

22.37
Ф-50

Ф
Х
Т
Т

Фізика і
хімія
твердого
тіла

№ 4
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

№ 4
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, 2009
Фізико-хімічний інститут, 2009

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



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

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), Будзуляк І.М. (д.ф.-м.н., Івано-Франківськ), Галушак М.О. (д.ф.-м.н., Івано-Франківськ), Гладішевський 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), Олексюк 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

Вуйцік 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), Харченко М. (Україна), 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)

КОД 02125266
УКРАЇНСКА БІБЛІОТЕКА

751693

‘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), Kharchenko M. (Ukraine), 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)

Зміст

Фізико-математичні науки

Еволюція електронного спектра в трійній закритій циліндричній квантовій точці у квантовому дроті при зміні висот зовнішніх квантових точок	745
<i>М.В. Ткач, О.М. Маханець, М.М. Довганюк</i>	
Енергетичний спектр зарядів у періодичних системах сферичних квантових точок	752
<i>В.І. Бойчук, І.В. Білинський, Р.І. Пазюк, І.О. Шаклейна</i>	
Вплив дзеркально-дифузного механізму відбивання носіїв заряду на високочастотну внутрішньозонну провідність прямолінійної смужки графену	757
<i>М.А. Рувінський, Б.М. Рувінський</i>	
Тунельний струм відкритої квантової точки-молекулярного транзистора на металевому кластері-диску	763
<i>А.В. Бабіч, Г.Г. Кравцова, В.В. Погосов, О.В. Томашевський</i>	
Люмінесценція керамік вольфраматів вісмуту різної кристалічної структури	768
<i>О.М. Бордун, В.В. Лукашук</i>	
Структурні зміни нанодисперсного TiO_2 внаслідок лазерного опромінення	773
<i>Б.К. Остафійчук, М.Я. Сегін, І.І. Будзуляк, Р.В. Ільницький, В.О. Коцюбинський, Д.І. Попович, Л.С. Яблонь</i>	
Особливості створення нанорозмірних кристалів кремнію	777
<i>А.О. Дружинін, І.П. Островський, Ю.М. Ховерко, С.І. Нічкало</i>	
Одержання та оптичні дослідження нанокомпозитів на основі халькогенідного скла та суперіонного провідника $As_2S_3-Cu_4PS_2I$	781
<i>І.П. Студеняк, Р.Ю. Бухчук, В.О. Стефанович, І.І. Макауз, І.І. Войнарів, Л. Дароці, Ш. Кікінеші</i>	
Атомно-силова мікроскопія та інфрачервона спектроскопія гетеросистем $CdTe-PbTe$ вирощених методом «гарячої стінки»	784
<i>М.В. Вуйчик, З.Ф. Цибрій, К.В. Свеженцова, Є. О. Білевич, Ф.Ф. Сизов</i>	
Процеси росту нанорозмірних структур $PbTe$ і оствальдівське дозрівання	789
<i>Д.М. Фрейк, П.М. Литвин, І.І. Чав'як, І.М. Ліщинський, В.В. Бачук, О. С. Криницький</i>	
Розмагнічуюча дія макроскопічних пор і нанорозмірних кластерів у марганець-цинкових феритах	800
<i>О.В. Копасєв</i>	
Структурні перетворення нанопористого вуглецю при температурній та хімічній модифікаціях	803
<i>Б.К. Остафійчук, І.М. Будзуляк, Б.І. Рачій, Я.Т. Соловко, В.І. Мандзюк, Р.П. Лісовський, Р.І. Мерена, І.В. Урубков</i>	
Оптичні властивості і морфологія поверхні плівок $GaSe$ та Ga_2Se_3 вирощених методом термічного напилення на $p-Si$ (100)	809
<i>М.П. Киселюк, О.І. Власенко, П.О. Генцарь, М.В. Вуйчик, М.С. Заяць, І.В. Кругленко, О.С. Литвин, Ц.А. Крицьков</i>	
Нановимірні дослідження поверхні (100) шаруватого кристалу In_4Se_3	813
<i>П.В. Галій, Т.М. Ненчук, О.Р. Дверій, О.П. Поплавський, Я.М. Фіяла</i>	
Розмірні ефекти в електричних властивостях тонких плівок плюмбум халькогенідів	819
<i>Ю.В. Кланічка</i>	
Електрична провідність тонких нелегованих алмазних плівок	824
<i>С.М. Самсоненко, М.Д. Самсоненко</i>	
Імпульсне лазерне осадження наноструктур золота з локальними поверхневими плазмонами	828
<i>Є.Г. Манойлов</i>	
Хімічні науки	
Моделювання структури кремнезему методами квантової хімії (Огляд)	833
<i>А.Г. Гребенюк, А.А. Кравченко, В.В. Лобанов</i>	
Одержання наночастинок MgO шляхом термічної деструкції $Mg_5(CO_3)4(OH)2 \cdot 4H_2O$	848
<i>І.Ф. Миронюк, В.О. Коцюбинський, В.Л. Челядин, І.Ю. Костів, У.Я. Джюра</i>	
Взаємодія і оптичні властивості фаз у системах на основі фториду Тулію	857
<i>В.Ф. Зінченко, О.Г. Єршомін, Є.В. Тімухін, Н.М. Белявіна, О.В. Мозкова</i>	
Скляотворення, кристалізація і фізико-хімічні властивості сплавів в системах на основі $SbSI$	861
<i>В.М. Рубіш, М.Ю. Ризан, В.П. Перевузнук, О.В. Горіна, В.В. Товт, С.М. Гасинець</i>	
Термодинамічний аналіз діаграми стану системи $MnS-H_2O$	867
<i>О.В. Крутко, А.Г. Волощук, Л.П. Щербак</i>	
Термоелектричні властивості шаруватих структур у системах $PbTe-Bi(Sb)_2Te_3$	872
<i>Д.М. Фрейк, Н.І. Дикун, В.М. Бойчук, Р.І. Запужляк</i>	
Вирощування віскерів кремнію по механізму пар-рідина-кристал	877
<i>П.П. Горбик, І.В. Дубровін, Ю.О. Демченко, М.М. Філоненко, О.А. Дадикін</i>	
Електрофізичні властивості полімерних композитів на основі йодиду срібла	882
<i>М.О. Рокицький, Р.В. Мазуренко, С.М. Махно, В.В. Левандовський, П.П. Горбик</i>	
Синтез і властивості гібридних композитів поліаніліну з нанодисперсним селенідом галію	885
<i>О.І. Аксіментьєва, Я.М. Корень, П.С. Демченко, П.Й. Стахіра, Д.О. Польовий</i>	
Вплив фізико-хімічної модифікації активованого вугілля трихлоридом заліза на структуру і параметри подвійного електричного шару межі його розділу з електродом	889
<i>Н.Т. Покладок, І.І. Григорчак, М.В. Матвіїв, Ю.О. Кулик, В.В. Мокляк</i>	
Вивчення впливу кислотності розчину на сорбцію уламкових радіонуклідів фосфатом титану	896
<i>Г.В. Васильєва, А.П. Осипенко</i>	

Технічні науки

Мастильні матеріали на основі рослинних олій для контактних поверхонь твердих тіл під час тертя та зношування (Огляд)	905
<i>О.В. Кузишин, Г.О. Сіренко, О.Г. Сіренко, Н.І. Джуренко, О.П. Паламарчук, О.Л. Сав'як</i>	
Металізація зразків фторопластової матриці з вуглецевими нанотрубками та оцінка їх властивостей при проходженні лазерної ударної хвилі	919
<i>Ю. М. Нікіфоров, Б. П. Ковалюк, О. І. Ржешевська, В. Б. Гладько</i>	
Технологічні аспекти синтезу термоелектричного плюмбум телуриду	924
<i>Д.М. Фрейк, І.В. Горічок, В.В. Борик, Р.Я. Михайльонка, І.П. Яремій, Ц.А. Крицьков</i>	
Залежність антифрикційних властивостей карбопластиків з орієнтованими волокнами від температури суміжної поверхні пари тертя	929
<i>Г.О. Сіренко, Л.В. Базюк, Л.Я. Мідак, В.П. Свідерський, О.С. Дробот</i>	
Особливості електрофізичних характеристик поверхнево-бар'єрних структур на базі кристалів $p-Si$	935
<i>Б.В. Павлик, А.С. Грипа, Р.М. Лис, Д.П. Слободз'ян, Р.І. Дідик, Й.А. Шикоряк</i>	
Дослідження стабільності електричних властивостей варисторної кераміки $SnO_2-Co_3O_4-Nb_2O_5-Cr_2O_3-CuO$	939
<i>О.В. Гапонов, О.Б. Глот, О.В. Коваленко</i>	
Вплив матричної с-ізоляції нанодисперсного Bi_2Se_3 на термодинамічні і кінетичні параметри Li^+ - інтеркаляційного струмоутворення	945
<i>С.А. Войтович, І.І. Григорчак, М.В. Матвіїв</i>	
Прозорі плівкові електроди для гнучких фотоелектричних перетворювачів	953
<i>К.Ю. Крикун, Г.С. Хрипунов, Г.І. Копач</i>	
Конструкторсько-технологічні особливості формування транзисторних структур ВІС для аналогово-цифрової схемотехніки	957
<i>С.П. Новосядлий, В.М. Вівчарук, В.П. Перегінський</i>	
Межа застосовності методу функцій радіального розподілу атомів аморфних речовин в електронографії	971
<i>Є.І. Боркач, В.П. Іваницький, М.М. Рябошук, В.І. Сабов</i>	

