркаляції літієм з насиченого розчину LiCl. 1 – темновий потенціал; 2 – потенціал на світлі. Виміри проведено у розчині 6% КОН.

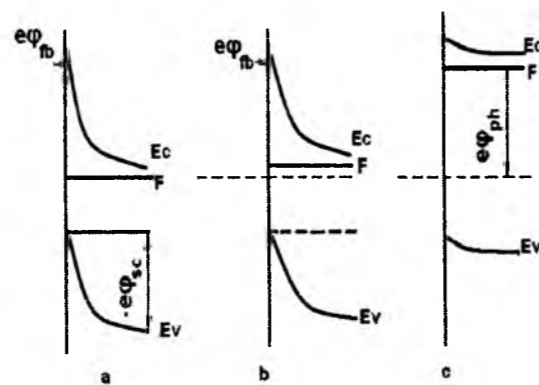


Рис. 4. Енергетична діаграма контакту напівпровідник-електроліт: а) – у темноті, без інтеркаляції; б) – у темноті, при малому ступені інтеркаляції; в) – на світлі. ϕ_b – потенціал плоских зон; ϕ_{sc} – початковий вигин зон; ϕ_{ph} – фотопотенціал; F – рівень Фермі; E_c – зона провідності; E_v – валентна зона.

та апротонного розчину LiClO₄ у пропіленкарбонаті (ПК). Результати інтеркаляції в LiCl наведено на рис. 3. З рисунку видно, що при малих ступенях інтеркаляції (питомих зарядах) темновий потенціал

зсувається в катодну область залежно від ступеню інтеркаляції, а потенціал на світлі залишається практично незмінним. При більших ступенях інтеркаляції у катодну область зсуваються обидва потенціали, однак, різниця між ними при цьому зникає. Тобто фотоанод втрачає фоточутливість. При питомому заряді 1,5 Кл/см² значення обох потенціалів складало -1,14 В. Такий характер зміни потенціалів можна пояснити за допомогою енергетичної діаграми, приведеної на рис. 4. Нехай при малих ступенях інтеркаляції виконується умова закріплення границь зон на поверхні, що цілком імовірно. Тоді малому ступеню інтеркаляції у темноті відповідає малий катодний зсув рівня Фермі (рис. 4б). Потенціал при освітленні при цьому, як і без інтеркаляції, буде обмежуватися потенціалом плоских зон напівпровідника, ϕ_b (рис. 4 в). З цієї моделі випливає, що темновий потенціал буде зсуватися у катодному напрямку зі збільшенням ступеню інтеркаляції, а потенціал при освітленні буде залишатися незмінним, що і спостерігалось експериментально. При великих ступенях інтеркаляції, коли темновий потенціал буде мати більше катодне значення за потенціал плоских зон, ситуація зміниться. У цьому випадку фотоанод втратить свою фоточутливість через відсутність необхідного вигину зон на поверхні, а значення потенціалів на світлі та в темноті будуть рівними. Це також спостерігається в експерименті.

За нашими оцінками, при питомому заряді 1,5 Кл/см² та товщині зразка 0,2 мм ступінь інтеркаляції складає $x = 0,1$, тобто утворюється фаза Li_{0,1}InSe. Зсув темного потенціалу складає при цьому 0,9 В, що добре узгоджується з даними роботи [6].

При інтеркаляції зразків InSe літієм у розчині 1М LiClO₄ у пропіленкарбонаті (ПК) загальний характер залежності потенціалів від ступеня інтеркаляції був таким самим, як і для випадку інтеркаляції в розчині LiCl, однак інтеркаляція відбувалася швидше, тобто тих самих потенціалів електрод досягав при менших зарядах. Це може бути пов'язане з апротонним характером розчину. Втрата фоточутливості електрода настає при $E \approx -1,15$ В, тобто як і при інтеркаляції з розчину LiCl. При інтеркаляції з обох електролітів спостерігається зміна стану поверхні, а саме, на окремих ділянках поверхні з'являються прояви корозії, видимі навіть неозброєним оком. Корозія з'являється по сходинкам кристалічних площин і її площа збільшується зі зростанням ступеню інтеркаляції. Цей ефект також може вносити свій вклад у зменшення фоточутливості зразків зі збільшенням ступеню інтеркаляції.

Зроблені були також спроби зсувати потенціал електрода у катодний бік нанесенням на його поверхню цинку. Цинк має достатньо негативний рівноважний електродний потенціал: -1,45 В у лужному електроліті та -1,6 В у полісульфіді. Крім того, цинк більш стійкий до окислення, ніж літій, а нанесення цинку на поверхню є процесом більш простим, ніж інтеркаляція. На поверхню електрода наносили різну кількість цинку, а потім досліджували поведінку цих електродів у лужному

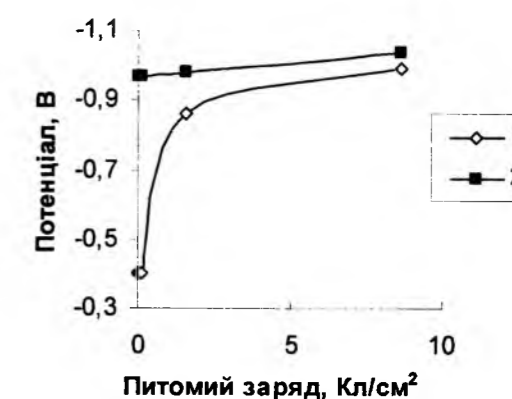


Рис. 5. Залежність потенціалу InSe-електрода від питомого заряду при електрохімічному осадженні цинку на поверхню електроду. 1 – потенціал на світлі; 2 – потенціал у темноті.

та полісульфідному розчині в темноті та при освітленні (рис. 5). При вимірах у лужному електроліті в темноті потенціали досягали величини -1,0 В, але швидко зсувалися в анодний бік з часом. За кілька годин потенціал електроду ставав рівним його початковому (без цинку) значенню, що, скоріш за все, пов'язано з анодним розчиненням цинку. При вимірах у полісульфідному розчині потенціал електрода залишався достатньо стабільним, що, можливо, пов'язано з утворенням на його поверхні нерозчинного сульфиду цинку, ZnS. Зміна потенціалу електрода в залежності від кількості нанесеного цинку була подібна до тієї, що спостерігалася при інтеркаляції електроду літієм (рис. 5 і 3). Це дає підстави припустити такий самий механізм явища, як і у випадку інтеркаляції літієм. Як і при інтеркаляції, зсув потенціалу зразка у катодний бік призводив до втрати фоточутливості.

Висновки

1. Проведено комплексне дослідження поведінки фотоаноду на основі InSe у кислому, лужному та полісульфідному електролітах. Встановлено, що потенціал при освітленні у жодному з цих розчинів не досягає потенціалу відновлення води. Анодний фотострум при цьому пов'язаний з фотокорозією електроду.

2. Шляхом модифікації об'єму кристалу InSe (інтеркаляції літію) та поверхні (нанесення цинку на поверхню) вдалося зсувати у катодному напрямку темновий потенціал та потенціал при освітленні, однак при потенціалах близьких до потенціалу відновлення води відбувається втрата фоточутливості електроду.

Автори вдячні проф. З.Д. Ковалюку з Чернівецького відділення ІПМ НАНУ за надання зразків InSe, деяких реактивів та обговорення

результатів роботи. Робота виконана за фінансової підтримки Українського науково-технологічного центру, грант № 4123 та програми НАН України „Фундаментальні проблеми водневої енергетики”.

Данько Д.Б. – канд. фіз.-мат. наук, докторант.
Шчербакова Л.Г. – канд. хім. наук, стар. наук. співр.
Солонін Ю.М. – доктор фіз.-мат. наук, проф., чл.-кор.
НАНУ, зав. відділу хімії твердого тіла ІПМ.

- [1] Z. Zou, J. Ye, K. Sayama. Direct splitting of water under visible light irradiation with an oxide semiconductor photocatalyst// *Nature*, **414** pp. 625-627 (2001).
- [2] Ch. Khan, M. Al-Shahry, W.B. Ingler Jr. Efficient photochemical water splitting by chemically modified n-TiO₂// *Science*, **297** pp. 2243-2245 (2002).
- [3] Yu.M. Solonin, D.B. Dan'ko, O.Z. Galiy, I.A. Kossko, G.Ya. Kolbasov, I.A. Rusetskii. Hydrogen storage in metal hydride under action of sunlight// *NATO Science Series II. Mathematics, Physics and Chemistry*, **202** pp. 193-1989 (2005).
- [4] L.G. Shcherbakova, D.B. Dan'ko, V.B. Muratov, I.A. Kossko, Yu.M. Solonin, G.Ya. Kolbasov, I.A. Rusetskii. Metal hydride use for solar energy accumulation// *NATO Security through Science Series -A: Chemistry and Biology. Hydrogen Material Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials*, pp. 699-707 (2007).
- [5] Б.П. Бахматюк, И.И. Григорчак, З.Д. Ковалюк, В.О. Рыбайло. Влияние интеркалирования на фото-э.д.с. контакта слоистый полупроводник-электролит // *Гелиотехника*, **3** с. 8-10 (1987).
- [6] Б.П. Бахматюк, И.И. Григорчак, З.Д. Ковалюк, С.П. Юрченко, В.И. Каминский. Изучение интеркаляции слоистых полупроводников типа A^{III}B^{VI} методом хронопотенциометрии// *Электрохимия*, **20** (10) сс. 1367-1369 (1984).
- [7] В.В. Нетяга, И.И. Григорчак, Б.П. Бахматюк, З.Д. Ковалюк, С.В. Гаврилюк. Получение и свойства интеркалированных бромом моноселенидов индия и галлия// *Неорганические материалы*, **26**(6) сс. 1172-1176 (1990).
- [8] C. Levy-Clement, N.L. Nagard, Q. Gorochoy, A. Chevy. Photoelectrochemistry of lamellar n- and p-type InSe in aqueous solution// *J. Electrochem. Soc.* **131**(4) pp. 790-796 (1984).
- [9] R. Tenne, B. Theys, J. Rioux, C. Levy-Clement. Improved performance of InSe-based photoelectrochemical cell by means of selective (photo)electrochemical etching// *J. Appl. Phys.* **57**(1) pp.141-145 (1985).
- [10] Ю.Я. Гуревич, Ю.В. Плесков. *Фотоэлектрохимия полупроводников*. Наука, М. 312 с. (1983).
- [11] А.М. Сухотин. *Справочник по электрохимии*. Химия, Л. 488 с. (1981).

D.B. Dan'ko, L.G. Shcherbakova, Yu.M. Solonin

The Photoelectrochemical Properties of Photoanodes Based on Indium Selenide

Frantsevich Institute for Problems of Material Science of NASU 03680, Kiev-142,
Krzhizhanovsky str., 3, Ukraine. E-mail: d.danko@ipms.kiev.ua

The electrochemical characteristics of electrodes based on n-InSe were investigated in acid and basic electrolytes in dark and under light. The influence of surface modification by zinc and intercalation of lithium ions into volume on the photoelectrochemical characteristics of crystal were shown. The shift of dark- and light potentials to cathode direction under the both methods of modification and the loss of photosensitivity under potentials closed to the water reduction potential were established.

Key words: indium selenide, intercalation, photovoltage, photoelectrochemical sunlight conversion

PACS 85.40.HP

ISSN 1729-4428

G.M. Mladenov, K.J. Vutova, E.G. Koleva

Computer Simulation of Electron and Ion Beam Lithography of Nanostructures

Institute of Electronics at Bulgarian Academy of Sciences
72, Boul. Tzarigradsko shosee, Sofia 1784, Bulgaria
e-mail: mladenov@ie.bas.bg

In this paper a review of the authors results on mathematical modeling of the processes at electron or ion beam lithography of nanostructures is presented. Our Monte Carlo simulation tools for electron and ion exposures are successfully applied for the energy deposition calculation at electron or ion lithography of resist layers. At ion lithography electronic energy losses of penetrating electrons are responsible for the usable resist modification. Development models are different for used resists in nanolithography and are of special interest. Examples of linear and nonlinear (multi-ciphered) dependencies of the solubility rate on exposure dose are given. Some examples of numerical simulation results for 2D and 3D resist profiles obtained using electron and ion lithography are presented.

Key words: electron lithography, ion lithography, polymer resists, chemically amplified resists, non-organic resists, exposure, development, resist modification, latent image, developed resist profile

Стаття поступила до редакції 07.02.2009; прийнята до друку 15.06.2009.

I. Introduction

The lithography is the key technology for fabrication of new generation electronic devices, now in the nano-dimension region. Next steps in nano-electronics, being now in the range of 45 nm critical dimension of the produced microprocessors and memories, are connected with improvement and optimization of micro-structuring technologies and before all - of the electron and ion lithography. There the resist-profile-relief simulation using computer models play increasingly a important role. Only correct selection of the exposure and development conditions can ensure the necessary higher resolution and the desired resist profile and dimensions.

In this paper some peculiarities of the electron and ion lithography as prospective methods for nano-structuring through the features of the used algorithms for adequate description of the created images and the resist edge profiles after lithography development are discussed.

II. Exposure modeling

2.1. Deposited energy in the case of electron beam lithography simulation.

In many computer codes the penetration of irradiating electrons in the polymer layer is calculated

utilizing Monte Carlo method (our algorithm is given in [1]). Random numbers are used for assuming the scattering atom type from the composition probability function, for choice of the azimuthally component of the scattering angle and for estimation of electron scattering-angle-components in the meridian-plane from the concrete value of the differential cross-section for the elastic collision of penetrating electron determined by the

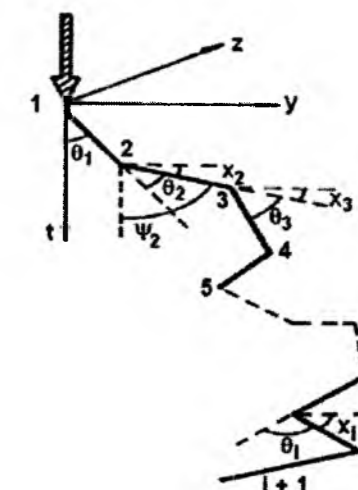


Fig. 1. Trajectory of a penetrating particle in material. The points of scattering of penetrating particle are given with a number. There are shown also the respective components of the scattering angle.

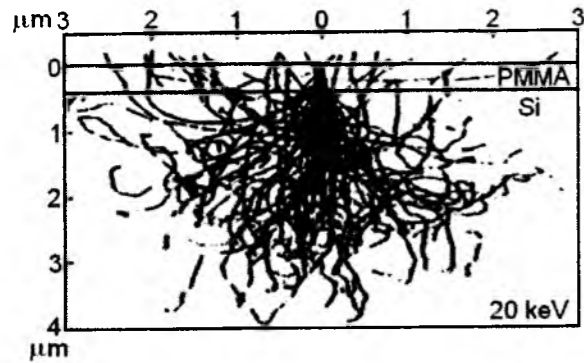


Fig. 2. Trajectories of hundred 20 keV electron penetrating in PMMA of 400 nm thickness and in the Si substrate.

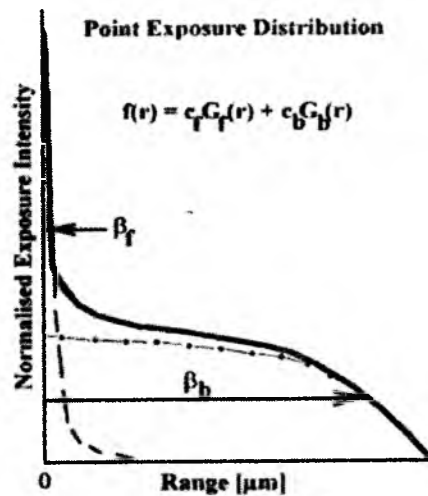


Fig. 3. Electron energy deposition function (EDF or proximity function) describing the forward scattering and back-ward scattering components of absorbed energy approximation. Usually $G(r)$ is a sum of two Gaussian functions. There: β_f means forward and β_b - backward dispersions respectively, and c_f and c_b in the inserted equation are the values of the maximums of these two Gaussians.