Дискусії

Структура кисню та їх взаємодія на рівні концентрації озону	974
<i>Б.М. Стефанюк, Я.Б. Стефанюк</i>	

Персоналії

<i>Академіку НАН України Харченко Миколі Федоровичу – 70 років від дня народження</i>	976
---	-----

Інформація

Інформація для авторів	978
------------------------	-----

Physics and Chemistry of Solid State
2009. – V. 10. – N 4

Content

Physical-Mathematical Sciences

Evolution of Electron Spectrum on the Heights of the External Quantum Dots in Three-Well Closed Cylindrical Quantum Dot in Quantum Wire	745
<i>M.V. Tkach, O.M. Makhanets, M.M. Dovganiuk</i>	
The Energy Spectrum of Charges in Spherical Quantum Dot Periodic Systems	752
<i>V.I. Boichuk, I.V. Bilynskyi, R.I. Pazyuk, I.O. Shakleina</i>	
Influence of Specular-Diffuse Reflection Mechanism for Charge Carriers on High-Frequency Intraband Conductivity of Straight-Line Graphene Ribbon	757
<i>M.A. Ruvinskii, B.M. Ruvinskii</i>	
A Tunnel Current of Opened Quantum Dot-Molecular Transistor is on a Metallic Cluster-Disk	763
<i>A.V. Babich, G.G. Kravtsova, V.V. Pogosov, O.V. Tomashevskiy</i>	
Luminescence Bismuth Tungstate Ceramics of Different Crystal Structure	768
<i>O.M. Bordun, V.V. Lukashuk</i>	
Peculiarities of Silicon Nanowires Growth	773
<i>A.A. Druzhinin, I.P. Ostrovskii, Yu.M. Khoverko, S.I. Nichkalo</i>	
Structural Changes of Nanodispersion TiO_2 as a Result of Laser Irradiation	777
<i>B.K. Ostafychuk, M. Sehin, I.I. Budzulyak, R.V. Ilnytsky, V.O. Kothyubynsky, D.I. Popovych, L.S. Yablon</i>	
Preparation and Optical Studies of $As_2S_3-Cu_4PS_2I$ Chalcogenide Glass-Superionic Conductor Nanocomposites	781
<i>I.P. Studeniyak, R.Yu. Buchuk, V.O. Stephanovich, I.I. Makauz, I.I. Vojnarovich, L. Daroczi, S. Kokenyesi</i>	
Atomic Force Microscopy and Infrared Spectroscopy of the $PbTe-CdTe$ Heterosystems Grown by Hot Wall Epitaxy	784
<i>M. Vuichyk, Z. Tsybrii, K. Svezhentsova Ye. Bilevych, F. Sizov</i>	
The Processes of Growth of Nanoscale Structures $PbTe$ and Ostwald Maturation	789
<i>D.M. Freik, P.M. P.M. Lytvyn, I.I. Chaviak, I.M. Lishchynskyy, V.V. Bachuk, O.S. Krynytskyy</i>	
Demagnetizing Action of Macroscopic Pores and Nanoclusters on Manganese-Zinc Ferrites	800
<i>A.V. Korayev</i>	
The Structural Transformation of Nanoporous Carbon at Thermal and Chemical Modifications	803
<i>B.K. Ostafychuk, I.M. Budzulyak, B.I. Rachiy, Ya.T. Solovko, V.I. Mandzyuk, R.P. Lisovskiy, R.I. Merena, I.V. Urubkov</i>	

Chemical Sciences

Technical Sciences

Discussion

Personnel

Information

809

813

819

824

828

833

848

857

861

867

872

877

882

885

889

896

900

905

919

924

929

935

939

945

953

957

971

974

976

978

PACS: 73.21.HB, 73.21.LA

ISSN 1729-4428

М.В. Ткач, О.М. Маханець, М.М. Довганюк

Еволюція електронного спектра в трійній закритій циліндричній квантовій точці у квантовому дроті при зміні висот зовнішніх квантових точок

Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича
58012 вул. Коцюбинського, 2, Чернівці, Україна
e-mail: ktf@chnu.edu.ua

Розвинута теорія електронного спектра у трійній закритій циліндричній квантовій точці у квантовому дроті і досліджена його еволюція при зміні висот зовнішніх квантових точок. Уперше виявлено, що фізичною причиною перетворення стаціонарного спектра у квазістаціонарний є перерозподіл ймовірностей перебування, збудженого в резонансний стан циліндричної квантової точки електрона, за енергетичними станами квазістаціонарної смуги у всьому просторі наногетеросисеми. Показано, що трійна закрити циліндрична квантова точка з достатньо великими висотами зовнішніх квантових точок з необхідною точністю описує основні властивості електрона у простій відкритій циліндричній квантовій точці.

Ключові слова: циліндрична квантова точка, квантовий дріт, квазістаціонарний спектр.

Стаття поступила до редакції 17.02.2009; прийнята до друку 15.09.2009.

Вступ

Сучасні експериментальні можливості, зокрема методи іонного заміщення та метал-органічної епітаксії, дозволяють вирощувати напівпровідникові квантові дроти з аксіальною гетероструктурою [1,2]. У залежності від взаємного розташування напівпровідникових матеріалів, що реалізують гетеросистему, розрізняють квантово-обмежені (закриті) та резонансно-тунельні (відкриті) структури.

Перспективи використання закритих квантових точок (КТ), що розташовані у квантових дротах (КД), в якості елементної бази квантового комп'ютера

неодноразово обговорювалися в літературі [3, 4].

Останніми роками значно збільшилася кількість досліджень відкритих або резонансно-тунельних напівпровідникових гетероструктур. Це пов'язано з унікальними можливостями їхнього застосування для виготовлення польових транзисторів, діодів та квантових каскадних лазерів [5].

Теорія енергетичних спектрів та хвильових функцій електрона і дірки у відкритій циліндричній квантовій точці (ЦКТ) у КД була побудована методом S – матриці у роботах [6, 7]. Що ж до теорії екситонного спектра, коли необхідно враховувати взаємодію між електроном і діркою, то методи вторинного квантування, які „добре працюють” у випадку закритих систем, не знаходять

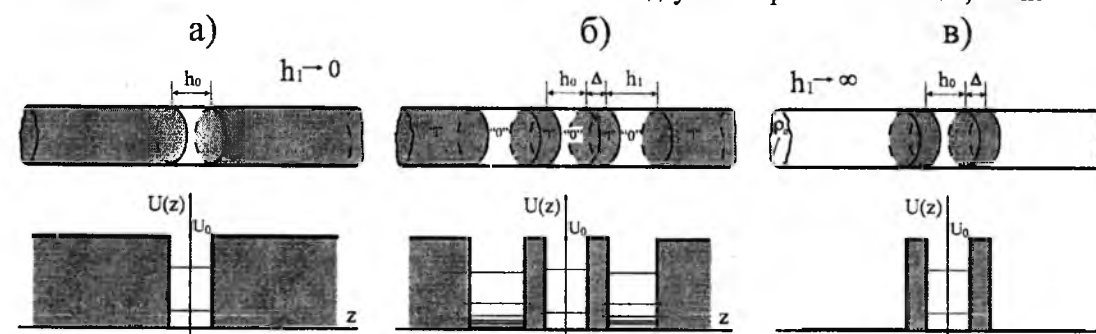


Рис. 1. Еволюція електронного спектра в трійній закритій циліндричній квантовій точці у квантовому дроті при зміні висот зовнішніх квантових точок.

закритій ЦКТ у КД будуть близькими до тих, які відповідають простій відкритій ЦКТ у КД.