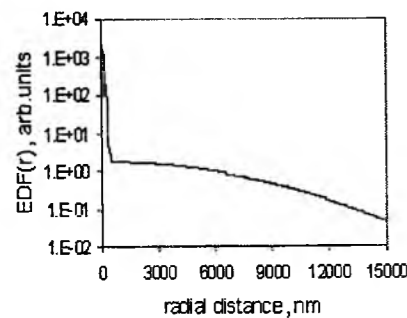


Fig. 4. Energy deposition function on distance of beam direction at the resist/substrate interface simulated for 50 keV electrons and resist layer thickness of 400 nm PMMA, deposited on Si.

next elastic collision with the selected atom, chosen in the same way (from probability determined by sample composition) is estimated using another random numbers. This distance, shown as straight line between two collisions is a part of the estimated value of the penetrating electron mean free path. The electron trajectory is assumed as a zigzag path, consisting of straight-line segments with definite length - Fig.1. The places of elastic collisions of penetrating electron with sample atoms are the points between these distances. The energy losses, as result of the inelastic electron collisions with atom electrons (or mainly with the collective outerbands electrons of the solid sample) are calculated on the base of Bethe stopping-power theory. In this way one could know energy of the penetrating electron and deposited energy losses in a small local region of sample. The calculation continues until the previously chosen cut-off conditions (lowest energy of penetrating electrons, electron positions out of the sample volume) are satisfied. The calculated energy loss is written in a matrix in the respective resist space position. After calculation of enough much trajectories (usually 10 000) these discrete data presents the spatial distribution of the absorbed energy in the resist for delta-function of the electron incidence.

So the point exposure energy deposition function (EDF) is determined as a histogram function of the radial distance from the direction of the electron penetration and from the depth of resist layer. Often this function is called also proximity function because determines proximity effect - a interaction of the exposures doses at irradiation of big amount of image points on sample surface, due to the scattering of the penetrating electrons in longitudinal direction. The proximity effect requires high accuracy of calculation of point exposure absorbed energy distribution at large radial distances from the point of beam incidence. Increasing the simulating trajectory numbers slowly improves the statistics in this region. A Monte Carlo methodology and a corresponding computer program are developed for transformation of discrete absorbed energy distribution (histogram) in analytic function [2]. This provides a better data, from the statistical point of view, for the further calculation.

The EDF(r) usually consists from two components, as this could be shown in Fig.2. These components are two Gaussian functions with maximal values c_f and c_b and dispersions β_f and β_b . The maximal values c_f and c_b are coefficient of the weight of so called forward scattering component and back scattering component of the deposited energy in resist at irradiating the studied surface point. In the case of simulation of absorbed energy distribution in cylindrical coordinates instead Cartesian - ones it is possible to simulate a beam incidence inclined to the resist surface [3]. There was applied a procedure for re-calculation of the free path and electronic stopping power when a penetrating electron crosses the interfaces in multilayer structures [4].

Another energy deposition function, noted as SEDF, evaluated at exposure of a pixel (a beam spot) or a single element of irradiated image (a line, a rectangle etc.) is calculated as convolution of the point exposure energy distribution (EDF) and the distribution function of the

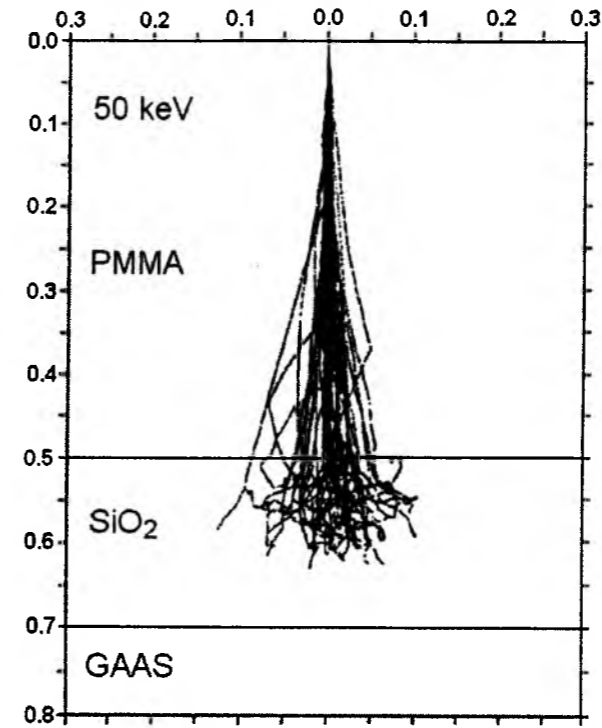


Fig. 5. Trajectories of ions (50 keV protons) penetrating in PMMA of thickness 0,5 μm on SiO₂ top layer of SiO₂/GaAs substrate.

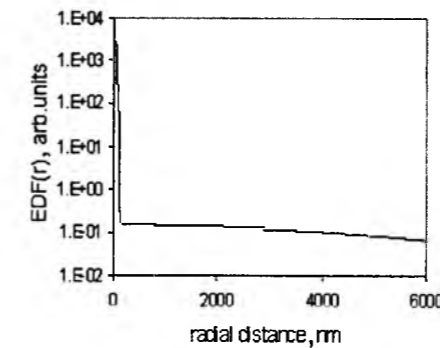


Fig. 6. Monte Carlo simulation data for the EDF(r) calculated at the resist/substrate interface in the case of ion beam exposure with He⁺ ions with energy 100 keV are shown.

beam electrons in the irradiated spot or simple section of image. Due to usual presentation of the point exposure distribution function as sum of Gaussians (some time an additional exponent could be used in the intermediate region) the adsorbed energy due to exposure of a single element of exposed image can be calculated using the tabulated Error function that saves the computer resources.

2.2. Deposited energy in the case of ion beam lithography simulation.

The accelerated ions has changed it sown charging state during the movement through the irradiated sample, going to be neutralized or to come to highest charged state as a function of the penetration ion velocity. Stopping power and trajectory of penetrating

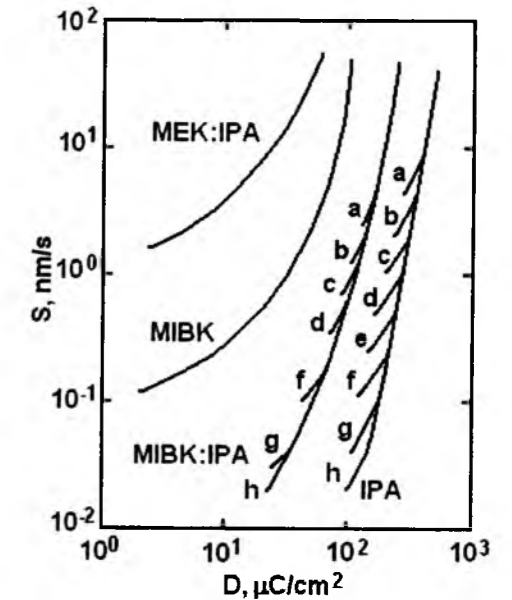


Fig. 7. Dependence of solubility (development) rate S versus exposure dose D of PMMA (polymethyl methacrylate) and various developers. The resist thickness is 5000 nm, the development time is (for multi-ciphered curves -i.e. case of nonlinear development): a-15s, b-30s, c-60s, d-120s, e-240s, f-480s, h-1920s.

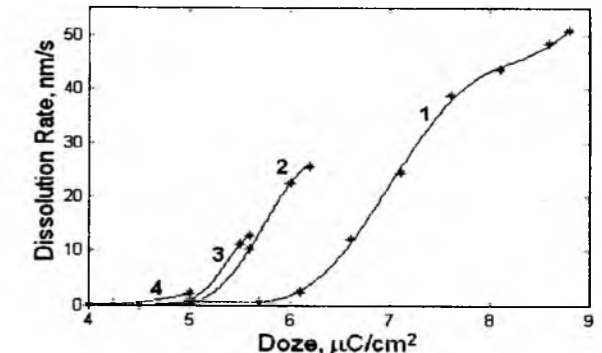


Fig. 8. Experimental characteristics of solubility rate vs dose of electron exposure of CAMP6 chemically amplified resist at various times of development: 1 - 15 s; 2 - 30 s; 3 - 60 s; 4 - 360 s.

particles in the material at ion bombardment have been well understood, due to the progress of ion implantation and others ion technologies. Our Monte Carlo program is described also in [1] and is a member of TRIM family. The program structure is analogical to the electron simulation code, described shortly above. The major difference is that energy transfer is executed by two types of energy losses: (i) nuclear stopping power, due to penetrating particle collisions with the sample atoms and (ii) electronic stopping power, due to penetrating projectile collisions with the electrons in the bombarded material.

In our earlier applications of the computer code [5] were evaluated the ranges and energy losses of various ions in polymethyl methacrylate (PMMA). The values of projected and lateral ranges have been calculated for various penetrating particles and energies. The displaced secondary atoms in cascades are taking in account.

Rutherford shielding potential of the concrete scattering atom. There the concrete free-movement-distance to the

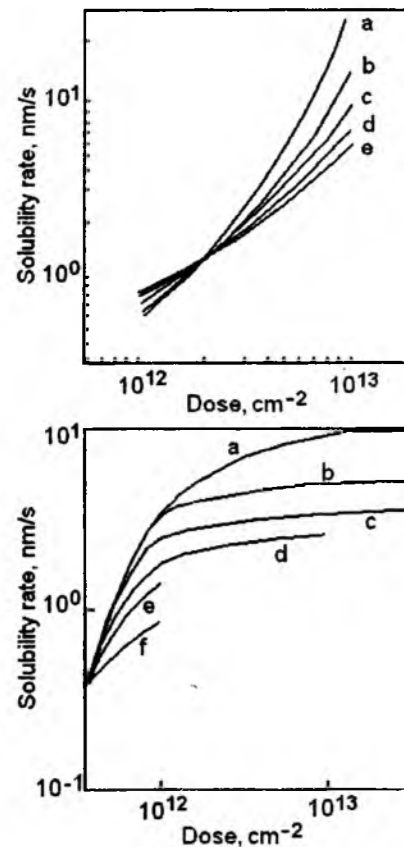


Fig. 9. a) Non-linear S(D) for 80 kV He⁺ irradiation of PMMA ($M=675\,000$) using MIBK:IPA=1:1 at 20°C. The development times are: a-30s, b-60s, c-90s, d-120s, e-150s; b) PMMA sensitivity, measured versus ion dose S(D) for 120 keV Ar⁺. The development conditions are as in the case of Fig.9a.

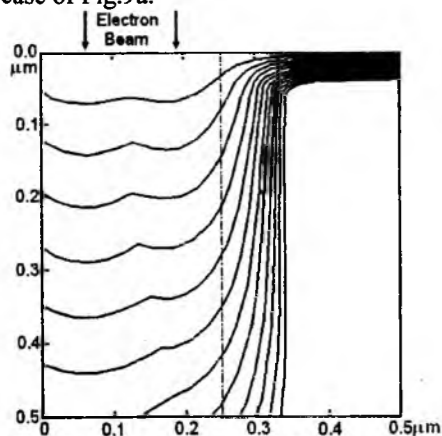


Fig. 10. Simulated EBL profiles in a 0,5 μm developed isolated line (half of the profile is shown). Resist thickness is 500 nm; substrate - 80nm Cr thin film on thick SiO₂. The time intervals are 10s. Dose of exposure - 80 μC/cm². The exposure electron beam have Gaussian distribution with $\sigma=50$ nm.

By such calculations one can see that the scattering and lateral dispersion of the penetrating particles through resist are small for the ions, which are of three orders of magnitude heavier than the electrons (Fig.5 and Fig.6). Therefore the proximity effects that are the major

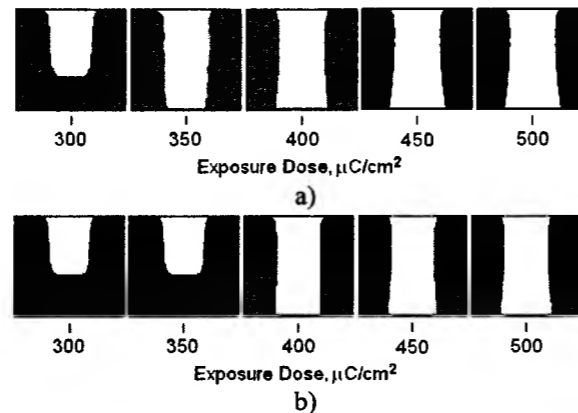


Fig. 11. Simulated resist profiles for the central part of the central line of a layout consists of numerous 250 nm wide long parallel lines spaced by 500 nm for a wide range of exposure dose. The resist used is 0.4 μm PMMA and e-beam energy is 50 keV. The substrates are: a) YBCO/STO substrate; b) Si substrate.

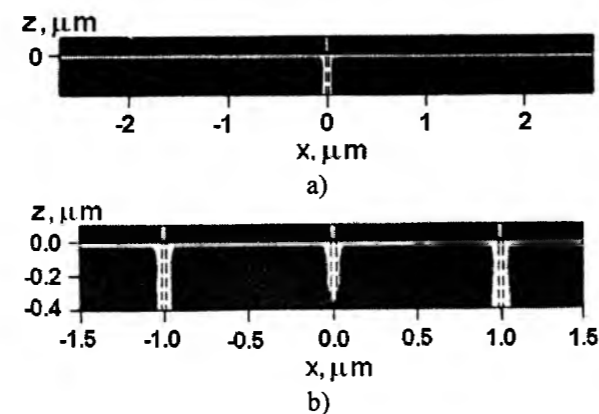


Fig. 12. a) Simulated resist profiles in the case of 30 nm wide isolated long line at a dose of 0.35 μC/cm², resist thickness 0.4 μm (PMMA/Si), development time - 5 min. The beam width is presented by the white band in the symbolic black mask on the top, the substrate is not shown. The developed line profile shapes differ from the beam exposed area. b) Two dimensional simulated resist profiles for three lines for different exposure doses (0.325 μC/cm², 0.25 μC/cm², and 0.4 μC/cm²) by 100 keV He ions. The incident beam width is presented also by the white band in the symbolic black mask on the top, the substrate is not shown. The developed line profile shapes differ from the beam exposed area.

problem in the electron beam lithography (EBL) is minimal in the ion beam lithography (IBL).

From the results, obtained in ref. [6,7] and confirmed or accepted by few tens authors has been assumed that electronic energy losses are responsible for observed solubility modification in ion beam lithography using polymer resists. The nuclear stopping power has obtainable effect on the solubility modification in the case of heavy low energy ion modification [8] at non-linear development rates (see bellows).

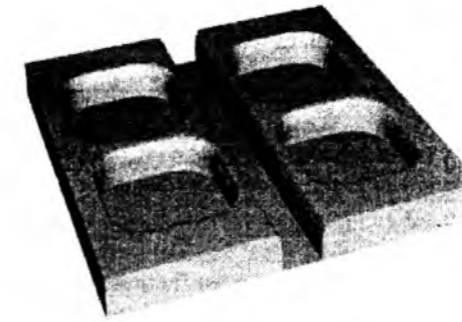


Fig. 13. EBL - 3D resist profiles at 50 keV of exposed image consists one 30 nm wide line and four 0.8 x 0.8 μm² squares. The image dimensions between components are limited by the proximity effect. After development the minimal possible distance between line and squares is 635 nm and the line width - 410 nm predicted by computer simulation.

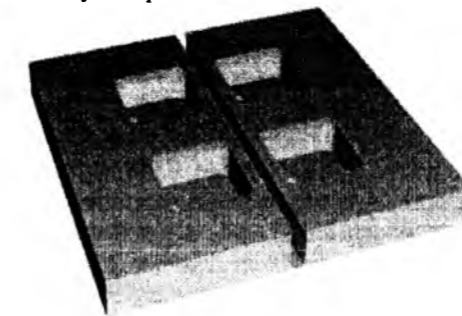


Fig. 14. IBL - 3D resist profiles after exposure with 100 keV He⁺ ion beam. The exposed image consists the same dimensions of the exposed line and the squares (namely one 30 nm wide line and four 0.8 x 0.8 μm² squares). After development the distance between line and squares is 185 nm.

III. Modeling of resist development

3.1. Solubility rate dependencies on the exposure dose.

The goal of the computer simulation of the processes in EBL and IBL is prediction of the resist profile and the image dimensions of the developed exposed microstructure. During the exposure of the samples, covered by a sensitive to irradiation layer there are a modification of the local solubility rate of this resist and as a result could be observed the developed image as removed and non-removed areas of the treated resist layer. Respectively to solubility changes of irradiated areas one could distinguish positive-tone or negative tone resists. The first important step of the modeling of the changes of the resist thickness is to transfer the absorbed energy distribution in resist due to exposure in distribution of the local solubility (in the case that is the development) rate. Due to different chemistry composition of utilized resists and to increasing requirements on the exactness of the predicted profiles in various dimension ranges of the developed images (as

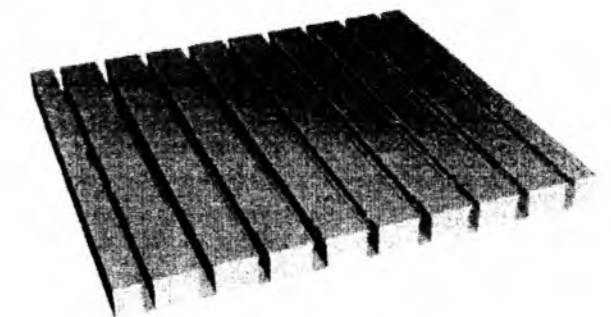


Fig. 15. 3D resist profiles of the exposed microstructures (parallel lines) at exposure with ion beams of parameters as in the Fig.14. The external proximity effect is not observed.

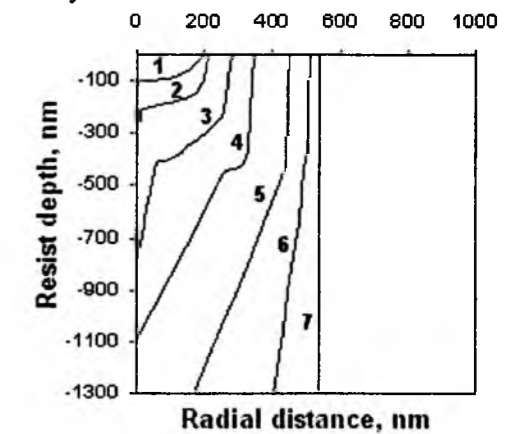


Fig. 16. Simulated development profiles of an isolated 500 nm line created in CAMP6 resistfilm on Si for different times of development in OPD 262-developer (PEB 120°C, 60s): 1-17s, 2-19s, 3-21s, 4-22s, 5-23s, 6-25s, and 7-27s (half of the developed profiles is shown).

example: in one micron, submicron, sub 0,250 or less than 50 nm orders of the image critical dimensions) the models used in computer simulation of profile dimensions and of its edge are different and concrete choice of model and fitting parameter used there are a most critical step of this prediction. The integral-circuit-manufacturers use concrete and limited number of resists and any available simulation tool, keep as confidential the obtained fitting parameters and applied approximations.

In the nanoelectronic device technology there are three type more important resists: (i) one component organic positive tone resist represented by polymethyl methacrylate (PMMA), (ii) chemically amplified resists represented by SAL, CAMP and ARCH types, as well as (iii) the inorganic resist hydrogen silsesquioxane (HSQ). The experimental data on the development rates vs. exposure doses of these resists (experimentally for argument of this dependence instead the energy density-i.e. absorbed energy in one volume unit is easily as approximation to obtain by contrast curves that dependence on exposure dose as argument) together with the data for used developer and development conditions are given in ref. [9].

In the case of PMMA the conversion of the absorbed energy distribution in the resist to the solubility rate is based on radiation modification of the polymer molecular weight in studied point of the resist [10]. At chosen couple resist – developer, conditions of development, resist initial molecular weight, exposure dose and radiation yield (efficiency, measured as the number of scissions per electron-volt absorbed energy), a definitive development rate could be estimated. The dissolution rate in these conditions of unexposed resist is another parameter used in simulation. Often the changes of the absorbed energy density distribution on the resist deep are neglected and only its radial (lateral) distribution is used at simulation. The dependence of solubility rate on exposure dose for various developers is shown on Fig. 7. From these curves one can see that sensitivity could be increased at loss of the developed structure contrast. Also two types of resist solubility were distinguished: linear and nonlinear solutions. Examples of the same multi-ciphered dependencies of solubility rate on exposure dose are shown for other resists (Fig.8) and at ion irradiation (Fig.9a and Fig.9b). Reasons are various: role of interface layer with another solubility rate than bulk resist material, time dependence of developer penetration into the solid resist, role of nuclear energy losses that deteriorate polymer structure at ion modification of resist material.

Then the resist removal in that case is simulated as movement of interface between solid polymer and liquid developer. The developer – resist interface is a function of time. For a short developing time each evaluating point from the moving development contour (or plane in the case of 3D simulation) advances along the normal to the profile with its local solubility rate. There a procedure to increase the contour (plane) accuracy by increasing the evaluating point number in the parts with significant curvature is applied. Cubic (or bi-cubic) splines are used to describe the developed profiles [1,2].

In the case of chemically amplified resists (CARs) there are two or three polymer components one of which is a radiation active component (RAC). During exposure of RAC is generated a radiation product and a diffusion of that radiation product take place during thermal processe, called post-exposure bake (PEB) applying in this case. In the CARs this radiation product (an acid) working as catalytic agent modifies the base component solubility rate. The models for the conversion of the solubility rate through the RAC concentration and the solubility rate modification products are described in [11-13].

In these models various descriptions of the diffusion and loss of the catalytic species (acid) and of the kinetics of de-protection (switching resist solubility) reaction; the need of molecular development rate model incorporating the surface changes (retardation or elevation) of the development rate are the reasons for the serious problems. Additional reasons for a loss of the accuracy are (i) the variations in utilized resist and developer pairs; the different PEB times and temperatures; (ii) the different procedures of the extraction the experimental parameters; (iii) the geometry changes of parameter values; (iv) the batch to batch alteration between the

resist material properties. That causes a need of final experimental calibration of the model parameter set, used in such a simulation. A question in ref. [14] is: whether to evaluate each reaction quantitatively using experimental and theoretic values of too many factors or to build one simplified model based on simple experimental calibration procedures? This model could represent only main steps: the absorbed energy distribution in the resist after exposure, the modification of de-protected polymer distribution during post exposure bake (PEB) and on base of the evaluation of solubility rate in various resist points to simulate resist profile.

For the CAR type CAMP6 a nonlinear solubility process was observed [13]. Therefore simple mathematical relation between the development rate and the exposure dose for the resist profile evaluation was not applicable. Time dependant calculation scheme and multi-ciphered experimental dependencies of the solubility rate on the exposure dose are used for an adequate simulation of the development kinetics of the resist profile [13, 14].

A spin coated inorganic resist, observed in the last time is attractive – the hydrogen silsesquioxane (HSQ) [15]. This is negative tone resist. It provides high thermal stability, good gap-filling and crack free adhesion to metal film surfaces. HSQ is oligomer composing of a caged silsesquioxane along with a linear Si-O network. A standard thermal cure is performed to convert the cages to the highly cross-linked network through reaction in silicon hydride (Si-H) parts of the chains. The same curing reaction could also be accomplished through electron irradiation. The structure transition drastically decreases the dissolution rate of matrix in an aqueous solvent performing a negative tone relief pattern. Furthermore HSQ can also be utilized in a bi-layer lithography scheme due to its high etch resistance properties where the patterns are transferred through a sub-layer using a reactive ion etching. Etch resistance of HSQ is excellent. Resist drying could be optimized effectively by replacing the rinsing liquid with a supercritical fluid [16]. Optimal doses depend upon beam energy, desired resolution and film thickness. Using instead the mixture of salt and alkali a development in an aqueous mixture of NaOH alkali and NaCl salt enhances the contrast. Contrast values as high as 3-10 and resolution better than 10 nm were achieved for electron irradiation[17-20] and 20 nm level at proton irradiation [21]. Increasing of temperature of development to 45°C also is increasing the contrast and resolution. The extremely high resolution of HSQ is obtained at cost of higher than in the CARs exposure doses. The contrast and line-wall roughness (line-wide fluctuations) is much lower than contrast in traditional chain scission PMMA due to the oligomer nature of HSQ.

The simulation of HSQ resist profile dimension and shape of edge is analogically to the one component resist PMMA only one could use solubility rate vs. exposure dose $S(D)$ given in [9], created by our experimental data as regression equation.

IV. SIMULATION RESULTS

On the Fig.10 is shown computer simulation of evolution of the developed in the positive tone resist PMMA profile of a 2D semi-cross-section of an isolated line. The exposure beam irradiated surface of developing trench in lines (points) situated on 62,5 nm and 187,5 nm from the central axis of the irradiating area. The beam is of a Gaussian distribution with dispersion 50 nm. The time interval between two developed profiles is 10 s. The resist thickness is 500 nm. Dashed line noted desired width of the line (trench) of 0,5 μm . Total development time is 2 min.

On the next Fig.11 the role of the atomic weight of the substrate on the optimal dose at EBL is demonstrated. Developed 2D profiles in the resist are shown. They are taken of central line (trench) from a great number of long-parallel-lines exposed with various doses. The width of each line of the exposed layout is 250nm and distance between lines is 500 nm. The doses of exposure are in the range of 300-500 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ as they are written bellows each developed profile. The resist is PMMA and the exposure is by electrons with energy 50 keV. On the Fig.11a are given the case of substrate composed by a film of yttrium-barium cooper-oxide $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ deposited on substrate of SrTiO_2 monocrystal. On Fig.11b is shown the case of Si substrate. The increased quantity of back scattering electrons in PMMA, generating from the heavies substrate (YBCO on STO) in a comparison with these electrons from Si substrate, that have lower atomic number and atomic mass provide higher absorbed energies from back-scattered electrons. This lead to providing higher development rates and the optimal development (where the profiles are with nearly vertical walls) is executed at lower doses. In the case of PMMA on YBCO / STO the optimal dose evaluated by this simulation is 350 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ instead of 400 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ for the case of PMMA on Si.

On Fig. 12a is shown 2D simulated resist profile for a line developed in PMMA resist after exposure with 100keV He⁺ ion beam. The beam width (image width equal to 30nm) is presented by the white band in the symbolic black masks on the top of shown structures in Fig.12a and 12b. The developed line width is 101 nm at the top of the resist layer. This width is 106 nm at the Si substrate, while it is 96nm at the narrowest part of the developed line cross-section. This extension of the developed line width is similar to the internal proximity effect in case of EBL. On Fig.12b are given results of simulation of IBL of 2D profiles of three isolated developed lines(trenches) exposed with 100 keV He⁺ ions. The exposure doses are 0.325 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, 0.25 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ and 0.4 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ respectively for line sat $x=-1\mu\text{m}$, $x=0\mu\text{m}$ and $x=1\mu\text{m}$. The beam width of 30 nm is represented by white band in symbolic black mask as well as with dashed lines in the developed in the positive resist profiles. Development time is 5 min. It can be see difference between developed resist profiles. The good developed trench is obtained at exposure ion dose of 0.325 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ situated at $x=-1\mu\text{m}$. The line in the sample center is not enough developed. The resist profile of line

exposures with dose of 0,4 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ is wider near the bottom. The simulated total thickness decrease is 7.3% at these conditions.

On Fig. 13 and Fig. 14 are shown computer simulated 3D structures, developed in resist of one line and 4 rectangles, situated at minimum-possible distance one of other. In the EBL case (Fig.13) proximity effect is seen as a increase of widths and more round shapes of rectangle segments. The distances between IBL developed segments of the similar image are shorter. This is due to lack of external proximity effect at IBL. This is demonstrated too in Fig.15 where a great number of parallel lines are simulated after developing in positive resist.

More interesting is the case of development in a nonlinear (i.e. multi-ciphered and time dependent) couple of resist and developer. In ref. [13, 14] is done computer simulation of EBL of the chemically amplified resist CAMP6 using OPD-262 developer. From the experimental dependence $S(D)$ for that resist and developer, presented on Fig. 8, one can see a slow development rate at low exposure doses and a sharp increase of the resist removal at higher doses (and various development times). In ref.[13 ,14] is shown micrographs of the developed line (trench) observed at different values of the development time. The central part of the exposed lines beginning to appear only after a development time of 15 s and the developed trench with vertical walls is seen after 30 s. Fig. 16 shows the time evolution of the simulated development profiles for a line in CAMP6 using OPD-262 developer. The developed profiles are obtained by computer simulation for the following conditions: a single line with a 500 nm width in 1.7 μm thick CAMP6 (initial resist thickness) on Si, the incident electron energy is 30 keV, the beam diameter is 500 nm. From the initial resist thickness of 1.7 μm the remaining thickness was 1.3 μm due to a resist-film thickness loss of non-exposed areas after PEB and development. Higher dissolution rates in the zones with applied higher exposure doses lead to creating a central region of the exposed structure with rapid removal of the resist (see curves 1,2 and 3 on Fig. 16). At the centre of profile one can see a fragment with nearly vertical walls and bottom, which comes very quickly to the interface resist/silicon substrate. The resist profiles calculated using our model – curves 5,6 and 7 are then extended towards the periphery of the developing structure, obeying the necessary delay time at the boundaries of the different zones. The last profiles – curves 6, and 7 are with almost vertical walls correspond qualitatively to the experimentally obtained shapes of the rest of the developed trenches.

Conclusions

In the current work a short description of the main steps of the simulation models for EBL and IBL and the peculiarities of the developed MC models are described and discussed. Using the simulation tools the effects of irradiated particles – electrons and ions, exposure dose, dense patterns and nature and characteristics of the

development process are discussed in order to extract the necessary values for high resolution patterning. From the obtained results it is seen that the developed algorithms describe adequately the processes during EBL and IBL. The created simulation tools permit to predict with good accuracy the critical dimensions and profiles of the developed pattern are presented.

The simulations of IBL structures demonstrate the potential of ion lithography to be considered as one of the main competitors for further improvement of fabrication performance of the new generations of nano-electronic devices. The simulation results are very useful during optimization of concrete EBL and IBL technological processes for complex layouts in the nano-dimensional microstructuring.

Acknowledgements

The study is supported by the Bulgarian National Fund "Scientific Investigations" through contract Bg-Ukr-01-193.

Mladenov G.M. – corresponding member of BAS, Prof. Dr. Sc. of Phys., Head of Laboratory Physical problems of electron technologies at Institute of electronics – Bulgarian Academy of Sciences;
Vutova K.J. – professor, Dr. Sc. of Phys.;
Koleva E.G. – Assoc. Professor, Ph.D.