I. Теорія енергетичного спектра та хвильових функцій електрона у триямній закритій та простій відкритій ЦКТ у КД

Будемо вивчати складний циліндричний напівпровідниковий квантовий дріт, який містить три квантові точки однакового матеріалу (середовище „0”), розділені між собою шаром іншого матеріалу (середовище „1”). Радіус квантового дроту ρ_0 , висоти КТ h_0 , h_1 і товщини однакових шарів-бар’єрів Δ , що відділяють квантові точки вважаються відомими і вказані на рис.1. Зрозуміло, що така наносистема є складною закритою, а енергетичний спектр електрона в ній стаціонарний.

З рис.1 також видно, що при $h_1 \rightarrow 0$ складна закрыта наногетеросистема переходить у просту закрыту циліндричну квантову точку (ЦКТ) у КД (рис.1а), а при $h_1 \rightarrow \infty$ - у просту відкритую (рис.1б). Очевидно, спектр електрона при цьому переходить у квазістаціонарний з відповідними резонансними енергіями та резонансними ширинами.

Циліндричну систему координат із міркувань симетрії зручно вибрати в центрі внутрішньої КТ з віссю OZ вздовж аксіальної осі системи. Щоб знайти спектр і хвильові функції електрона у складній закритій ЦКТ, зображеній на рис.1б, необхідно розв’язувати стаціонарне рівняння Шредінгера

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}) = E\Psi(\vec{r}) \quad (1)$$

з гамільтоніаном

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \nabla^2 \frac{1}{\mu(\vec{r})} \nabla^2 + U(\vec{r}). \quad (2)$$

Тут ефективна маса та потенціальна енергія електрона визначається так:

$$\mu(\vec{r}) \equiv \mu(z) = \begin{cases} \mu_0, & \text{середовище "0"} \\ \mu_1, & \text{середовище "1"} \end{cases}$$

$$U(\vec{r}) \equiv U(\rho, \varphi, z) = \begin{cases} \infty, & \rho > \rho_0 \\ 0, & \text{середовище "0"} \\ U_0, & \text{середовище "1"} \end{cases} \quad (3)$$

Враховуючи циліндричну симетрію задачі, хвильову функцію електрона доцільно шукати у вигляді [7]

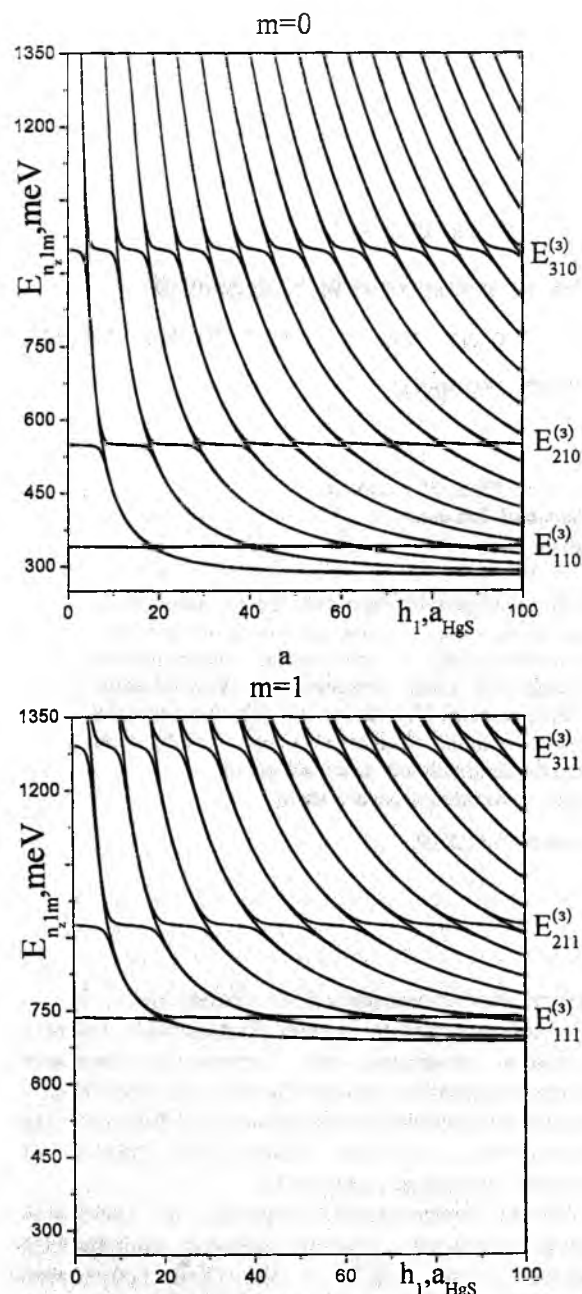


Рис. 2 Еволюція електронного спектра в триямній закритій циліндричній квантовій точці у квантовому дроті при зміні висот зовнішніх квантових точок.

безпосереднього застосування у випадку відкритих з квазістаціонарними станами, у яких квазічастинки мають скінченний час життя.

Для того, щоб обійти вище згадані принципові теоретичні труднощі при дослідженні відкритої ЦКТ у КД у роботі пропонується апроксимувати її відповідною закритою триямною ЦКТ з дуже великою висотою зовнішніх КТ (h_1) (рис.1) і дослідити еволюцію спектра та ймовірності знаходження електрона в триямній закритій ЦКТ у залежності від висоти (h_1). При цьому буде знайдено відповідь на запитання: як і при яких висотах h_1 стаціонарний спектр електрона переходить у квазістаціонарний, а хвильові функції електрона у

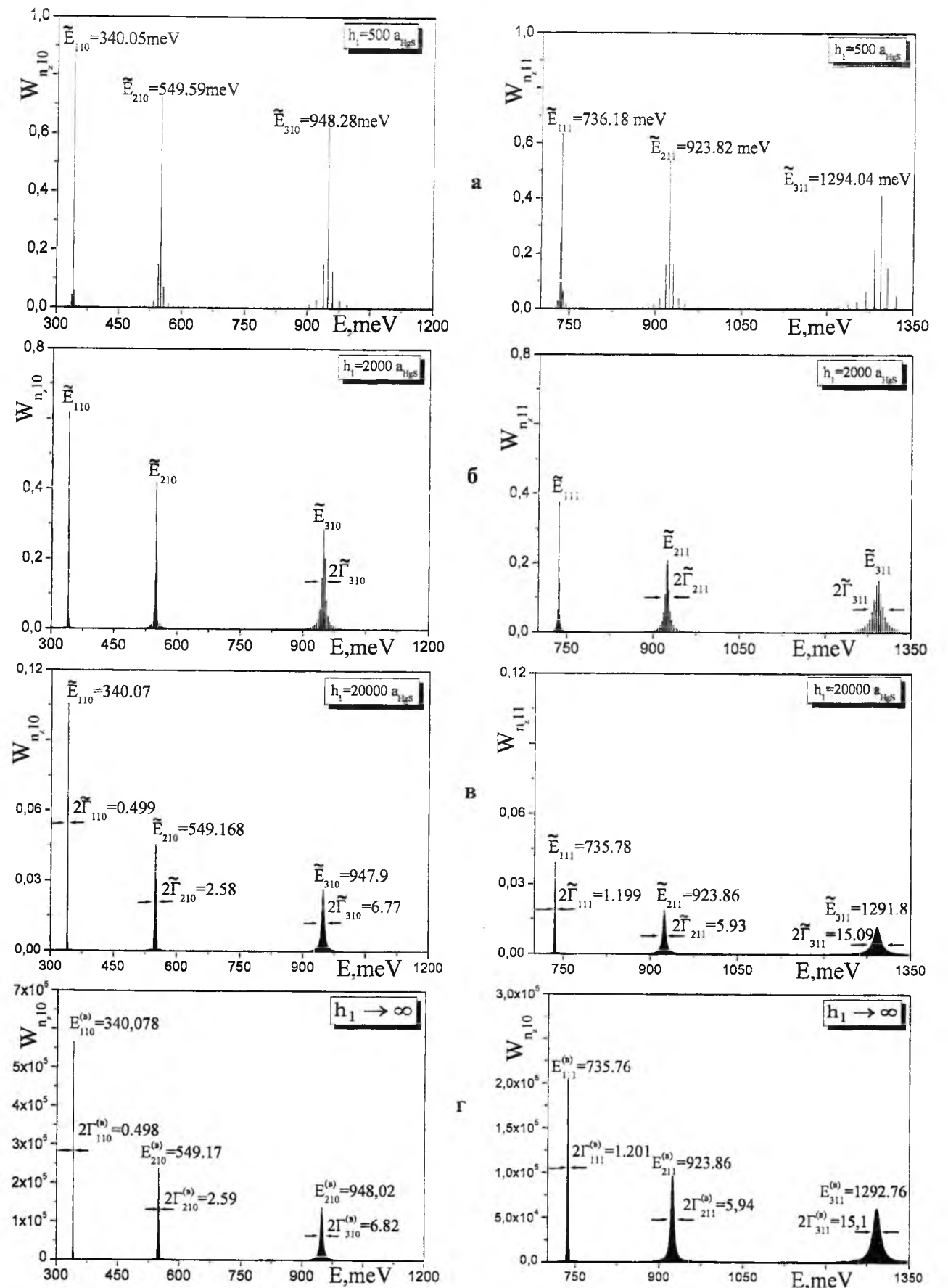


Рис. 3. Еволюція електронного спектра в триямній закритій циліндричній квантовій точці у квантовому дроті при зміні висот зовнішніх квантових точок.