- [1] G. Mladenov, K. Vutova. Computer simulation of exposure and development in electron and ion lithography // *Proceedings of St.Petersburg Electrotechnical University*, issue "Solid State Physics and Electronics", ed. B. Kalinikos, publisher "SPbGETU LETI", St.-Petersburg, Russia, 1, pp.133-173 (2002).
- [2] K. Vutova, G. Mladenov. Modeling of exposure and development processes in electron and ion lithography // *Modelling and Simulation in Material Science and Engineering*, 2, pp.239-254 (1994).
- [3] Y.M. Geueorguiev, G. Mladenov, D. Ivanov. Monte Carlo Simulation of Inclined Incidence of Fast Electrons to Solid // *J.Vac.Sci.Technol. B* 14, p.2462 (1996).
- [4] Y.M. Geueorguiev, G.Mladenov, D.Ivanov. Monte Carlo Simulation of Electron Beam Exposure Distribution in the Resists on Structures with High Tc Superconducting Thin Films // *Thin solid Films* 251, p.67 (1994).
- [5] G.M. Mladenov, M. raun, B. Emmoth, J.P. Biersack. Ion Beam Impact and Penetration of Polymethyl Methacrylate // *J.Appl. Physics*, 58, p.2534 (1985).
- [6] G.M. Mladenov, B. Emmoth. Polymethyl Methacrylate Sensitivity Variation versus the Electronic Stopping Power at Ion Lithography Exposure // *Appl.Phys.Letters*, 38, pp.1000-1002 (1981)
- [7] G.M.Mladenov, B.Emmoth, M.Braun. Some effects at ion modification of polymethyl methacrylate // *Vacuum*, 34, pp.551-553 (1984).
- [8] K. Vutova, G. Mladenov. Sensitivity, contrast and development process in electron and ion lithography // *Microelectronic Engineering*, 57-58, pp.349-353 (2001).
- [9] G. Mladenov, E. Koleva, K. Vutova, I. Kostic, V.S pivac. Resists for electron beam nanolithography // *Electronica and Electrotehnika*, 44 (5-6) pp.16-23 (2009) (Scientific and technical journal Published in Sofia, Bulgaria by CEEC)
- [10] K. Murata, E. Nomura, K. Nagami, T. Kato, H. Nakata. Experimental profiles of resist patterns in electron-beam lithography // *J.Vac.Sci.Technol.* 16 (6), pp.1734 -1738 (1979).
- [11] N. Tam, H. Liu, C. Spason, A. Neureuther. A statistically based model of electron-beam exposed, chemically amplified resist // *J.Vac.Sci.Technol. B* 9(19), p.3362 (1991).
- [12] N. Glezos, G.P. Patsis, I. Raptis, P. Argitis. Application of a reaction-diffusion model for negative chemically amplified resists to determine electron-beam proximity correction parameter // *J.Vac.Sci.Technol. B* 14 (6), pp.4252-4256 (1996).
- [13] K. Vutova, E. Koleva, G. Mladenov. Some peculiarities of resist-profile simulation for positive-tone chemically amplified resists in electron beam lithography // *J.Vac.Sci.Technol. B* 27(1), p.52-57 (2009).
- [14] K. Vutova, E. Koleva, G. Mladenov, I. Kostic, T. Tanaka, K. Kawabata. A simulation model for CAR CAMP6 // *Microel. Engineering* doi: 10.1016/j.mee.2008.11.010
- [15] H. Namatsu, T. Yamaguchi, N. Nagase, K. Yamazaki, K. Kurihara. Resist Materials Providing Small Line-Edge Roughness // *Microel. engineering*, 41/42, p. 333 (1998)
- [16] H. Namatsu, Supercritical resist drying for isolated nanoline formation, // *J.Vac.Sci.Technol. B* 19, 2709 (2001).
- [17] J.K.W. Yang and K.K. Berggren. Using high-contrast salty development of hydrogen silsesquioxane for sub-10-nm half-pitch lithography // *J. Vac. Sci. Technol. B* 25 p.1071-1023, (2007)
- [18] L. Millard, G. Cunde, S. Tedeso, B. Dal'zotto, J. Voucher. HSQ hybrid lithography for 20 nm CMOS device development // *Microel.Engineering*, 62-62, pp.755-761 (2002)
- [19] F.C.M.J.M. van Delft, J.P. Weterings, A.K. van Langen-Suurling, H.Rumijn. HSQ novolac bilayer resist for high aspect ratio nanoscale EBL // *Journ. Vac.Sci.Technol.B*, 18 (6), pp.3419-3423 (2000)
- [20] A.T. Jamieson, C.G. Willson, Y. Hsu, A.D. Brodie. HSQ bilayer resist process for low voltage EBL // *Proc.SPIE* 4690, pp.1171-1179 (2002).
- [21] J.A. VAN Kan, A.A. Bettioli, F. Watt. Hydrogen silsesquioxane a next generation resist for proton beam writing at the 20 nm level // *Nuclear Instruments and Methods in Phys.Res. B* 260, pp.396-399 (2007).

УДК 621.315.592, 548.4

ISSN 1729-4428

Ю.Г. Гришин¹, В.І. Кочкін¹, П.Г. Литовченко¹, В.Я. Опилат², В.П. Тартачник¹

До питання про природу струмових нестабільностей у світлодіодах GaP

¹Науковий центр Інститут ядерних досліджень АН України;²НПУ імені М.П. Драгоманова, інститут ядерних досліджень НАН України, пр. Науки 47, м. Київ, 03028, Україна, -mail: opylat@ua.fm

Досліджувалась природа виникнення нестабільностей S- і N-типу на ВАХ вихідних та опромінених фосфідо-галієвих світлодіодів. Причиною виникнення ділянок від'ємного диференційного опору вважається термоемісія носіїв з мілких енергетичних рівнів, обумовлена локальним розігріванням області р-п-переходу. Нестабільності N-типу пояснюються процесом тунелювання вільних носіїв струму на рівні квантових ям.

Ключові слова: фосфід галію, світлодіод, деградація, опромінення, дефект, ВАХ, інжекція, тунелювання.

Стаття поступила до редакції 07.04.2008; прийнята до друку 15.06.2009.

Вступ

Протікання струму через неоднорідний зразок супроводжується перехідними явищами обумовленими обміном носіями заряду між зоною провідності (валентною зоною) та рівнями дефектів. Великомасштабні скупчення атомів домішки деформують краї відповідних зон і створюють умови для виникнення потенціальних ям та нагромадження в них електронної "рідини". Наявність такого флуктуаційного потенціалу забезпечує можливість прямих та зворотніх переходів між глибокими заповненими ямами та вищими – проміжними[1]. Наслідком існування просторово розділених скупчень дефектів у кристалі може бути зниження швидкості передачі інформації. Сигнал спотворюється різноманітними ефектами, на фоні яких додатково можуть виникати нестабільності, пов'язані зі зміною механізму струмоперенесення. Неадекватність поведінки зразка проявляється у формуванні областей від'ємного диференціального опору як S-, так і N-типу що, водночас, може мати і позитивні наслідки - режим ВДО з успіхом використовується в швидкодіючих пристроях (генератор Ганна, тунельний діод та ін.) [2,3].

У світлодіодних структурах на основі GaP виявлені і досліджувались обидва види нестабільностей на ВАХ - контрольовані струмом (S-типу) та контрольовані напругою (N-типу)[4-6]. Проте результати, приведені в цитованих роботах, не містять однозначних висновків про механізми виникнення ВДО.

Проведені нами дослідження спрямовані на

виявлення факторів, котрі відіграють визначальну роль у розвитку ділянки ВДО обох видів і виявлення природи явищ, відповідальних за виникнення електричних нестабільностей.

І. Експеримент

Об'єктами досліджень слугували червоні світлодіоди, леговані Те до концентрації $n = 8 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ (п-область), та Zn і О одночасно - до рівня $p = 3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ (р-область); р-п-переходи вирощувались способом подвійної рідинної епітаксії; товщина п-області становила $d_n = 50-60 \text{ мкм}$; р-області - 20-30 мкм. Підкладкою служила пластина, вирізана у напрямі [111] із кристала, одержаного методом Чохральського. Асиметрія у рівнях легування р- та п- областей зумовлена необхідністю зниження ймовірності безвипромінювальної Оже-рекомбінації у генеруючій частині р-п-структури. Зелені світлодіоди легувалися ізоелектронною домішкою N; концентрація електронів у п-області становила $n = 10^{17} \text{ см}^{-3}$; дірок у р-області $5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$.

Контрольоване введення дефектів структури забезпечувалося опроміненням швидкими нейтронами реактора ($E = 2 \text{ МеВ}$), $\Phi = (5 \cdot 10^{14} - 10^{16}) \text{ см}^{-2}$ при температурі, не вищій кімнатної. Вимірювання вольт-амперних характеристик (ВАХ) виконувалося на керованій комп'ютером швидкодіючій схемі у режимах генератора струму та генератора напруги в інтервалі температур від кімнатної до азотної; С-V-

характеристики знімались при двох фіксованих температурах-77 та 300 К.

II. Результати та обговорення

Вольт-амперні характеристики (ВАХ) досліджуваних діодів в області малих струмів та напруг $I < 10^{-6} A$, $U < 1B$ описувались класичним виразом Шоклі [7]

$$I = I_s (e^{\frac{eU}{nkT}} - 1); I_s = \frac{gD_p p_n}{L_p} + \frac{gD_n n_p}{L_n}; n=1+2.$$

При переважанні дифузійного струму $n = 1$; $n = 2$ – коли превалює рекомбінаційна компонента. Зростання I та U понад приведені величини змінювало експоненційну гілку ВАХ на степеневу $I \sim U^m$; $m > 1$.

Описані закономірності стосуються температур, які не надто відрізняються від кімнатної; але вже при охолодженні зразка до $\sim 170 K$ на ВАХ, знятих у режимі генератора струму, виникає S-подібна ділянка ВДО, яка розширюється вміру подальшого зниження

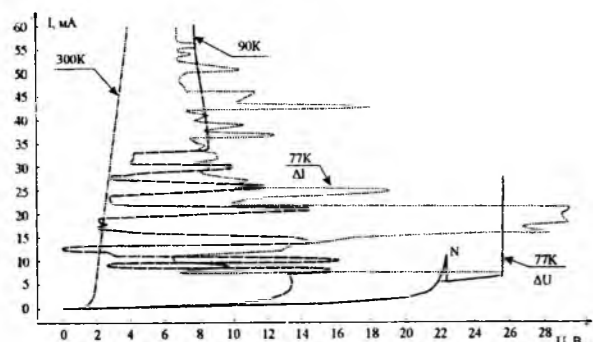


Рис. 1. ВАХ зеленого GaP:N світлодіода, легованого азотом, зняті при різних температурах (крива, що містить N-подібну ділянку, знята у режимі генератора напруги з кроком $\Delta U = 0,1B$, всі інші зняті в режимі генератора струму з кроком $\Delta I = 1mA$): 77 K, 90 K, 300 K.

температури (рис. 1). Проведення низькотемпературних досліджень у режимі генератора напруги дозволяє виявити на ВАХ N-подібну ділянку. При цьому замість S-ділянки спостерігається характерне для цього режиму різке зростання струму.

Зменшення ступеня дискретності величини струму (приросту ΔI при переході до вимірювання наступної точки ВАХ) перетворює плавну ділянку нестабільності S-типу в область суцільних осциляцій, які лише при достатньо великих струмах переходять у вертикальну гілку ВАХ, де величина струму через діод практично обмежується лише незначним внутрішнім опором генератора (рис. 1).

Як видно, виявлений ефект – явно нетиповий. Його відтворюваність від зразка до зразка, а також у часі – не викликає сумнівів у експериментальній достовірності, подібні йому аналоги в літературі – не описані, актуальність досліджень, пов'язана зі стабільністю роботи приладу – безперечна, тому

розгляд такої нетривіальної поведінки діода повинен бути проведений з урахуванням всіх можливих механізмів формування осциляційного процесу.

Першим із них може бути польовий механізм міждолинного перенесення електронів і формування у зразку домена високого поля.

Така можливість забезпечується структурою зони провідності непрямозонного GaP: абсолютний мінімум E_C розташований на краю зони Бріллюена в т. X_1 ; у центрі зони Бріллюена, в т. Γ_1 локалізований мінімум з більшою енергією. Відстань між ними складає 0,538 eV [8].

Кривизна мінімуму X_1 менша кривизни мінімуму Γ_1 тому ефективна маса носіїв у першому мінімумі більша, ніж у другому. При наявності значного поля у зразку "розігріті" електрони, полишаючи нижню долину, переходять у верхню, де вони стають "легкими", що і створює умови для формування домена сильного поля. На відміну від арсеніду галію, він буде "швидким", оскільки носії у Γ -мінімумі легші і слід очікувати зростання їхньої рухливості; завдяки цьому область ВДО може набувати S-подібного вигляду.

Значення максимального поля у p-n-переході при прямому зміщенні можна оцінити, екстраполювавши залежність бар'єрної ємності в область прямих зміщень [9].

Якщо в центрі переходу одиничної площі

$$E(V, 0) = \frac{1}{\epsilon \epsilon_0} \int_0^{V+V_k} C(V) dV, \quad (1)$$

де $V_k = 2,24 eV$ для GaP при 300°K, то оскільки

$$C(V) = \frac{K}{\sqrt{V+V_k}}, \quad (2)$$

K і n -константи; одержуємо

$$E(V, 0) = \frac{Kn(V+V_k)^{\frac{n-1}{n}}}{\epsilon \epsilon_0 (n-1)} = \frac{n(V+V_k)}{\epsilon \epsilon_0 (n-1)} C(V),$$

що для епітаксійної структури з різким розподілом домішок $n = 2$ дає

$$E(V, 0) = \frac{2(V+V_k)}{\epsilon \epsilon_0} C(V)$$

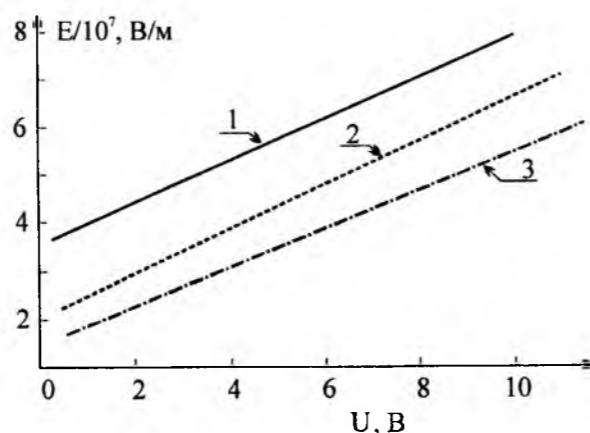


Рис. 2. Залежність величини максимальної напруженості електричного поля у p-n-переході, для вихідного зразка GaP (1) та опроміненого електронами з $E = 1 MeV$ $\Phi_1 = 2 \cdot 10^{16} e/cm^2$ (2), $\Phi_2 = 2 \cdot 10^{17} e/cm^2$ (3).

На рис. 2 приведені залежності величини максимального поля у p-n-переході, для вихідного зразка GaP та опроміненого електронами з $E = 1 MeV$ ($\Phi_1 = 2 \cdot 10^{16} e/cm^2$, $\Phi_2 = 2 \cdot 10^{17} e/cm^2$). Видно, що при $V > V_k$ напруженість поля в центрі переходу сягає $(5 \div 8) \cdot 10^7 V/m$ перевищуючи критичне значення $E_{кр} = 3,8 \cdot 10^7 V/m$, при якому спостерігаються інтенсивні переходи електронів у верхню долину в GaAs [10].

Якщо порівняти відстані між двома долинами а арсеніду галію ($\Delta E_{GaAs} = 0,36 eV$) та GaP ($\Delta E_{GaP} = 0,538 eV$), то цілком реально сподіватися, що у фосфіді галію в межах тонкого збідненого шару ($\hbar \approx \frac{\epsilon \epsilon_0 S}{C} \approx 4 \div 5 \mu k$) також може реалізуватися

механізм генерації коливань, аналогічний міждолинному перенесенню електронів у GaAs.

Другою причиною, завдяки якій можуть виникати коливання в області нестабільності ВАХ, може бути тепловий ефект. Справді, проходження струму критичної величини через діод приводить до виділення кількості тепла, достатньої для іонізації неглибоких донорних рівнів. Позитивний зв'язок за концентрацією носіїв викликає зменшення напруги на збідненому шарі діода, що також зменшує величину розсіяваної потужності, температура зразка падає, електрони знову захвачуються донорними рівнями і т.д.

У випадку реалізації першого механізму частота коливань у досліджуваних зразках GaP, враховуючи їхню більшу швидкість поширення та малу товщину активної області, повинна бути вищою, ніж у GaAs. Проте осцилографічний контроль зміни напруги на діоді, коли зразок перебував у зоні нестабільності S-ділянки показав, що частота генерації знаходиться в межах кілогерцового діапазону (рис. 3). Звичайно,

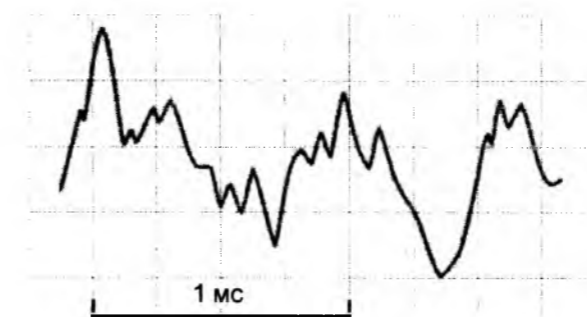


Рис. 3. Осцилографічна крива, що відображає коливання струму у діоді в області ВДО ($\nu \approx 10^3 c$).

наявність низькочастотних коливань не виключає можливості їхнього існування також у ЗВЧ-області; проте для виявлення останніх потрібні спеціальні дослідження.

Другим аргументом, який змушує віддати перевагу тепловому механізму перед польовим є факт, що як S-ділянка ВДО, так і область осциляцій на ній виникають лише при низьких температурах.

Але, як видно з рис. 4, охолодження зразка, спричиняє падіння ємності p-n структури, що тягне за собою, відповідно до виразу (3), зниження

електричного поля в області переходу, і приводить до зменшення імовірності польового механізму порівняно з тепловим.

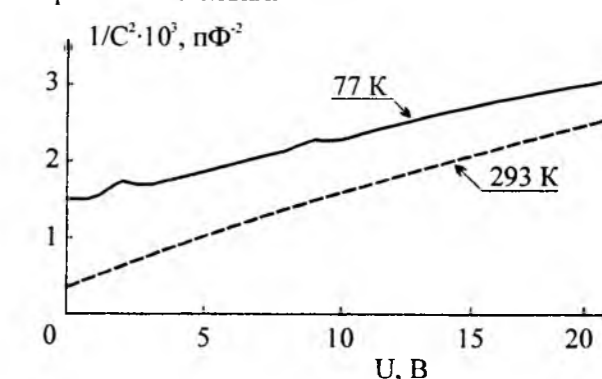


Рис. 4. Залежність $1/C^2$ від прикладеної до світлодіода GaP напруги.

Тому, підсумовуючи, доводиться схилитися до висновку, що теплове походження виявлених осциляцій імовірніше, ніж польове.

Другий вид електричних нестабільностей у діодах GaP – це ділянки ВДО N-типу, присутні на прямих, і на зворотніх гілках ВАХ. Така область є основною на ВАХ, тунельного діода; її існування забезпечується підбар'єрним тунельним просочуванням носіїв. Густина тунельного струму визначається згідно [11] виразом

$$I_t = \frac{\sqrt{2m^*} q^3 E V \exp(-\frac{4\sqrt{2m^*} E_g^3}{3qE\hbar})}{4\pi^2 \hbar^2 E_g^{\frac{1}{2}}} \quad (4)$$

де E – напруженість поля в переході; E_g – ширина забороненої зони; V – прикладена напруга; m^* – ефективна маса носія. Величина I_t експоненційно зростає при збільшенні поля і, як видно з приведеного співвідношення, не залежить від температури (якщо не враховувати слабку температурну залежність ширини забороненої зони напівпровідника).

Виявлення ділянок ВАХ, де переважають тунельні струми, найпростіше здійснюється на фоні малих зворотніх струмів.

У роботі [12] показано, що оскільки тунельна прозорість бар'єру експоненційна мала, вона повинна різко залежати від флуктуації його параметрів. Коли на окремих ділянках p-n-переходу різниця $N_d - N_a$ перевищує $N_0 = \tilde{N}_d - \tilde{N}_a$ – різницю середніх концентрацій донорів та акцепторів, бар'єр у цих областях звужується і виникають його "проколи" [12,13]. Інтервал зміщень, у якому флуктуаційні ефекти проявляються найвиразніше

$$V_{cp} \gg V \gg E_g, \quad (5)$$

де V_{cp} – характерне зміщення

$$V_{cp} = 4 \frac{N_{cp,d} + N_{cp,a}}{N_d - N_a} \sqrt{E_g E_B}, \quad (6)$$

$E_B = \frac{me^4}{2\hbar^2}$ – енергія Ридберга

Для GaP $V_{cp} = 4,46 eV$ – (червоні діоди) та $V_{cp} = 3,31 eV$ – (зелені діоди).

Згідно з моделлю [12] в залежності від величини прикладеної напруги V , показник експоненти густини тунельного струму-якісно різний: якщо $V > V_{cr}$, нахил експоненти залежить від напруги то при зміннях, менших V_{cr} він перестає залежати від неї.

На рис. 5 подані залежності $\ln I$ від зворотної

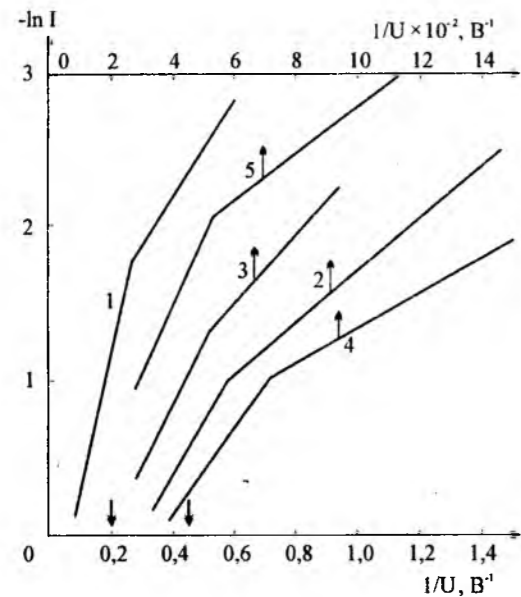


Рис. 5. Залежність логарифма зворотнього струму через р-п-перехід від оберненої величини зовнішньої напруги для зразка 1) опроміненого нейтронами $\Phi = 5 \cdot 10^{14} \text{ н/см}^2$; 2) опроміненого і відпаленого при $T_a = 290^\circ\text{C}$; 3) "- $T_a = 320^\circ\text{C}$; 4) "- $T_a = 350^\circ\text{C}$; 5) "- $T_a = 390^\circ\text{C}$.

напруги $1/V$ для зеленого діода, опроміненого нейтронами ($\Phi = 5 \cdot 10^{14} \text{ н/см}^2$) та відпаленого при різних температурах. Стрілками на осі абсцис показана область напруг, яка відповідає виконанню критерію (5,6). Видно, що на всіх кривих існує точка переходу від крутішої залежності $\ln I(1/V)$ до пологішої, яка при малих величинах струмів та напруг повинна переходити в горизонтальну. Точка зламу попадає в інтервал (5) лише для опроміненого зразка (крива 1); її положення при подальшому відпалі визначається концентрацією радіаційних дефектів у зразку. Область протікання тунельних струмів, де виникнення проколів не впливає на ВАХ, обмежується набагато ширшим інтервалом напруг. З метою виразнішого виявлення їхнього внеску досліджувався зразок, доза опромінення якого перевищувала дозу, одержану попереднім діодом, на порядок ($\Phi = 5 \cdot 10^{15} \text{ н/см}^2$). З рис. 6 можна перекопати що в межах 16-20 В зворотніх напруг та 106К-296 К нахил кривих $I(V)$ практично-незмінний, що свідчить про переважання тунельного вкладу у величину зворотнього струму. На рис. 7 подана залежність $\ln I(1/V)$ для кривої (6), знятої при температурі 127К, яка додатково засвідчує існування тунельної складової на виділеній ділянці зворотньої ВАХ. На фоні монотонного зростання тунельного струму при збільшенні напруженості електричного поля в р-п-переході виникають також N-подібні ділянки ділянки ВДО на прямій і на зворотній гілках ВАХ (рис. 8). Такі осциляції можуть бути доволі

складної форми, причому опромінення зразка, чи обробка ультразвуком ($v = 1 \text{ МГц}$, $P = 10^{-4} \text{ Вт/см}^2$)

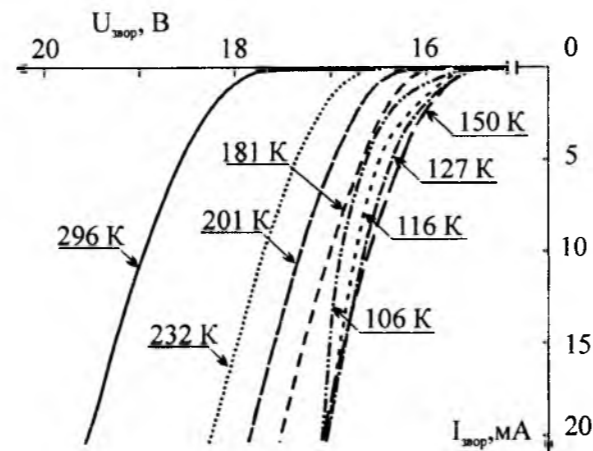


Рис. 6. Температурні залежності зворотніх гілок ВАХ червоного світлодіода GaP.

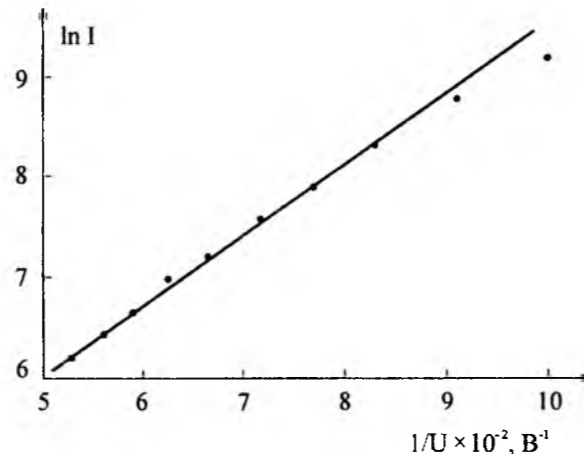


Рис. 7. Залежність $\ln I(1/V)$ для кривої, знятої при температурі 127 К.

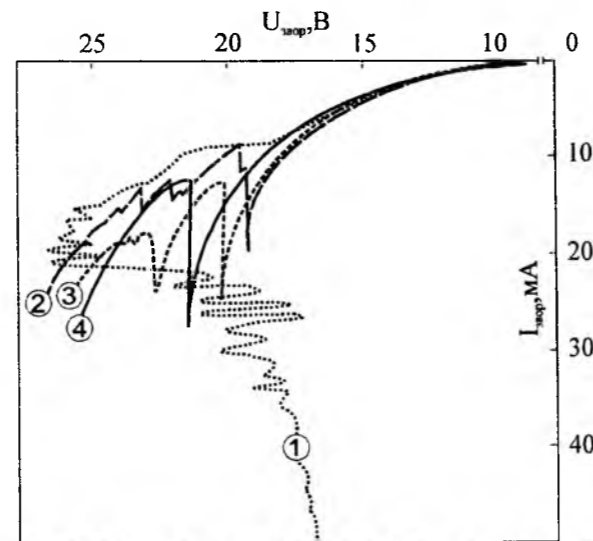


Рис. 8. Зворотні гілки ВАХ GaP:ZnO світлодіода: 1) вихідний, $T = 77 \text{ К}$, $\Delta I = 1 \text{ мА}$; 2) $T = 77 \text{ К}$, $\Delta U = 0,1 \text{ В}$; 3) відпалений, $T_{anneal} = 80^\circ\text{C}$, $T = 77 \text{ К}$, $\Delta U = 0,1 \text{ В}$; 4) відпалений, $T_{anneal} = 110^\circ\text{C}$, $T = 77 \text{ К}$, $\Delta U = 0,1 \text{ В}$; 5) $T = 300 \text{ К}$.

приводить до зростання їхньої амплітуди та

ускладнення структури.

Цьому типу коливань властиве зростання струму при збільшенні прикладеної до зразка напруги. Імовірно причиною їхнього виникнення може бути також тунельний ефект, але зважаючи на вузький інтервал напруг, в якому спостерігається аномалія, слід говорити про тунелювання із зони вільних носіїв на дефект у вигляді квантової ями, утвореної близько розташованими рівнями. Такий механізм починає впливати на провідність діода тоді, коли зовнішнє зміщення зрівнює квазірівень зони вільних носіїв із рівнями у квантовій ямі. Число осциляційних піків визначається кількістю енергетично розділених груп рівнів дефектів у ямі. Зміна вигляду N- подібних осциляцій після радіаційної, чи акустичної обробки свідчить про радіаційно-стимульовану перебудову структури відповідних дефектів.

Висновки

Встановлено, що область нестабільності S-ділянки ВДО при 77 К має дискретну структуру і складається з окремих осциляцій, частота повторень яких належить до кілогерцового діапазону. Стосовно

механізму генерування таких коливань висловлюється думка, що найімовірнішою причиною може бути тепловий ефект: спустошення існуючих у зразку пасток носіїв струму при його нагріванні струмом та наступний їхній захват-при охолодженні діода. Показано, що значний внесок у зворотній струм діодів GaP створює тунельна складова, важлива роль у формуванні якої належить "проколам"- флуктуаційним звуженням ширини бар'єру. Основною причиною виникнення ВДО N-типу очевидно є тунелювання вільних носіїв струму на рівні квантових ям. Зростання амплітуди осциляцій на N-ділянках при U3-обробці та опроміненні нейтронами обумовлено перебудовою складних дефектів, які формують квантові ями.

Дубоай В.К. – кандидат фіз.-мат. наук, старший науковий співробітник;
Кочкін В.І. – провідний інженер;
Опилат В.Я. – кандидат фіз.-мат. наук, доцент;
Петренко І.В. – провідний інженер;
Тартачник В.П. – доктор фіз.-мат. наук, професор;
Гришин Ю.Г. – аспірант.

- [1] П.Г. Литовченко, В.Г. Макаренко, В.Я. Опилат, В.П. Тартачник, И.И. Тычина. Релаксация проводимости облученного фосфида галлия // УФЖ, 33(3), сс. 387-390 (1988).
- [2] В.Л. Бонч-Бруевич, С.Г. Калашников. Физика полупроводников. М, Наука. 685 с. (1990).
- [3] К.Зеегер. Физика полупроводников. Мир, М. 615 с. (1977).
- [4] R.V. Bhardava. Negative resistance in GaP electroluminescent diodes // Appl. Phys. Lett., 14, pp. 193-197 (1969).
- [5] K.Maeda. Double injection in GaP electroluminescent diodes // Jap. Appl. Phys., 9(1), pp. 71-75 (1970).
- [6] В.С. Манжара, В.П. Тартачник. До природи від'ємного диференціального опору фосфід-галієвих діодів // УФЖ., 46(2) с.196-199 (2002).
- [7] W. Shockley. The Theory of p-n-junction in Semiconductors and p-n junction Transistors // Bell. Syst. Techn. J., 28, pp. 435(1949).
- [8] D. Van Nostrand. Electrons and Holes in Semiconductors. Princeton. N.J., 378 p. (1950).
- [9] А. Берг, П. Дин. Светодиоды. Мир, М., 686 с. (1979).
- [10] Л.С. Берман. Определение электрического поля в р-п-переходе из емкостных измерений // ФТП, 3(4), сс. 609-611 (1970).
- [11] К.С. Ржевкин. Физические принципы действия полупроводниковых приборов. Изд. МГУ, М. 256 с. (1986).
- [12] С. Зи. Физика полупроводниковых приборов. Мир, М. 455 с. (1984).
- [13] М.Э. Райх., И.М. Рузин. Флуктуационный механизм избыточных туннельных токов в обратно смещенных р-п-переходах // ФТП, 19(7), сс.1217-1224 (1985).
- [14] В.Н. Гусятников, М.Э. Райх. Влияние флуктуаций концентрации на высоту и туннельную прозрачность барьера // ФТП, 18(6), сс. 1077-1084 (1984).