$$\Psi_{n_z n_p m}(\vec{r}) = \left(-\pi \rho_0^2 J_{m-1}(x_{n_p m}) J_{m+1}(x_{n_p m}) \right)^{-1/2} J_m \left(\frac{x_{n_p m}}{\rho_0} \rho \right) e^{im\phi} F_{n_z n_p m}(z). \quad (4)$$

Тут J_m – функція Бесселя цілого порядку, m – магнітне квантове число, $x_{n_p m}$ – нулі функції Бесселя, n_p – радіальне квантове число, що

визначається кількістю нулів функції Бесселя при фіксованому m . При підстановці (4) у рівняння (1) змінні відділяються і для z -ої складової хвильової функції отримується рівняння

$$\frac{\partial^2}{\partial z^2} F_{n_z n_p m}(z) + F_{n_z n_p m}(z) \left[\frac{2\mu(z)}{\hbar^2} (E - U(\rho, \phi, z)) - \frac{x_{n_p m}^2}{\rho_0^2} \right] = 0. \quad (5)$$

Оскільки потенціальна енергія електрона симетрична відносно змінної z , рівняння (5) інваріантне відносно перетворення інверсії ($z \rightarrow -z$).

Це дозволяє обмежитись областю зміни z від 0 до ∞ . При цьому розв'язки рівняння (5) розбиваються на парні (+) і непарні (-)

$$F_p^{(\pm)}(z) = \begin{cases} A_{0p}^{(\pm)} (e^{i k_0 z} \pm e^{-i k_0 z}), & 0 \leq z \leq h_0/2 \\ A_{1p}^{(\pm)} e^{k_1 z} + B_{1p}^{(\pm)} e^{-k_1 z}, & h_0/2 \leq z \leq h_0/2 + \Delta \\ A_{2p}^{(\pm)} e^{i k_0 z} + B_{2p}^{(\pm)} e^{-i k_0 z}, & h_0/2 + \Delta \leq z \leq h_0/2 + \Delta + h_1 \\ B_{3p}^{(\pm)} e^{-k_1 z}, & z \geq h_0/2 + \Delta + h_1 \end{cases}, \quad (p = n_z, n_p, m), \quad (6)$$

де $k_0^2 = 2\mu_0 / \hbar^2 E - x_{n_p m}^2 / \rho_0^2$, $k_1^2 = 2\mu_1 / \hbar^2 (U_0 - E) + x_{n_p m}^2 / \rho_0^2$.

Використовуючи умови неперервності хвильової функції (6) і потоку густини ймовірності на всіх межах поділу наногетеросистеми ($z = h_0/2, h_0/2 + \Delta, h_0/2 + \Delta + h_1$), а також умову нормування хвильових функцій

$$\int_0^\infty |F_{n_z n_p m}^{(\pm)}(z)|^2 dz = 1 \quad (7)$$

отримуються аналітичні вирази для коефіцієнтів $A_{ip}^{(\pm)}, B_{ip}^{(\pm)}$ ($i = 0, 1, 2, 3$), (отже однозначно визначаються електронні хвильові функції (4)), та дисперсійне рівняння для визначення спектра енергій електрона $E_{n_z n_p m}$

$$\frac{B_{2p}^{(\pm)}}{A_{2p}^{(\pm)}} = e^{2i k_0 (h_0/2 + \Delta)} \frac{1 - \frac{i}{\alpha} + \frac{B_{2p}^{(\pm)}}{A_{2p}^{(\pm)}} \left(1 + \frac{i}{\alpha} \right) e^{-2k_1 (h_0/2 + \Delta)}}{1 + \frac{i}{\alpha} + \frac{B_{1p}^{(\pm)}}{A_{1p}^{(\pm)}} \left(1 - \frac{i}{\alpha} \right) e^{-2k_1 (h_0/2 + \Delta)}} \quad (8)$$

де

$$\frac{B_{1p}^{(\pm)}}{A_{1p}^{(\pm)}} = e^{k_1 h_0} \frac{1 \mp \alpha \left\{ \begin{matrix} \text{tg}(k_0 h_0/2) \\ \text{ctg}(k_0 h_0/2) \end{matrix} \right\}}{1 \pm \alpha \left\{ \begin{matrix} \text{tg}(k_0 h_0/2) \\ \text{ctg}(k_0 h_0/2) \end{matrix} \right\}}, \quad (9)$$

$$\frac{B_{2p}^{(\pm)}}{A_{2p}^{(\pm)}} = e^{2i k_0 (h_0/2 + \Delta + h_1)} \frac{1 - \frac{i}{\alpha}}{1 + \frac{i}{\alpha}}, \quad \alpha = \frac{\mu_1 k_0}{k_1 \mu_0}.$$

Аксіальне квантове число n_z нумерує розв'язки рівняння (8) за фіксованих квантових чисел n_p, m .

Відмітимо, що граничним переходом $h_1 \rightarrow 0$ з рівняння (8) легко отримати дисперсійне рівняння

$$1 \mp \alpha \left\{ \begin{matrix} \text{tg}(k_0 h_0/2) \\ \text{ctg}(k_0 h_0/2) \end{matrix} \right\} = 0, \quad (10)$$

яке визначає енергетичний спектр електрона $E_{n_z n_p m}^{(s)}$ у простій закритій квантовій точці, що розташована у квантовому дроті (рис.1а).

Хоча із загальних міркувань зрозуміло, що при $h_1 \rightarrow \infty$ триямна закрыта ЦКТ переходить у просту

відкритої, однак отримати спектр електрона простої відкритої ЦКТ граничним переходом $h_1 \rightarrow \infty$ у рівнянні (8) аналітично неможливо. Це можна зробити, розв'язуючи стаціонарне рівняння Шредінгера з використанням методу S-матриці [8].

$$F_p^{(\pm)(s)}(z) = \begin{cases} A_{0p}^{(\pm)} (e^{i k_0 z} \pm e^{-i k_0 z}), & 0 \leq z \leq h_0/2 \\ A_{1p}^{(\pm)} (e^{-k_1 z} + S_{1p}^{(\pm)} e^{k_1 z}), & h_0/2 \leq z \leq h_0/2 + \Delta \\ A_{2p}^{(\pm)} (e^{-i k_0 z} + S_p^{(\pm)} e^{i k_0 z}), & h_0/2 + \Delta \leq z < \infty \end{cases} \quad (p = n_z, n_p, m) \quad (11)$$

Коефіцієнт $A_{2p}^{(\pm)} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}$ однозначно визначається умовою нормування

$$\int_0^\infty F_{k_0 n_z n_p m}^{(\pm)(s)}(z) F_{k'_0 n_z n_p m}^{*(\pm)(s)}(z) dz = \delta(k_0 - k'_0). \quad (12)$$

Граничні умови неперервності хвильових

$$S_p^{(\pm)} = e^{-2i k_0 (h_0/2 + \Delta)} \frac{S_{1p}^{(\pm)} (1 + i\alpha) - (1 - i\alpha) e^{-2k_1 (h_0/2 + \Delta)}}{(1 + i\alpha) e^{-2k_1 (h_0/2 + \Delta)} - S_{1p}^{(\pm)} (1 - i\alpha)}, \quad (13)$$

де

$$S_{1p}^{(\pm)} = e^{-k_1 h_0} \frac{1 \mp \alpha \left\{ \begin{matrix} \text{tg}(k_0 h_0/2) \\ \text{ctg}(k_0 h_0/2) \end{matrix} \right\}}{1 \pm \alpha \left\{ \begin{matrix} \text{tg}(k_0 h_0/2) \\ \text{ctg}(k_0 h_0/2) \end{matrix} \right\}}. \quad (14)$$

Як відомо [8], дійсна частина полюсів $S_p^{(\pm)}$ -матриць визначає резонансні енергії квазістаціонарних станів електрона $E_{n_z n_p m}^{(s)}$, а уявна – півширини відповідних резонансних смуг $\Gamma_{n_z n_p m}$.