УДК 621.039.573

ISSN 1729-4428

І.В. Мазепа¹, С.Б. Смірнов², О.В. Андреєва², В.М. Подтинних²

Адаптація ядерного реактора ІР-100 для визначення вмісту важких металів в мікрооб'єктах

¹Прикарпатський національний університет ім. В. Стефаніка,
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76000, Україна

²Севастопольський національний університет ядерної енергії та промисловості,
вул. Курчатова, 7, Севастополь, 99015, Україна

Проведено аналіз можливостей ядерного реактору ІР-100 для визначення мікрокількостей важких металів у стандартних розчинах і воді. На основі дослідження характеристик експериментальних каналів ІР-100, хімічної чистоти матеріалів матриці і контейнерів, часу опромінення і експозиції радіонуклідів, маси досліджуваних зразків, чутливості та відтворюваності результатів адаптовано ІР-100 для радіохімічного визначення металів в пробах.

Ключові слова: ядерний реактор, нейтронно-активаційний аналіз, важкі метали.

Стаття поступила до редакції 12.02.2009; прийнята до друку 15.06.2009.

Вступ

Класичні методи дослідження металів в об'єктах живої та неживої природи, зокрема, колориметричні, спектральні, хроматографічні, використовуються для аналізу вмісту металів у зразках, коли їх концентрація не нижче 10^{-6} %. У зв'язку з розвитком нанотехнологій і необхідністю досліджувати біологічні мікрооб'єкти (клітини, субклітинні фракції) виникла необхідність використовувати прилади, що дозволяють вимірювати нано- чи пікограмові величини. В останні десятиріччя для вирішення цієї проблеми в аналітичну практику зроблена спроба ввести високочутливі фізичні методи: атомної емісійної спектроскопії, інструментального нейтронно-активаційного аналізу, лазерної мас-спектрометрії, EXAFS-спектрометрії та мікросканування пучком синхротронового випромінювання, в основі яких лежить фокусування сильного лазерного променя з довжиною хвилі 1,064 мкм і $g=10^{10}$ Вт/см² (де g – густина теплового потоку) на поверхню досліджуваного зразка, що знаходиться у вакуумній камері мас-спектрометра з тиском $p=10^{-7}$ Па. Під дією такого опромінення відбувається утворення лазерної плазми, йонний склад якої ідентичний елементному складу досліджуваного зразка. Даний клас приладів дозволяє визначати метали в кількостях 10^{-7} - 10^{-9} г.

Нейтронно-активаційний аналіз (НАА) є одним з найбільш чутливих і специфічних методів, за

допомогою якого можна визначити кількості широкого інтервалу елементів у діапазоні мас нанограмових величин [1-4]. Висока чутливість методів вимірювання радіоактивності, задовільна специфічність характеристик радіоактивних ізотопів (період напіврозпаду та енергія випромінювання) та потужні ядерні реактори, що генерують інтенсивні потоки нейтронів роблять нейтронно-активаційний аналіз актуальним і перспективним.

I. Експериментальна частина

Радіоактиваційний аналіз – це метод якісного та кількісного елементного аналізу речовин, який базується на активації атомних ядер з наступним дослідженням утворених радіоактивних ізотопів (радіонуклідів). Речовину опромінюють ядерними частинками (тепловими чи швидкими нейтронами, протонами, дейтронами, альфа-частинками тощо) чи гамма-променями. Після опромінення визначають вид, тобто, порядковий номер та масове число утворених радіонуклідів за їх періодами піврозпаду та енергіями випромінювання E , які є найбільш характеристичними параметрами. Оскільки ядерні реакції, що приводять до утворення тих чи інших радіонуклідів, відомі, можна встановити, які атоми були вихідними.

Кількісний активаційний аналіз базується на тому, що активність утвореного радіонукліда пропорційна числу ядер вихідного ізотопу, який бере участь в ядерній реакції. При абсолютному аналізі вимірюють активність радіонукліда і вираховують вихідний вміст досліджуваного елемента за формулою:

$$m = N \cdot M / N_A \cdot E \cdot \Phi \cdot \sigma \cdot \theta \exp(-\lambda \cdot t_2) [1 - \exp(-\lambda \cdot t_1)] \quad (1)$$

де m - маса досліджуваного елемента, г;

N - швидкість підрахунку, імпл/с;

M - атомна маса досліджуваного елемента;

E - ефективність реєстрації вимірювальної апаратури (відношення числа зареєстрованих імпульсів до числа актів радіоактивного розпаду);

Φ - потік частинок або γ -квантів, що попадають на досліджувану пробу, число нейтронів $n_0 / (\text{см}^2 \cdot \text{с}) = (\text{см}^2 \cdot \text{с})^{-1}$;

σ - переріз (вірогідність) ядерної реакції, барни (10^{-24} см^2);

θ - частка досліджуваного радіонукліда в природній суміші;

λ - стала розпаду (тобто $1/T_{1/2}$ утвореного радіонукліда), с^{-1} ;

t_1 - час опромінення зразка, с;

t_2 - час витримки (час, що пройшов з моменту закінчення опромінення до початку вимірювання активності, с);

N_A – число Авогадро.

Абсолютний метод характеризується значною похибкою (відносно стандартне відхилення дорівнює 0,4-0,6), що зумовлено неконтрольованими коливаннями величини Φ , складністю визначення E , похибками табличних величин тощо. З врахуванням цих обмежень НАА проводять відносним методом, який базується на порівнянні активності досліджуваного зразка і стандартних зразків з точно відомими концентраціями металів. Опромінення та вимірювання активності досліджуваної проби і стандарту проводяться в аналогічних умовах.

Розрахунок маси речовини в зразку проводять за формулою:

$$M_n / M_{st} = A_n / A_{st} \quad (2)$$

де M_n - маса елемента в пробі;

M_{st} - маса елемента в стандарті;

A_n - активність елемента в пробі;

A_{st} - активність елемента в стандарті.

Для підвищення чутливості методу використовуються додаткові процедури. Зокрема, хімічним методом відділяють елемент чи його сполуку від інших радіонуклідів, досягаючи радіохімічної чистоти [5,6]. При неефективності такої процедури в досліджувану пробу додають певну кількість досліджуваного елемента, який служить носієм для малої кількості елемента проби.

Нейтронно-активаційний аналіз переважно використовують для дослідження тих металів, які:

1) мають достатньо великий період напіврозпаду так, щоб можна було легко вести підрахунок

імпульсів;

2) випромінюють промені або частинки, які можна підрахувати.

З урахуванням цього, нейтронно-активаційним методом можна визначити близько 70 елементів. Варто зауважити, що з цього числа необхідно виключити легкі елементи, оскільки їхнє визначення обмежено через короткий період напіврозпаду утворених ізотопів і низькою чутливістю. Найбільш ефективним і доступним джерелом активації елементів є ядерні реактори, які дають потік переважно відносно повільних нейтронів. Перевагою повільних електронів як активуючих частинок є те, що має місце одна реакція, тобто, n, γ -реакція і поперечний переріз цієї реакції є досить високим [1, 7, 8].

Метою даної роботи є виявлення можливостей використання нейтронно-активаційного аналізу на ядерному реакторі ІР-100 для визначення вмісту важких металів в об'єктах біосфери.

Для досягнення мети проаналізовано:

- ефективність нейтронного потоку для перетворення хімічного елемента у відповідний радіонуклід в центральному та вертикальному експериментальних каналах;
- радіохімічну чистоту матеріалів для виготовлення контейнерів;
- геометрію і масу досліджуваного зразка;
- час опромінення зразка та експозицію його перед вимірюванням;
- залежність активності радіонукліда від маси досліджуваного елемента.

II. Аналітична частина

1. Будова і властивості ядерного реактора ІР-100 детально описані в документах, якими укомплектований прилад, тому доцільно лише охарактеризувати деякі деталі, що мають значення для розуміння мети даної роботи. Реактор ІР-100 використовується для проведення науково-дослідних та навчальних робіт в області молекулярної та ядерної фізики, радіаційної хімії, для виробництва радіоактивних ізотопів, приладів та обладнання, опромінених в полях гамма-квантів, а також для підготовки спеціалістів по експлуатації ядерних реакторів. Реактор ІР-100 гетерогенний, на теплових нейтронах, басейнового типу з використанням в якості сповільнювача і теплоносія знесолону воду.

Конструктивно реактор виготовлений у формі бака з діаметром 1800 мм і висотою 4400 мм, на дніщі якого на спеціальній підставці розташована активна зона з графітовим відбивачем. Бак реактора розміщений в колодці, який знаходиться в масиві біологічного захисту. Активна зона має форму шестигранної призми і формується із тепловідвідних касет (фрагментів), які хвостовиками встановлені в напрямлюючу решітку. Висота активної зони 500 мм, діаметр призми 460 мм.

2. Реактор укомплектований декількома

експериментальними пристроями:

- відкатний короб розміром 800x800 мм;
 - теплова колона розміром 1200x1200 мм;
 - пневмопошта діаметром 30 мм;
 - горизонтальні експериментальні канали діаметром 100 мм (3 штуки);
 - вертикальні експериментальні канали діаметром 76мм (2 штуки) і діаметром 48 мм (6 штук);
 - центральний експериментальний канал діаметром 36 мм (1 штука);
 - гаряча камера ;
 - експериментальна установка «сигма-сигма».
3. Нейтронно-фізичні характеристики реактора

такі:

- теплова потужність 200 кВт;
 - максимальна температура твела 373 К;
 - максимальна температура на виході із активної зони 328 К.
 - максимальні значення густини потоку теплових нейтронів в центрі активної зони $5,4 \times 10^{12}$ нейтронів n_0 (см²с)⁻¹.
- Сповільнювач і теплоносій – знесолена вода. Відбивач – знесолена вода, графіт. Величини густини потоку теплових нейтронів в різних експериментальних каналах при потужності 200 кВт приведені в табл.1.

Таблиця 1

Густина потоку теплових нейтронів в різних експериментальних каналах при потужності 200 кВт

Експериментальний канал	Густина потоку теплових нейтронів, 10^{12} , число нейтронів n_0 (см ² с) ⁻¹
ГЕК-1	1,04
ГЕК-2	7,40
ГЕК-3	1,20
ЦЕК	5,40
ВЕК-1	2,24
ВЕК-2	2,22
ВЕК-3	0,68
ВЕК-4	2,22
ВЕК-5	1,98
ВЕК-6	1,94
ВЕК-7	0,60
ВЕК-8	0,44
висувний короб	0,24
теплова колонка	0,20

4. Враховуючи той факт, що потужність нейтронного потоку ІР-100 на 4 порядки вища потужності перших ядерних реакторів, що використовувалися для нейтронно-активаційного методу визначення металів, можна стверджувати, що за цим параметром даний реактор цілком придатний для визначення вмісту металів за методом НАА. Вимагає порівняльної оцінки ефективність опромінення зразків в центральному та вертикальному експериментальних каналах. Порівнюючи результати опромінення проб в обох каналах реактора встановлено, що активність радіоізотопів та відтворюваність результатів в центральному каналі вищі, ніж у вертикальному.

5. При дослідженні матеріалів для контейнерів поліетилену, кварцу, політетрафторетилену [(тефлон), фторлон-4 (фторопласт-4)] встановлено, що найбільш стабільним в потоці теплових нейтронів ІР-100 виявився тефлон, проте радіохімічна чистота вихідного матеріалу не відповідає технологічним потребам. Тим не менше на даному етапі досліджень використання такого тефлону виправдане.

6. Важливим фактором при нейтронно-активаційному дослідженні, що суттєво впливає на достовірність результатів є геометрична форма

досліджуваного зразка. У спеціалізованих лабораторіях різних країн використовуються довільні геометричні форми. Із результатів проведених нами досліджень різних біологічних матеріалів, витікає висновок, що досліджуваний зразок у вигляді порошку (золи), що знаходиться у циліндричному контейнері розміром 10x10x5 мм дає задовільні результати для визначення вмісту металів в пробі. Маса проби, що є задовільною для розрахунку вмісту елементу складає від 5 до 20 мг з вмістом досліджуваного металу декілька мікрограм.

7. Час опромінення і експозиція опроміненої проби перед вимірюванням встановлюється для кожного елементу експериментально і становить в середньому від декількох годин до декількох днів.

8. Залежність активності радіонуклідів від маси досліджуваного елемента має чітку залежність. Як приклад у табл.2 приводяться отримані нами результати для кадмію.

9. Як кожний метод дослідження, нейтронно-активаційний метод має власні переваги і недоліки. При виборі методу дослідження вмісту металів в пробах біосфери необхідно проаналізувати позитивні та обмежуючі сторони даного методу і лише після цього визначитися чи можна використати нейтронно-

активаційний аналіз для вирішення поставленої мети.

Залежність активності радіонукліду ¹¹⁵Cd від маси елемента в центральному каналі ядерного реактора ІР-100

Таблиця 2

Номер зразка	Маса елемента, мкг	Середньостатистична активність нукліда, 10^2 , барни	Абсолютне відхилення	Достовірність ідентифікації, %
1	5	2,7127	8,3765	92,9
2	5	2,5281	7,8140	92,9
3	5	2,5691	7,8826	92,9
4	10	4,5614	12,878	97,1
5	10	4,7941	13,521	97,1
6	10	4,9361	13,645	97,1
7	20	9,4836	25,294	97,1
8	20	10,100	27,064	97,0
9	20	9,3923	25,338	97,0

При опроміненні, як уже згадувалось вище, в тій чи іншій мірі майже всі елементи перетворюються в радіонукліди, проте період напіврозпаду деяких з них настільки малий, що неможливо провести вимірювання активності, особливо у випадках проведення додаткових хімічних процедур, зокрема, при виділенні досліджуваного радіонукліда з маси супутніх активованих елементів. У групу таких елементів відносяться літій, бор, оксиген, флуор, інертні гази.

За схожих обставин, важко аналізуються нейтронно-активаційним методом елементи з періодом напіврозпаду декілька хвилин: Ті, АІ, Мг, V, Nb. Деякі елементи (Be, H і Pb) після нейтронної активації перетворюються в радіонукліди з тривалим періодом напіврозпаду і низькою чутливістю, що є суттєвим обмеженням при аналізі їхнього вмісту цим методом.

10. Розглядаючи метод нейтронної активації як метод дослідження вмісту металів в пробах, необхідно врахувати також фізичні та хімічні обмеження. До фізичних обмежень відносяться ті, які супроводжують процес опромінення досліджуваної проби нейтронами. Зокрема, одночасно з нейтронами в ядерному реакторі виділяється енергія у формі тепла, у зв'язку з чим, зразок досліджуваного матеріалу і контейнер, в якому знаходиться проба, повинні витримувати таке теплове напруження. В сучасних реакторах, у зонах опромінення проб проблема теплового режиму особливих обмежень не створює, але проблеми виникають іншого характеру, зокрема, проблемними є форма проби, чистота матричної основи, пробірки чи контейнера, в якій знаходиться проба, розміщення проби в зоні активного опромінення тощо. Єдиної точки зору щодо вирішення цих проблем немає і тому, як правило, все це розв'язується дослідником експериментально.

Агрегатний стан проби найчастіше представляється у твердому вигляді, кристалічній чи аморфній формі. Для упаковки проби використовуються поліетилен, кварцові тиглі, але,

найчастіше, тефлон. Тефлонові контейнери, що виробляються спеціалізованими фірмами, цілком задовільні за стійкістю до температури активної зони реактора і є хімічно чисті та інертні до взаємодії з матеріалом контейнера. Проби в рідкій фазі перед дослідженням поміщають в кварцові ампули, які після запаювання переносять у відповідний експериментальний канал. Перед опроміненням проби випробовують на стійкість до активної зони реактора при нагріванні до 100°С протягом 24 год.

11. Суттєві обмеження при використанні нейтронно-активаційного методу створюють хімічні явища, що супроводжують опромінення проби нейтронами і гама-променями в ядерних реакторах. Основним хімічним процесом, що спостерігається під впливом гама-променів і нейтронів є руйнування матеріалу пробірок і кварцових контейнерів, в яких розміщені проби. Кварц, зокрема, після декількох сеансів опромінення в каналі реактора чорніє, а поліетилен стає крихким і темним. Процеси руйнування відбуваються і в матеріалі проби, що призводить до утворення газових продуктів, які суттєво підвищують тиск у закритих контейнерах з можливим руйнуванням всієї проби.

Комплекс проблем, що можуть негативно впливати на об'єктивність аналізу, виникає при хімічному відокремленні елементу, що визначається з матеріалу проби. Процес екстрагування елементу, що досліджується, повинен проводитися у відповідності до правил аналітичної технології. Сприятливим моментом виділення досліджуваного металу є те, що дана процедура не вимагає його кількісного виділення.

Практично досягнути «радіохімічної чистоти» радіонукліду не важко, оскільки екстракцію металу можна декілька разів повторити, будь-яке забруднення проби встановлюється шляхом вимірювання періодів напіврозпадів та енергії випромінювання.

12. При використанні нейтронного активування елементів проби певні обмеження зумовлені ядерним реактором. У першу чергу потрібно врахувати, що ядерне обмеження полягає в тому, що при

опроміненні проби не повинно бути поглинання нейтронів, оскільки такий ефект суттєво впливає на характеристики нейтронного потоку в зоні розміщення проби, в крайньому випадку такий ефект привів би до «самоекранування». В основі явища «самоекранування» має місце ситуація, при якій в пробі певної товщини нейтронний ефект в центрі різко знижується в порівнянні з периферійними частинами проби через поглинання нейтронів пробую. Якщо в стандарті таке поглинання менше чи зовсім відсутнє, то зрозуміло, що результат такого аналізу буде помилковим. Якщо таке обмеження ще можна зменшити чи усунути зовсім, шляхом експериментально підбраного хімічного складу матеріалу пробірок чи контейнерів, то наступне обмеження суттєво погіршує якість дослідження.

Мова йде про те, що одночасно з основною гама-реакцією в реакторі при бомбардуванні проби повільними нейтронами, виникає ряд додаткових реакцій. Дані реакції виникають як під впливом повільних, так і швидких нейтронів і гама-променів. Негативний вплив цих реакцій полягає в тому, що радіоізопад, який використовується в якості міри маси даного елемента, фактично може утворюватися з інших елементів.

Висновки

В процесі адаптації ядерного реактора до визначення металів в стандартних пробах та воді проведена система дослідів, в яких досліджені матеріали для створення контейнерів (кварц, тефлон, поліетилен тощо), вивчені основні за

функцією на живі організми метали, апробовані різні концентрації металів, а також експериментальні канали, час опромінення, час витримки кожного із радіоізопадів.

На основі проведених досліджень вдалося встановити, що кожному із апробованих матеріалів, які передбачались для виготовлення контейнерів, міститься достатня кількість різних хімічних домішок. Маніпулюючи часом опромінення, експозицією проби після опромінення вдалося чітко ідентифікувати досліджувані елементи. Перспективно сприятливим є встановлення прямолінійної залежності між концентрацією та активністю радіонукліда. Дослідження сухого залишку та золи водопровідної води показали перспективність використання нейтронно-активаційного аналізу для вивчення вмісту металів у воді різного господарського призначення.

У результаті проведеної роботи вдалося сформулювати проблеми, які в даний час вимагають детального технологічного дослідження. Зокрема, однією із найважливіших проблем залишається проблема хімічної чистоти матеріалів для контейнерів чи матриці.

Мазепа І.В. - доктор медичних наук, професор кафедри біохімії;
Смірнов С.Б. - кандидат технічних наук, професор кафедри енергозбереження та нетрадиційних джерел енергії;
Андреєва О.В. - науковий працівник лабораторії радіохімії і підготовки проб;
Подтинних В.М. - начальник ядерного реактора ІР-100.

I.V. Mazepa¹, S.B. Smimov², O.V. Andreyeva², V.M. Podtynnyh²

Adaptation of Nuclear Reactor IR-100 for Determination of Heavy Metals Content in Microobjects

Vasyl Stefanyk¹ Precarpathian National University,
 57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine
²Sevastopol National University of nuclear energy and industry,
 7 Kurchatov Str., Sevastopol, 99015, Ukraine

The analysis of nuclear reactor IR-100 possibilities for determination of microquantities of heavy metals in standard solutions and water was conducted. IR-100 is adapted for radiochemical determination of metals in samples as results from the investigation of characteristics of experimental tanks IR-100, chemical purity of materials of matrix and containers, time of irradiation and radionuclide's exposition, weight of studied samples, sensitivity and reproducibility of obtained results.

- [1] Р.А. Алиев, И.Э. Власова, Е.И. Гайнуллина, А.Н. Ермаков, Б.С. Ишханов, В.И. Шведун. Гамма-активационный анализ природных объектов // Тезы международной конференции "Физико-химические основы новейших технологий XXI века". Тезисы, М. сс. 81 (2005).
- [2] Р.А. Алиев, Ю.А. Сапожников, С.Н. Калмыков. Гамма-спектрометрический анализ. Методическое руководство к курсу "Основы радиохимии и радиоэкологии". Химический факультет МГУ, М. сс. 1-31 (2004).
- [3] Р.А. Алиев, Е.И. Гайнуллина, А.Н. Ермаков, Б.С. Ишханов, В.И. Шведун. Использование разрезного микротрона для инструментального гамма-активационного анализа // Журн. аналит. химии, 60 (10) сс. 1069-1074 (2005).
- [4] Р.А. Алиев. Природные радионуклиды в морских исследованиях // Океанология, 45 (5) сс. 1-13 (2005).
- [5] С.Н. Калмыков, Ю.А. Сапожников, Р.А. Алиев, А.М. Афиногенов. Экстракционно-хроматографическое выделение радионуклидов из природных проб. Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии // Материалы II Международного симпозиума. Краснодар сс. 350 (2005).
- [6] Ю.А. Сапожников, Р.А. Алиев, С.Н. Калмыков, А.П. Лисицын. Радионуклиды в исследовании Белого моря // Актуальные проблемы океанологии. Наука, М. сс. 608-618 (2003).
- [7] М.Е. Силаев. Методологические особенности использования импульсных самогасящихся реакторов для проведения нейтронно-активационного анализа благородных металлов и делящихся изотопов. Автореф. дисс....к.т.н. 32 с. (2006).
- [8] O.A. Blinova, R.A. Aliev, Yu.A. Sapozhnikov. New Simplified Technique for Determination of Lead-210 in Environmental Samples Using 212Bi as Tracer of Chemical Yield. In: Recent Advances in Multidisciplinary Applied Physics // Proceedings of the First International Conference 2003. Mendez Vilas A. (Ed.) Elsevier. APHYS Badajoz, Spain, pp. 849-852 (2005).

Матвєєва Людмила Олександрівна

МАТВЄЄВІЙ Людмилі Олександрівні

*доктору фізико-математичних наук, професору,
головному науковому співробітнику відділу «Напівпровідникових
гетероструктур» Інституту фізики напівпровідників
ім. В.Є. Лашкарьова НАН України, постійному члену оргкомітетів
Міжнародних конференцій з фізики і технології тонких плівок та
наносистем*



70

Вельмишановна Людмила Олександрівна!

*Щиросеречно вітаємо Вас, організатора науки, педагога,
із життєвим Ювілеєм! У суспільстві Ви відомі як професіонал, людина компетентна,
вольова і доброзичлива, яка користується авторитетом і повагою. Нехай Ваша плідна
праця, завдяки якій багато речей знаходять в житті свій сенс та константи, буде щедрою
на життєдайні плоди, повагу та любов. Нехай тепло та затишок родинної оселі надійно
захищає Вас від життєвих негараздів,
а в майбутньому на Вас чекає ще багато наповнених корисними справами і земними
радощами років. Щож многих Вам літ, вельмишановна Людмила Олександрівна, і хай
Ваша професійна майстерність та життєвий досвід слугують і надалі на почесній і
відповідальній ниві.*

Бажаємо Вам подальших добрих вчинків задля Вашої великої справи!

Редакційна колегія.

**12 вересня 2009 року прекрасна ювілейна дата у житті Людмили
Олександрівни!**

Все своє творче життя Людмила Олександрівна пов'язала із Інститутом фізики напівпровідників. Після закінчення фізичного факультету Київського національного університету ім. Т.Г. Шевченка вона пройшла тут шлях від інженера до головного наукового співробітника Інституту. Без відриву від виробництва навчалась в аспірантурі, захистила кандидатську та докторську дисертації. Л.О. Матвєєва – висококваліфікований і талановитий фізик-експериментатор, що плідно працює над актуальними науковими проблемами у галузі фізики поверхні напівпровідників, фізики тонких плівок та межі поділу напівпровідникових гетеросистем. Вона отримала цілий ряд нових важливих результатів, зокрема при вивченні деформацій і деформаційних ефектів у напівпровідникових гетероструктурах, оптичних і фотоелектричних властивостей тонких плівок і гетеросистем.

Людмила Олександрівна є автором більш як 200 наукових праць та авторських свідоцтв. Роботи доповідалися на представницьких вітчизняних та міжнародних наукових конференціях, друкувалися у найбільш рейтингових фахових виданнях. Результати наукових розробок Л.О.Матвєєвої впроваджувалися у виробництво із значним економічним ефектом.

Людмилі Олександрівні притаманна висока ініціативність та наполегливість у вирішенні наукових і прикладних задач, працелюбність, доброзичливість. Вона багато і успішно співпрацює з колегами із інших відділів, наукових закладів України та зарубіжжя у проведенні спільних дослідних робіт. Багаторазово керувала виконанням державних і госпдоговірних проектів. Активно включалася і у науково-організаційну та громадську роботу, щедро ділиться знаннями та досвідом із молодими науковцями. Людмила Олександрівна – незмінний заступник керівника відділу. Тривалий час була проформом відділу, членом профкому Інституту.

Ювілярка користується загальною пошаною серед співробітників Інституту. Завжди енергійна, оптимістична, готова допомогти і підтримати – вона є чудовим зразком для колег як Вчений і як Людина.

*Нехай Вам завжди усміхається доля,
Несуть тільки радість з собою роки.
Хай щастя й здоров'я не зрадять ніколи,
Хай збудуться мрії, бажання й думки.*

Друзі, колеги.

Зінченко Віктор Федосійович

Зінченку Віктору Федосійовичу

*лауреату Державної премії України в галузі науки і техніки,
доктору хімічних наук, завідувачу відділу хімії функціональних
неорганічних матеріалів Фізико-хімічного інституту
ім. О.В. Богатського НАН України, члену редакційної колегії
всеукраїнського наукового журналу „Фізика і хімія твердого тіла” та
орґкомітету Міжнародних конференцій з фізики та технології
тонких плівок та наносистем*



60

Вельмишановний Віктор Федосійович!

Щиро зичимо Вам всіляких гараздів, доброї життєвої енергії, міцного здоров'я, щирості колег та розуміння одиодумців. Шворчої снаги Вам у здійсненні щоденних робочих справ і найзаповітніших мрій!

Нехай задумане стане реальністю, а висіяні Вами зерна розумного, доброго, вічного нехай і надалі родять на нашій науковій ниві щедрим урожаєм для блага нашої України!

Редакційна колегія.

Народився 14 жовтня 1949 року у с. Паланка, Молдова.

Після закінчення хімічного факультету (1971 р.) і аспірантури (1975 р.) Київського державного (нині – національного) університету імені Тараса Шевченка працював у цьому університеті. З 1975 р. до 1984 р. працював старшим викладачем, а потім доцентом кафедри загальної хімії Київського автомобільно – дорожнього інституту (нині – транспортного університету). З 1985 р. і до тепер працює у Фізико-хімічному інституті ім. О.В. Богатського НАН України на посадах старшого наукового співробітника, завідувача лабораторії, провідного наукового співробітника, з 2005 р. – завідувача хімії функціональних неорганічних матеріалів. Певний період часу – з 1994 р. до 2000 р. працював доцентом кафедри фізики і хімії Одеського гідрометеорологічного інституту (нині – державний екологічний університет). В.Ф. Зінченко відомий хімік, праці якого визнані в Україні та поза її межами. Він є автором більше 250 наукових робіт, серед яких наукові статті, авторські свідоцтва та патенти на винаходи, навчальні посібники. В 2002 р. присуджено звання „Винахідник року НАН України”. Лауреат Державної премії України в галузі науки і техніки за 2008 р.

Основні наукові результати отримані В.Ф. Зінченко у галузі неорганічної і фізичної хімії халькогенідів та фторидів металів, сполук рідкісноземельних металів, оптичних матеріалів. Встановив загальні закономірності впливу процесів стабілізації валентного стану атомів у складних халькогенідах, фторидах та оксидах деяких s-, p-, та f-металів на їх іонно-електронну провідність та оптичні властивості, брав участь у створенні та впровадженні плівкоутворюючих матеріалів для інфрачервоної оптики. Останнім часом розробляє методи одержання нанодисперсних й біосумісних матеріалів на основі апатитів шляхом синтезу у сольових розтопах. Висунув концепцію кислотності – основності твердих йонних сполук.

Основні результати наукової діяльності В.Ф. Зінченка опубліковані в провідних фахових виданнях, серед яких „Журнал неорганической химии”, „Неорганические материалы”, „Журнал физической химии”, „Журнал аналитической химии”, „Журнал прикладной химии”, „Расплавы”, „Оптический журнал”, „Journal of Alloys and Compounds”, „Moldavian Journal of Physical Sciences”, „Journal of SPIE”, „Functional Materials”, „Український хімічний журнал”, „Фізика і хімія твердого тіла”, „Доповіді НАН України”, „Наука та інновації” та інших наукових виданнях.

Керівник Одеського регіонального відділення Українського матеріалознавчого товариства. Член Міжнародного товариства оптичної техніки. Є членом (заступник голови) спеціалізованої вченої ради із захисту докторських дисертацій за 2 спеціальностями. З 2001 р. до 2005 р. був членом Дорадчої комісії з цивільної науки і технології, що стосуються питань безпеки Наукового комітету НАТО.

Член редакційних колегій наукового збірника „Ионные расплавы”; наукових журналів „Фізика і хімія твердого тіла („Physics and Chemistry of Solid State”), „Вісник Українського матеріалознавчого товариства”.

Віктор Феодосійович багато зусиль прикладає проблемі підготовки молодих науковців, налагодженню творчих зв'язків між науковими школами нашої держави і зарубіжжя. Він зараз на творчому підйомі. Нехай це продовжується ще багато років! Щастя і добра Вам, Вікторе Феодосійовичу і на цьому шляху!

Друзі, колеги.

Лоп'янку Михайло Антонович

Лоп'янку Михайлу Антоновичу

*кандидату фізико-математичних наук, магістру економіки, доценту
кафедри фізики і хімії твердого тіла Прикарпатського національного
університету імені Василя Стефаника, постійному члену
організаційного комітету Міжнародних конференцій з фізики і
технології тонких плівок та наносистем*



50

Вельмишановний Михайло Антонович!

*Щиро вітаємо Вас, знаного науковця, громадського діяча,
талановитого педагога, багатогранного фахівця, прекрасну і чуйну людину із юним
ювілеєм – 50-річчям від дня народження!
Впевнені, що Вас, великого оптиміста і творця, ждуть ще значні досягнення.
Зичимо Вам, Михайле Антоновичу, плідної праці на благо нашої рідної
України!*

Редакційна колегія.

Народився 16 жовтня 1959 р. у м. Калуш Івано-Франківської (Станіславської) області. 1967 року став першокласником Калуської СШ №1, яку на відмінно закінчив у 1977 р. Одночасно навчався у заочній фізико-математичній школі при Київському державному університеті ім. Т.Г. Шевченка.

Життєві вподобання: з п'яти років грає у шашки, з шести - у шахи, з тринадцяти років грає на гітарі та пише пісні, яких у доробку понад 40.