II. Еволюція стаціонарного електронного спектра у триямній закритій ЦКТ та його перехід у квазістаціонарний при зміні висот зовнішніх ЦКТ

Для того, щоб детально проаналізувати, згідно викладеної вище теорії, процес перетворення стаціонарного спектра триямної закритої ЦКТ у квазістаціонарний простої відкритої ЦКТ при $h_1 \rightarrow \infty$, доцільно разом з вивченням залежностей енергій стаціонарних станів $E_{n_z n_p m}(h_1)$, дослідити поведінку ймовірності перебування електрона в межах дії, обмежуючого електрон в ЦКТ висотою

Як показано в роботах [6,7], у відповідних позначеннях відкритої системи, аксіальні хвильові функції $F_{n_z n_p m}^{(\pm)(s)}$ необхідно шукати у вигляді

функцій (11) і потоків густин ймовірностей на межах поділу ($z = h_0/2, h_0/2 + \Delta$) однозначно визначають всі інші коефіцієнти $A_{0p}^{(\pm)}, A_{1p}^{(\pm)}, S_{1p}^{(\pm)}$ та аналітичний вигляд S-матриці

h_0 , потенціалу

$$W_{n_z n_p m} = \int_0^{h_0/2 + \Delta} |F_{n_z n_p m}^{(\pm)}(z)|^2 dz. \quad (15)$$

Всі розрахунки виконувалися на прикладі системи β -HgS/ β -CdS з такими параметрами: $\mu_{\text{HgS}} = 0,036m_0, \mu_{\text{CdS}} = 0,2m_0, U_0 = 1350 \text{ meV}, a_{\text{HgS}} = 5,85 \text{ \AA}, a_{\text{CdS}} = 5,82 \text{ \AA}$.

Геометричні параметри триямної закритої ЦКТ були взяті такі: радіус квантового дроту $\rho_0 = 8 a_{\text{HgS}}$, товщина шарів-бар'єрів $\Delta = 2 a_{\text{CdS}}$, висота внутрішньої ЦКТ $h_0 = 15 a_{\text{HgS}}$. Висоти однакових зовнішніх ЦКТ змінювалися від нуля до нескінченності.

Еволюція електронного спектра ($E_{n_z n_p m}$) триямної закритої ЦКТ при зміні висоти h_1 зовнішніх КТ зображена на рис.2.

З рисунка видно, що при $h_1 = 0$ спектр електрона $E_{n_z 1 m}$ – стаціонарний і співпадає зі спектром $E_{n_z 1 m}^{(s)}$ простої закритої ЦКТ у КД. Зі збільшенням h_1 всі енергетичні рівні $E_{n_z 1 m}$ зменшуються за величиною, утворюючи в околах енергій $E_{n_z 1 m}^{(s)}$ (чи $E_{n_z 1 m}^{(s)}$) антикросінги. Антикросінги утворюють стани однакової парності, і вони зумовлені взаємодією трьох потенціальних ям наносистеми через скінченні

потенціальні бар'єри товщиною Δ . Горизонтальні ділянки залежностей $E_{n_z, 1, m}$ від h_1 відповідають станам електрона, в яких його ймовірність перебування в трьох внутрішніх ділянках наносистеми товщиною $h_0 + 2\Delta$ - максимальна. Як показано в роботі [9], ці горизонтальні ділянки „несуть пам'ять” про розташування енергетичного рівня $E_{n_z, 1, m}^{(s)}$ простої закритої КТ у спектрі трійної закритої ЦКТ у КД, який при $h_1 \rightarrow \infty$ перетворюється в резонансний рівень $E_{n_z, 1, m}^{(s)}$ простої відкритої ЦКТ.

Перед тим, як аналізувати залежності ймовірності перебування електрона у трьох внутрішніх шарах наногетеросистеми $W_{n_z, n_p, m}$ при зміні h_1 , доцільно увести поняття резонансної енергії ($\tilde{E}_{n_z, n_p, m}$), яка відповідає максимальному значенню $W_{n_z, n_p, m}$, і ширини дискретної смуги станів ($2 \tilde{\Gamma}_{n_z, n_p, m}$) – інтервал станів в околі резонансної енергії $\tilde{E}_{n_z, n_p, m}$, на границях якого ймовірності знаходження електрона у трьох внутрішніх шарах трійної закритої ЦКТ у 2 рази менші, ніж максимальна ймовірність $W_{n_z, n_p, m}$ у стані з резонансною енергією $\tilde{E}_{n_z, n_p, m}$.

На рис.3 зображено результати розрахунку ймовірності $W_{n_z, n_p, 1, m}$ ($m = 0, 1$) для різних значень величини h_1 . З рис.3а видно, що при відносно невеликій висоті ($h_1 = 500 a_{\text{HGS}}$) зовнішніх КТ ймовірності знаходження електрона на всіх резонансних рівнях $\tilde{E}_{n_z, 1, m}$ переважають ймовірності його знаходження на обох (чи одному) сусідніх з ним рівнів більше, ніж у 2 рази. Тому поняття півширини ще не виникає. При висоті зовнішніх КТ $h_1 = 2000 a_{\text{HGS}}$ (рис.3б) нижчі резонансні енергетичні стани ($\tilde{E}_{110}, \tilde{E}_{210}, \tilde{E}_{111}$) ще не характеризуються півшириною, однак для вищих

станів з енергіями $\tilde{E}_{310}, \tilde{E}_{211}, \tilde{E}_{311}$ уже виконуються умови виникнення півширини дискретних смуг ($\tilde{\Gamma}_{310}, \tilde{\Gamma}_{211}, \tilde{\Gamma}_{311}$). При висоті зовнішніх КТ $h_1 = 20000 a_{\text{HGS}}$ (рис.3в) вже всі квазидискретні смуги характеризуються своїми півширинами.

Із порівняння рис.4в і рис.4г також видно, що резонансні енергії $\tilde{E}_{n_z, 1, m}$ і відповідні ширини $2 \tilde{\Gamma}_{n_z, 1, m}$ у трійній закритій ЦКТ у КД практично співпадають із резонансними енергіями $E_{n_z, 1, m}^{(s)}$ і ширинами $2 \Gamma_{n_z, 1, m}^{(s)}$ простої відкритої КТ у КД. Зауважимо, що ймовірності при цьому, природно, нормовані по-різному.

Нарешті відмітимо, що досліджений у роботі механізм переходу трійної закритої ЦКТ у КД у просту відкрити ЦКТ у КД дозволяє розв'язувати задачі про екситонні спектри відкритих ЦКТ у КД. Така задача принципово не розв'язується з використанням хвильових функцій квазічастинок типу (11) у відкритих КТ, оскільки вони нормовані на δ -функцію. Однак, згідно описаного у роботі методу, відкрита ЦКТ у КД завжди може бути з достатньою точністю апроксимована відповідною трійною закритою ЦКТ з дуже великою висотою зовнішніх квантових точок. Тепер задачу про екситонний спектр можна розв'язувати, використовуючи добре розроблені методи вторинного квантування з використанням хвильових функцій стаціонарних станів квазічастинок у закритих системах.

Ткач М.В. – доктор фіз.-мат. наук, професор, зав. кафедрою теоретичної фізики.
Маханець О.М. – кандидат фіз.-мат. наук, доцент, докторант кафедри теоретичної фізики.
Довганюк М.М. – аспірант кафедри теоретичної фізики.

[1] C. Thelander, P. Agarwal, S. Brongersma et al. Nanowire – based one – dimensional electronics // *Materialstoday*, 9 (10), pp. 28-35 (2006).
 [2] L.J. Lauhon, Mark S. Gudiksen and Charles M. Lieber. Semiconductor nanowire heterostructures // *Phil. Trans. R. Soc. A*, 362, pp. 1247-1260 (2004).
 [3] Xuedong Hu and S. Das Sarma. Hilbert-space structure of a solid-state quantum computer: Two-electron states of a double-quantum-dot artificial molecule // *Phys. Rev. A*, 61 (6), 062301 (2000).
 [4] Guido Burkard, Georg Seelig, and Daniel Loss. Spin interactions and switching in vertically tunnel-coupled quantum dots // *Phys. Rev. B*, 62 (4), pp. 2581-2592 (2000).
 [5] Ж.И. Алферов, А.Л. Асеев, С.В. Гапонов, П.С. Копьев и др. Наноматериалы и нанотехнологии // *Нано- и микросистемная техника*, 8, сс.3-13 (2003).
 [6] М.В. Ткач, О.М. Маханець, А.М. Гришук. Спектри і часи життя електрона, дірки та екситона у відкритих циліндричних квантових точках, що розташовані у квантових дротах або квантових ямах // *УФЖ*, 50 (12), сс. 1288-1295 (2005).
 [7] Н.В. Ткач, А.М. Маханець. Спектры и времена жизни квазичастиц в открытой квантовой точке, окруженной одинаковыми барьерами в цилиндрической квантовой проволоке // *ФТП*, 47(3), сс. 550-555 (2005).

[8] А.И. Базь, Я.Б. Зельдович, А.М. Переломов. *Рассеяния, реакции и распады в нерелятивистской квантовой механике*. Наука, М. 463 с. (1971).
 [9] Н.В. Ткач, Ю.А. Сети. Свойства электронного спектра в двухъямной закрытой сферической квантовой точке и его эволюция при изменении толщины внешней ямы // *ФТП*, 40 (9), сс. 1111-1119 (2006).

M.V. Tkach, O.M. Makhanets, M.M. Dovganiuk

Evolution of Electron Spectrum on the Heights of the External Quantum Dots in Three-Well Closed Cylindrical Quantum Dot in Quantum Wire

Chernivtsi National University, 58012 Kotsiubynsky Str., 2, Chernivtsi, Ukraine
 e-mail: ktf@chnu.edu.ua

It is developed the theory and investigated the evolution of electron spectrum on the heights of the external quantum dots in three-well closed cylindrical quantum dot in quantum wire. It is established that the physical reason of the transformation of stationary spectrum into the quasistationary one is the redistribution of the probabilities that an electron excited to the resonance state of the cylindrical quantum dot is found in the energy states of the quasistationary band in the entire space of the nanosystem. It is shown that the basic properties of an electron in a simple open cylindrical quantum dot can be reproduced to any specified accuracy in the model of a closed three-well cylindrical quantum dot with sufficiently large heights of the outer quantum dots.

УДК 621.315.592

ISSN 1729-4428

В.І. Бойчук, І.В. Білінський, Р.І. Пазюк, І.О. Шаклеїна

Енергетичний спектр зарядів у періодичних системах сферичних квантових точок

Дрогобицький державний педагогічний університет імені Івана Франка,
вул. Івана Франка, 24, Дрогобич, 82100, Україна
e-mail: pri@startua.com

У роботі визначено енергетичний спектр електронів та дірок системи сферичних квантових точок гетеросистем GaAs/AlAs в наближенні найближчих сусідів. Досліджено залежність енергії квазічастинок від хвильового вектора, радіуса квантової точки та відстаней між ними. Розглянуто генезис енергетичного спектру, що пов'язаний зі зміною розмірності періодичної системи КТ. Визначено ефективні маси частинок для різних підзон та різних точок зони Брілюена.

Ключові слова: енергетичний спектр, квантова точка, надгратка, ефективна маса.

Стаття постуила до редакції 07.11.2008; прийнята до друку 15.09.2009.

Вступ

Декілька десятиліть після роботи Л.В.Келдиша [1] надгратки з квантовими ямами (НГКЯ) досліджувались як експериментально, так і теоретично. Характерною властивістю таких надграток є те, що носії заряду мають квазидвовимірний закон дисперсії, бо лише у двох напрямках зберігається трансляційна симетрія системи. Рух частинок у третьому напрямку визначається додатковим надгратковим потенціалом [2-11], який створюється штучно. Його параметри можна змінювати в широких межах, що веде до суттєвих змін енергетичного спектру квазічастинок. Отже, надгратки є структурами з керованими законами дисперсії квазічастинок.

Виходячи з цього, досліджувались різні властивості надграток. У роботах [2-5] особливу увагу звернуто на оптичні властивості та явища переносу в НГКЯ, встановлено залежність коефіцієнтів поглинання для міжпідзонних і міжзонних переходів від поляризації світла, частоти та різних параметрів НГКЯ. Як і оптичні, транспортні властивості є різко анізотропними. Однією з найбільш цікавих кінетичних властивостей НГКЯ є від'ємна диференціальна провідність. Встановлено також, що в постійному електричному полі, яке паралельне осі надгратки, рух носіїв струму є осциляційним, бо заряди коливаються зі штарківською частотою, а струм дорівнює нулю [5]. Струм виникає лише внаслідок розсіяння носіїв струму [10,11]. З точки зору теорії важливим є питання граничних умов для хвильових функцій

електрона чи дірки, умови виникнення біля меж поділу поверхневих станів. Ці питання розглядаються в роботах [6-9].

Починаючи з 90-х років минулого століття поряд з інтенсивним дослідженням гетеросистем з прямокутними квантовими ямами, до цього часу вивчаються гетеросистеми з квантовими дротами (КД) і квантовими точками (КТ). Значна частина як експериментальних, так і теоретичних робіт [12-29] стосується надграткових систем з КД і КТ [12-17,22-26,28]. Зокрема, знайдено енергетичний спектр електронів, дірок, екситонів, обчислено термоелектричний ефект у надгратках (НГ) з квантових дротів [13-15], досліджено процеси затухання блохівських осциляцій, енергетичний спектр електронів та фононів у надгратках з КТ [16,17,22].

При визначенні енергетичного спектру зарядів, який визначає фізичні властивості НГ, вважається, що вони можуть тунелювати лише вздовж ліній, які з'єднують квантові ями, а в інших напрямках потенціальна енергія частинки на межі КТ чи КД приймає нескінченне значення – тунелювання неможливе.

Мета даної роботи – дослідження електронних та діркових станів в одновимірній, двовимірній та тривимірній надграткових структурах з КТ сферичної форми із врахуванням можливості тунелювання зарядів у матрицю в усіх напрямках.

І. Постановка задачі. Загальні формули

Розглядається надгратка однакових КТ сферичної форми радіуса R , які знаходяться на заданій відстані

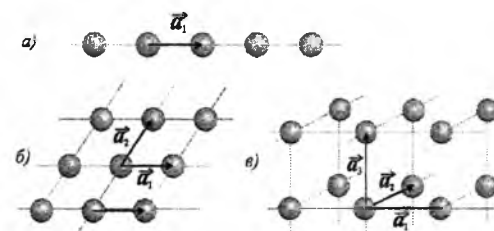


Рис. 1. Надгратки КТ різної розмірності.

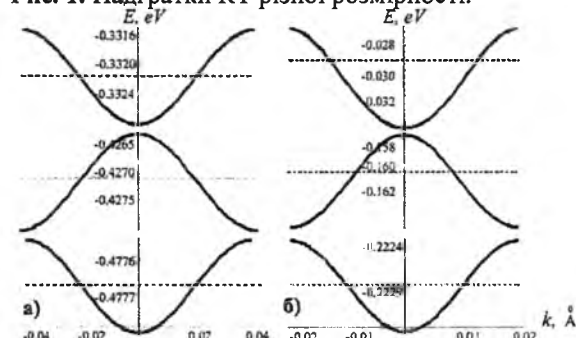


Рис. 2. Закон дисперсії для дірки (а) та для електрона (б).

одна від одної (рис.1). Гамільтоніан електрона (дірки) гетеросистеми у наближенні ефективної маси та параболічного закону дисперсії можна записати у вигляді:

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

де $U(\vec{r}) = \sum V(\vec{r} - \vec{n})$, $\vec{n} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3$,
 $n_i = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, i = 1, 2, 3$

$$V(\vec{r}) = \begin{cases} -V_0, & r < R \\ 0, & r \geq R \end{cases}$$

Рівняння Шредінгера з гамільтоніаном (1) не можна розв'язати точно. У роботі розглядаються підбар'єрні стани, для яких можна використати наближення сильного зв'язку [2-5]. Тоді хвильова функція частинки представляється формулою:

$$\psi(\vec{r}) = \sum_j e^{j \vec{k} \cdot \vec{n}} \varphi(\vec{r} - \vec{n}). \quad (2)$$

Функція $\varphi(\vec{r})$ є власною функцією оператора енергії окремої квантової точки:

$$\hat{H}_0 \varphi_{n,l,m}(\vec{r}) = E_{n,l}^0 \varphi_{n,l,m}(\vec{r}), \quad (3)$$

де $\hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2} \nabla \frac{1}{m^*} \nabla + V(\vec{r})$.