1977 року вступив на фізичний факультет Львівського державного університету ім. І.Я. Франка, який, спеціалізуючись на кафедрі теоретичної фізики, закінчив у 1982 р., отримавши кваліфікацію – фізик; викладач фізики. Паралельно з 1979 р. до 1981 р. навчався на факультеті громадських професій цього ж університету.

Після закінчення університету і до цього часу працює в Прикарпатському національному університеті імені Василя Стефаника (у минулому – Івано-Франківському педагогічному інституті) на посадах: 1982-1985 рр. – лаборант, старший лаборант, старший інженер, молодший науковий співробітник науково-дослідного сектору; 1985-1992 рр. – старший науковий співробітник науково-дослідного сектору, асистент кафедри математики; паралельно, з (1986-1988 рр.) заочно навчався і закінчив аспірантуру у ЛДУ; 1992-2001 рр. – старший науковий співробітник; 2001-2004 рр. – доцент кафедри фізики твердого тіла; 2004-2007 рр. – докторант очної цільової докторантури, а з 2007 р. доцент кафедри фізики і хімії твердого тіла.

2000 року за наполегливого керівництва проф. Дмитра Фреїка захистив кандидатську дисертацію зі спеціальності „Фізика і хімія поверхні”, отримавши науковий ступінь кандидата фізико-математичних наук, дисертація "Оптимізація технології і моделювання фізичних процесів у тонких плівках $A^{IV}B^{VI}$ та структурах на їх основі". У відповідності з Рішенням Атестаційної колегії Міністерства освіти і науки України 28 квітня 2004 р. присвоєно вчене звання доцента.

20 січня 2005 р. на обласних установчих зборах обраний членом президії Івано-Франківського обласного осередку Громадської Ради освітян і науковців України (ГРОНУ) та делегатом 1-го установчого з'їзду ГРОНУ. 28 січня 2005 р. на з'їзді обраний членом центральної лічильної комісії ГРОНУ.

1 вересня 2005 року став студентом II-го курсу економічного факультету Прикарпатського національного університету ім. Василя Стефаника зі спеціальності – „Фінанси”, магістратуру якого закінчив у 2009 р. Зараз крім того, успішно завершує здобуття вищої юридичної освіти. 1 жовтня 2005 р. призначений помічником-консультантом народного депутата України А. Грязева.

Наукові інтереси Михайла Антоновича пов'язані, у першу чергу, із розробкою методів математичного планування і оптимізації багатофакторного експерименту стосовно технології напівпровідникових сполук $A^{IV}B^{VI}$ та $A^{IV}B^{VI}$. У цьому напрямку визначені умови формування тонких плівок наноструктур із наперед заданою топологією та фізичними властивостями, які необхідні для формування активних елементів мікро- та наноелектроніки. Він успішно здійснює керівництво науковими роботами магістрів та аспірантів. Був учасником республіканських, всесоюзних та міжнародних наукових конференцій з фізики і технології тонких плівок, автор 4-х посібників та понад 50 наукових публікацій.

Михайло Лоп'янку – багатогранна і широко освічена людина із великими потенційними можливостями, політичний діяч, прекрасний педагог. Великих Вам здобутків у житті Михайле Антоновичу!

Друзі, колеги.

В журналі “Фізика і хімія твердого тіла” друкуються статті, які містять відомості про наукові дослідження та технічні розробки у напрямках:

- кристалохімія і термодинаміка твердого тіла;
- фізика, хімія і технологія кристалів та тонких плівок;
- фізика і хімія поверхні;
- наноструктури і нанотехнології;
- фазові діаграми рівноваги;
- гетерогенні системи та міжфазні взаємодії;
- композитні та конструкційні матеріали;
- інформаційні та електронні технології;
- фізика і техніка НВЧ.

Журнал “Фізика і хімія твердого тіла” визнаний Рішенням ВАК України фаховим виданням із фізико-математичних, хімічних та технічних наук.

Журнал “Фізика і хімія твердого тіла” видається українською та англійською мовами (одночасно) один раз на квартал.

Рукопис подається автором українською чи англійською мовами у двох примірниках. До рукопису додається дискета з текстовим файлом і малюнками. Електронна копія матеріалу може бути надіслана до редакції електронною поштою.

Загальний обсяг статті, включаючи рисунки, таблиці, не повинен перевищувати 8 сторінок, укладених згідно вимог журналу; обсяг оглядових статей – до 25 стор.

Електронна копія статті повинна задовольняти наступним вимогам:

1. Електронна копія матеріалу надсилається одночасно з твердою копією тексту та малюнків.
2. Текст статті приймається у форматі MS Word (*.rtf, *.doc)
3. Малюнки приймаються у форматах: TIFF, GIF, BMP, JPEG, CDR, MathCad, Microcal Origin (*.opj). Малюнки, виконані пакетами математичної та статистичної обробки, повинні бути конвертовані у вищевказані графічні формати.

Рукописи надсилаються за адресою:

Редакція журналу

“Фізика і хімія твердого тіла”

Фізико-хімічний інститут

Прикарпатський національний

університет ім. Василя Стефаника

вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76000, Україна

E-mail: FCSS@pu.if.ua freik@pu.if.ua

Факс: 03422-3-15-74 Тел.: (0342)59-60-82, 50-37-52

Рукописи повинні бути виконані згідно наступних правил:

На першій сторінці слід вказати:

1. Коды PACS або УДК.
2. Ініціали та прізвище (а) автора (ів).
3. Назва статті.
4. Установа, де виконано роботу (повна поштова адреса, номер телефону, адреса електронної пошти). Якщо колектив авторів включає співробітників різних установ, то слід вказати місце роботи кожного автора.

Резюме: об’єм – до 200 слів; пишеться українською і англійською мовами. Перед текстом резюме відповідною мовою вказуються: прізвища та ініціали всіх авторів, назва статті, адреса організації (для кожного з авторів).

Ключові слова: їх кількість не повинна перевищувати десяти одиниць. Допускається використання нерозділених термінів, що складаються з двох-трьох слів.

Текст: набирати шрифтом Times New Roman 12 кеглем через два інтервали на папері формату А4 (всі поля: зверху, знизу, зліва і справа – по 2 см). Назва статті (16 кегль), а також заголовки підрозділів (11 кегль)

відзначаються напівжирним шрифтом. У назві статті не допускається запис скорочень, навіть загальноприйнятих. Всі одиниці вимірювання повинні бути у Міжнародній системі одиниць (СІ). Текст набирати в одну колодку.

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: шириною до 8 см або до 16 см кожен подаються на окремому аркуші. На зворотній стороні вказати номер рисунка, прізвище першого автора та підпис до рисунка (скорочено). 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.

Підписи до малюнків і таблиць: друкуються у рукописі після літературних посилань на окремому аркуші через два інтервали 10 кеглем.

Глюстрації: приймаються до друку тільки високоякісні. Підписи і символи повинні бути вдруковані. Не приймаються до друку негативи, слайди.

Фотографії: повинні надаватися у вигляді оригінальних відбитків.

Посилання на літературу: повинні нумеруватись послідовно у порядку їх появи в тексті статті.

Для посилань використовуються наступні формати:

Книги: Автор(и) (ініціали, потім прізвища). Назва книги курсивом. Видавництво, місто, кількість сторінок (рік видання в дужках). При посиланні на главу книги, вказується назва глави, назва книги курсивом, номери сторінок.

Приклад:

[1]. І.М. Цидилковський. *Електрони і дюрки в напівпровідниках*. Наука, М. 450 с. (1972).

[2]. J.A. Hall. Imaging tubes. Chap. 14 in *The Infrared Handbook*, Eds. W.W. Wolfe, G.J. Zissis, pp. 132-176, ERIM, Ann Arbor, MI (1978).

Журнали (Часописи): Автор(и) (ініціали, потім прізвища). Назва статті // назва журналу курсивом (використовуються аббревіатури тільки для відомих журналів), номер тому (напівжирний шрифт) (номер випуску в дужках), номер сторінок (рік видання в дужках).

Приклад:

[3]. N. Blutzer, A.S. Jensen. Current readout of infrared detectors // *Opt. Eng.*, 26(3), pp. 241-248 (1987).

До рукопису додаються:

Рекомендація до друку одного з членів редакційної колегії журналу або перелік можливих рецензентів з їхньою адресою.

Експертний висновок: висновок експертної комісії про можливість відкритої публікації даної роботи (для авторів з України і країн СНД). За відсутністю експертного висновку всю відповідальність за подану інформацію несуть автори.

Відомості про авторів: прізвище, ім’я, по-батькові, науковий ступінь, вчене звання, посада, повна поштова та електронна адреси кожного з авторів. Слід вказати адрес для листування.

Передплатний індекс: 22938.

Журнал можна передплатити у будь-якому відділенні зв’язку України, а також можна замовити будь-який номер накладною оплатою у редакції журналу.

The articles are published in this journal over the following fields:

- Crystallochemistry and thermodynamics of Solid State;
- Physics, chemistry and technology of crystals and thin films;
- Physics and chemistry of surface;
- Nanostructures and nanotechnologies;
- The phase diagrams of equilibrium;
- Heterogenous systems and line-to-line interplays;
- Composite and structural materials;
- information and electronic technologies;
- physics and technics of Super High Frequency.

Journal "Physics and Chemistry of Solid State" is include to the list of High Attestation Commission of Ukraine at the physics-mathematics, chemical, and technical branches of science.

Articles would be published in Ukrainian or English and supplemented with a text file and figures on a diskette. An electronic copy may be submitted by E-mail.

All articles do not exceed 8 pages, including figures. The review articles should be no more 25 page, which form to these requests.

The rules for submission of electronic copies are as follows:

1. An electronic copy should be submitted on a diskette or by email simultaneously with sending a hard copy of the manuscript.

2. Acceptable text formats: MS Word (rtf, doc).

3. Acceptable graphic formats for figures: TIFF, GIF, BMP, JPEG, CDR, MathCad, Microcal Origin (*.opj). Figures created using software for mathematical and statistical calculations would be converted into one of these formats.

Address of Edition:

Journal “*Physics and Chemistry of Solid State*”

Physics-Chemical Institute

at the Vasyl Stefanyk National Precarpathian University,

57, Shevchenko Str.,

Ivano-Frankivsk, 76000,

Ukraine

Email: FCSS@pu.if.ua

freik@pu.if.ua

Fax: +38 (03422) 31574

Tel.: (0342) 59-60-82, 50-37-52

Authors may be receive necessary number of journal at the indicated address.

Articles should be supplemented with:

At the first page must be write:

1. PACS or Universal Decimal Classification code. Several comma separated codes are allowed.
2. Title of the paper and name(s) of the author(s).
3. Name of affiliated institution, full address, telephone and fax numbers, email addresses (if available).

Abstract: up to 200 words in English and Ukrainian. Before the beginning of the abstract text, one should indicate the paper title, surnames and initials of the all authors in the same language.

Key words: their amount must not exceed ten word units. In the specific cases it is acceptable to use two or three word terms. These words must be placed under the abstract and written in the same language.

Text should be printed double spaced on white paper

Journal Home page:

(A4 format; margin: top, bottom, left, and right– 20 mm) with a 12 point font (Times New Roman). Titles of the paper (16 pt) and chapters (11 pt) should be typed with bold capitals. It is impossible to make cuttings at the title. All unit of measure may be write at the System International of Units. Text may be write on one column.

Equations should be entered using MS Equation Editor. Papers with handwritten equations are not accepted. Notations should be defined when first appearing in the text.

Tables should be submitted on separate pages in the format of appropriate table processors (see above). Use of pseudographic characters is not allowed.

Figures: each figure should be printed on a separate page of the manuscript. Measurement units should be indicated after a comma (not in parentheses). On the back side, write with a pencil the paper title, author(s) name(s) and figure number, and mark the top side with an arrow. The axis lines thick may be 0,5 pt on figures, lines thick – 1,0 pt. Figures may be very quality, size of letters – 10 pt at the indicated of beginning sizes of figures.

Captions for figures and tables should be printed double-spaced on the separate page.

Illustrations: start for printing only high-quality. The signatures and figures should be printed. The negative images, and slides do not start.

Photographs should be submitted as original prints.

List of references numbered in order of their appearance in the text.

The format for references is as follows:

Books: Author(s) (initials, then last names). *Book title* (in Italics). Publishers, city, quantity of pages (and year of publishing at the brackets). (If reference is made to a particular chapter, indicate chapter title, book title in italics, and page numbers).

Example:

[1]. I.M. Tsydilkovskiy. *Electorns and halls at the semiconductors*. Nauka, M. 450 p. (1972).

[2]. J.A. Hall. Imaging tubes. Chap. 14 in *The Infrared Handbook*. Eds. W.W. Wolfe, G.J. Zissis, pp. 132176, ERIM, Ann Arbor, MI (1978).

Journals: Author(s) (initials, then last names). paper title // *Journal name in italics* (use abbreviated names only for wellknown journals), **volume (bold)** (and issue numbers at the brackets), page numbers (year of publishing at the brackets).

Example:

[3]. N. Blutzer and A.S. Jensen. Current readout of infrared detectors // *Opt. Eng.*, 26(3), pp. 241-248 (1987).

The recommendation for printing of one of the members of Editorial Board or list of possible reviewers with their address.

Experts report: a deduction of a commission of experts about an opportunity of the unclosed publication of the given paper (for authors from post-SU countries). At absence of an experts’ report the responsibility carry of the authors.

Information about authors: first and second name of every authors, scientific degree and scientific rank of each of the authors, post address and E-mail. Please, specify the address for correspondence.

Subscription index: 22938

Subscription on the journal is available at any postal-telegraph office in Ukraine or at the Editorial Board of PCSS.

Замовляйте наш журнал на 2009 рік!

Ф. СП-1

Державний комітет зв'язку та інформатизації України

АБОНЕМЕНТ

На _____
журнал

22938

„Фізика і хімія твердого тіла”

(індекс видання)

(найменування видання)

Кількість
комплектів

На 2009 рік по місяцях											
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12

Куди: _____
(поштовий індекс) _____ (адреса) _____

Кому: _____
(прізвище, ініціали)

ПВ	місце	літер
----	-------	-------

ДОСТАВНА КАРТКА - ДОРУЧЕННЯ

На _____
журнал

22938

„Фізика і хімія твердого тіла”

(індекс видання)

(найменування видання)

Вартість	передплати	_____грн. _____коп.	Кількість комплектів
	пересилування	_____грн. _____коп.	

На 2009 рік по місяцях											
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12

Куди: _____

поштовий індекс _____	місто/село _____
код вулиці _____	область _____
буд. _____ корп. _____ кв. _____	район _____
	вулиця _____

прізвище, ініціали

Всеукраїнський науковий журнал
ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА

Ukrainian Scientific Journal
PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE

Том 10, № 3
Volume 10, № 3

Відповідальні за випуск:

фізико-математичні науки:
доктор фізико-математичних наук, професор **Рувінський М.А.**
хімічні науки:
доктор хімічних наук, професор **Томашик В.М.**
технічні науки:
доктор технічних наук, професор **Ащеулов А.А.**

Перевірте правильність оформлення передплати!

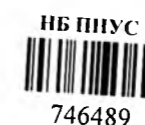
На абонементі повинен бути проставлений відтиск касового апарата.
При оформленні передплати (переадресування) без касового апарата на абонементі проставляється відтиск календарного штампа відділення зв'язку. У цьому разі передплатнику видається абонемент з квитанцією про оплату вартості передплати (переадресування).

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)/

Редактор
Комп'ютерна верстка

Соколов О.Л.
Соколов О.Л., Борик В.В.



Підписано до друку 08.09.2009 р. Формат 60×84/8.
Гарн. Times New Roman. Умовн. друк. аркушів 24,4.
Тираж 100 екземплярів.

Видавництво «Плай» ЦІТ
Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника,
вул. С. Бандери, 1, м. Івано-Франківськ, 76000.
Тел. 8(0342) 71-56-22.
E-mail: vdvcit@pu.if.ua