Рівняння Шредінгера (3) розв'язується точно. Хвильові функції станів мають вигляд:

$$\varphi_{n,l,m}(\vec{r}) = R_{n,l}(r) Y_{l,m}(\vartheta, \varphi), \quad (4)$$

де $Y_{l,m}(\vartheta, \varphi)$ – сферична функція, а радіальна хвильова функція записується по-різному залежно від області: $r < R$, $r \geq R$. Для зв'язаних станів, коли

$E_{n,l}^0 < 0$ маємо:

$$R_{n,l}(r) = A j_l(kr), \quad r \leq R, \\ R_{n,l}(r) = B h_l^{(1)}(xr), \quad r > R, \quad (5)$$

де $k = \sqrt{\frac{2m_1}{\hbar^2} (E_{n,l}^0 + V_0)}$, $x = \sqrt{\frac{2m_2}{\hbar^2} |E_{n,l}^0|}$,

$j_l(x)$, $h_l^{(1)}(x)$ – функції Бесселя і Ханкеля. Енергія квантових станів знаходиться з умов зшивання хвильової функції, які задають неперервність хвильової функції та потоку ймовірності:

$$A j_l'(kR) = B h_l^{(1)'}(xR),$$

$$\frac{1}{m_1} A j_l'(kR) = \frac{1}{m_2} B h_l^{(1)'}(xR). \quad (6)$$

m_1^* , m_2^* – ефективні маси частинки у КТ і в матриці відповідно.

Маючи розв'язок рівняння (3), можна записати, на основі функції (2), енергію частинки у НГ. Для цього в роботі використано наближення найближчих сусідів. Отримано:

$$E(\vec{k}) = E_{n,l}^0 + 2 \frac{\sum B_i + P_i \cos ka_i}{1 + 2 \sum A_i \cos ka_i}, \quad (7)$$

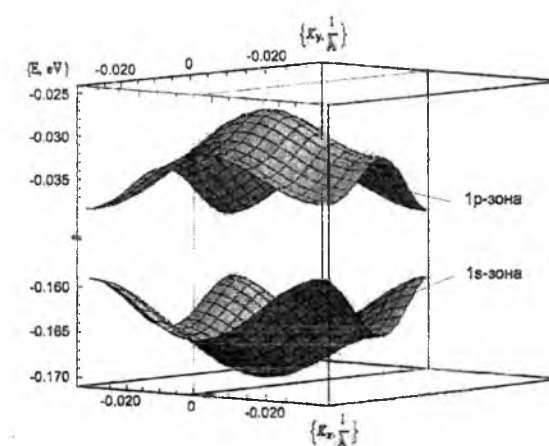


Рис. 3. Закони дисперсії для різних енергетичних станів електрона.

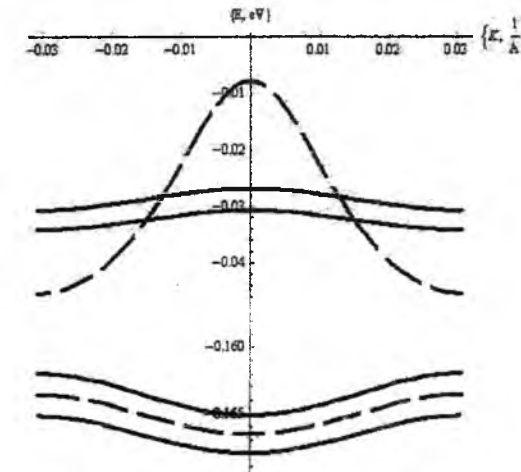


Рис. 4. Закони дисперсії для електронних станів: криві 1,1',1'' для 1s-стану, криві 2,2',2''.

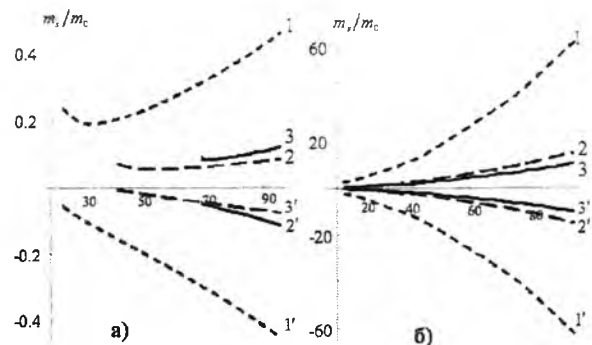


Рис. 5. Залежність безрозмірної ефективної маси одновимірної НГ: а) для електрона, б) для дірки від радіуса КТ: криві 1-3 – ефективні маси $m_s^{(0)}$, криві 1'-3' – ефективні маси $m_s^{(1)}$.

де

$$A_i = \int \varphi^*(\vec{r} - \vec{a}_i) \varphi(\vec{r}) d\vec{r},$$

$$B_i = \int \varphi^*(\vec{r}) V(|\vec{r} - \vec{a}_i|) \varphi(\vec{r}) d\vec{r},$$

$$P_i = \int \varphi^*(\vec{r} - \vec{a}_i) V(|\vec{r} - \vec{a}_i|) \varphi(\vec{r}) d\vec{r}$$

$$k_i = \frac{2\pi}{N_i} v_i, \quad -\frac{N_i}{2} \leq v_i < \frac{N_i}{2},$$

N_i, d_i – довжина ребра надгратки.

На основі (7) можна отримати закон дисперсії носіїв заряду у конкретних надгратках.

II. Аналіз одержаних результатів

Обчислення енергії носіїв заряду гетеросистеми GaAs/AlAs (рис.2) показали, що спектр $E(\vec{k})$ є рядом міні зон. Екстремуми мінізон знаходяться лише в центрі або на краях кожної мінізони Брілюена. З ростом номера мінізони, ширина її збільшується, а відстань між сусідніми мінізонами зменшується. У

зв'язку з тим, що в роботі розглядаються підбар'єрні мінізони, які утворені з локальних станів, вони мають малу ширину тому, що визначаються тунельною прозорістю горбів надграткового потенціалу. Зокрема, для електронів в одновимірній надгратці з $R = 72 \text{ \AA}$, $a_1 = 156 \text{ \AA}$, ширини перших підзон є такими: 1,04 меВ, 6,67 меВ, 7,69 меВ. Число підбар'єрних мінізон залежить від параметрів надгратки (сталих a_1, a_2, a_3 , ефективної маси поблизу екстремумів зон вихідного кристалу, висоти і ширини горбів потенціалу надгратки). Кожному енергетичному рівню частинки у КТ відповідає своя енергетична зона.

У випадку двовимірної надгратки (рис.1,б) функції $E = E(k_1, k_2)$ є поверхнями у k -просторі. На рис.3 показано закони дисперсії для $1s$ ($n_r = 0, l = 0$) та $1p$ ($n_r = 0, l = 1$) енергетичних зон електрона для надгратки з $a_1 = a_2 = a = 12 \text{ \AA}$, $b_1 = b_2 = 18 \text{ \AA}$, $R = 42 \text{ \AA}$. Зважаючи на те, що елементарною коміркою є квадрат, одержано високу симетрію енергетичних поверхонь. Якщо розглянути перерізи заданих поверхонь при $k_2 = 0$ (криві 1' та 2')

та $k_2 = \frac{\pi}{a}$ (криві 1'' та 2''), то видно (рис.4), що для кожної зони функції $E(k_1, 0)$ та $E(k_1, \frac{\pi}{a})$ зміщені по

осі ординат. Для p -зони зсув менший, ніж для s -зони. З порівняння законів дисперсії одновимірної (штрихові 1-, 2-лінії) надгратки та двовимірної (суцільні 1'-, 1''-, 2'-, 2''-криві) надгратки можна зробити висновок, що ширина найнижчої зони у

двовимірній НГ $\left(E\left(\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}\right) - E(0,0) \right)$ є більшою за

Таблиця 1

Ефективні маси електрона при різних конфігураціях трьохвимірної надгратки в різних напрямках, зумовлених вибором \vec{k} .

b_1, b_2, b_3	\vec{k}	$(0,0,0)$ $\left(\frac{\pi}{a_1}, 0, 0\right)$	$(0,0,0)$ $\left(0, \frac{\pi}{a_2}, 0\right)$	$(0,0,0)$ $\left(0, 0, \frac{\pi}{a_3}\right)$
6, 6, 6		0.2613	0.2613	0.2613
		-0.2024	-0.2024	-0.2024
6, 60, 60		0.1998	28.4428	28.4439
		-0.1492	91.6840	91.6874
6, 6, 60		0.2294	0.2294	38.1129
		-0.1747	-0.1747	122.8850
6, 12, 60		0.2156	0.3716	32.9624
		-0.1629	-0.3237	106.2690
6, 18, 60		0.2084	0.6177	30.7233
		-0.1568	-0.6207	99.0441
6, 6, 6		0.2613	0.2613	0.2613
		-0.2024	-0.2024	-0.2024
6, 6, 12		0.2463	0.2463	0.4306
		-0.1895	-0.1895	-0.3789
6, 6, 18		0.2385	0.2386	0.7279
		-0.1828	-0.1828	-0.7353

ширину аналогічної зони одновимірної НГ, тому

$$E_{1s}(k_1, 0) < E_{1s}(k_1) < E_{1s}\left(k_1, \frac{\pi}{a}\right).$$

для $1p$ -стану; криві 1,2 – одновимірні, криві зі штрихами – двовимірні надгратки; криві 1',2' відповідають $k_2 = 0$, криві 1'',2'' – $k_2 = \frac{\pi}{a}$.

Для зон з більшою енергією така умова не виконується (криві 2,2',2''), бо зони одновимірної гратки стають більшими за зони двовимірної НГ. Аналогічна ситуація спостерігається при порівнянні двовимірної та тривимірної НГ.

При заданому радіусі КТ кількість та ширина підбар'єрних міні зон для електрона є іншою, ніж для дірки. Це пояснюється різницею розриву зон провідності і валентних зон кристалів GaAs і AlAs та різницею ефективних мас квазічастинок.

У точках екстремуму функції $E = E(\vec{k})$ можна обчислити ефективну масу квазічастинки, яка буде характеризувати її рух у надгратці:

$$\frac{1}{m_{s,i}} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E}{\partial k_i^2} \Big|_{k_i = k_{ex,i}}$$

де $k_{ex} = 0$ або $k_{ex,i} = \pm \frac{\pi}{a_i}$.

Величина $m_{s,i}$ може бути як додатною, так і від'ємною, залежно від точки екстремуму.

На рис.5 подано залежність m_s від радіуса КТ для різних станів електрона (рис.5а) та дірки (рис.5б). Видно, що в області великих радіусів збільшення R веде до зростання за модулем ефективної маси квазічастинок. Якщо R мале (для кожного стану інша область), залежність $m_{s,i} = m_{s,i}(R)$ є немонотонною. Це можна пояснити впливом тунелювання квазічастинки у матрицю, що враховане у моделі даної роботи. Для більших енергій частинки підбар'єрні стани виникають при більших радіусах, а відповідні $|m_{s,i}|$ стають меншими. Варто відзначити той факт, що в надгратках з $R > 50 \text{ \AA}$ ефективні маси окремої підзони у центрі ($m_s^{(0)}$) та на краях ($m_s^{(1)}$) зони Брілюена з великою точністю збігаються за величиною, але відрізняються за знаком:

$$m_s^{(0)} \approx -m_s^{(1)}.$$

Розглянута модель НГ дозволяє одержати фізичні параметри надгратки з різними величинами a, b та R . У табл.1 подано результати обчислень ефективних

мас надгратки з $R = 42 \text{ \AA}$ у центрі ($m_s(0,0,0)$) чи на краях ($m_s(\frac{\pi}{a_1}, 0, 0)$, $m_s(0, \frac{\pi}{a_2}, 0)$, $m_s(0, 0, \frac{\pi}{a_3})$) зони Брілюена для різних відстаней між КТ (b_1, b_2, b_3). При цьому можна розглянути тривимірну кубічну ($b_1 = b_2 = b_3 = 6 \text{ \AA}$), квазіквадратну ($b_1 = b_2 = 6 \text{ \AA}, b_3 = 60 \text{ \AA}$), квазіодновимірну ($b_1 = 6 \text{ \AA}, b_2 = b_3 = 60 \text{ \AA}$) та інші, менш симетричні надгратки. Як видно з табл.1, для симетричних надграток: $b_1 = b_2 = b_3$, $b_1 = b_2$, існують напрямки в k -просторі, для яких ефективні маси однакові. Порушення просторової симетрії у якомусь напрямку супроводжується відповідною зміною ефективної маси.

Наприклад, для $b_1 = b_2 = b_3 = 6 \text{ \AA}$ одержано $m_s(\frac{\pi}{a_1}, 0, 0) = m_s(0, \frac{\pi}{a_2}, 0) = m_s(0, 0, \frac{\pi}{a_3}) = -0,2024$, якщо $b_1 = b_2 = 6 \text{ \AA}, b_3 = 18 \text{ \AA}$ – $m_s(\frac{\pi}{a_1}, 0, 0) = -0,1828$, $m_s(0, \frac{\pi}{a_2}, 0) = -0,1828$, $m_s(0, 0, \frac{\pi}{a_3}) = -0,7353$.

Аналіз отриманих результатів показує, що зменшення вимірності НГ веде до зменшення модуля ефективної маси частинки.

Таким чином, у роботі розглянуто надгратки різної розмірності квантових точок сферичної форми. Для гетеросистеми GaAs/AlAs визначено енергетичний спектр електронів та дірок. Розглянуто закони дисперсії різних зон системи КТ та проведено їх аналіз для НГ різної розмірності. Досліджено зміну ефективної маси електрона в залежності від конфігурації награтки.

Бойчук В.І. – доктор фізико-математичних наук, професор, директор Інституту фізики, математики та інформатики;
Білинський І.В. – кандидат фізико-математичних наук, доцент, заступник директора Інституту фізики, математики та інформатики;
Пазюк Р.І. – викладач кафедри теоретичної фізики;
Шахлеїна І.О. – викладач кафедри теоретичної фізики.

[1] Л.В.Келдыш. // ФТТ, 8, 2265 (1962).
 [2] Р.Ф. Казаринов, Ю.В. Шмарцев. // ФТП, 5, 800 (1971).
 [3] А.Я.Ших. // ФТП, 6, 1268 (1972).
 [4] А.Я.Ших. // ФТП, 8, 1841 (1974).
 [5] А.П.Силин. // УФН, 147, 485 (1985).
 [6] Perng-fei Yuh and K.L.Wang. // Phys. Rev. B. 38, 13307 (1988).

Прикарпатський національний університет
 імені Василя Стефаника
 код 02125266
НАУКОВА БІБЛІОТЕКА
 75 16 93

- [7] J.N.Schulman, Yia-Chung Chang. // *Phys. Rev. B*. **31**, 2056 (1985).
 [8] M.Steslicka, R.Kucharczyk, M.L.Gl;asser. // *Phys. Rev. B*. **42**, 1458 (1990).
 [9] W.Jaskolski. // *Phys. Rev. B*. **45**, 4398 (1992).
 [10] С.Н.Гринеєв, Г.Ф.Караваєв. // *ФТТ*, **42**, 752 (2000).
 [11] С.И.Борисенко. // *ФТП*, **36**, 1237 (2002).
 [12] Н.В.Ткач, И.В.Пронишин, А.М.Маханец. // *ФТТ*, **40**, 557 (1998).
 [13] В.Н.Головач, Г.Г.Зегря, А.М.Маханец, И.В.Пронишин, Н.В.Ткач. // *ФТП*, **33**, 603 (1999).
 [14] Н.В.Ткач, А.М.Маханец, Г.Г.Зегря. // *ФТП*, **36**, 543 (2002).
 [15] Yu-Ming Lin, M.S.Dresselhaus. // *Phys. Rev. B*. **68**, 075304 (2003).
 [16] И.В.Дмитриев, Р.А.Сурис. // *ФТП*, **36**, 1449 (2002).
 [17] И.В.Дмитриев, Р.А.Сурис. // *ФТП*, **36**, 1460 (2002).
 [18] Г.Ф.Караваєв, В.Н.Чернышов, Р.М.Егунов. // *ФТП*, **36**, 558 (2002).
 [19] В.П.Евтихеев, О.В.Константинов, А.В.Матвеевцев, А.Е.Романов. // *ФТП*, **36**, 79 (2002).
 [20] Г.Ф.Караваєв, В.Н.Чернышов, Р.М.Егунов. // *ФТП*, **36**, 592 (2003).
 [21] K.Suresha, S.S.Kubakaddi, B.G.Mulimani. // *Physica E*, **21**, 143 (2004).
 [22] В.С.Багаєв, Л.К.Водопьянов, В.С.Виноградов, В.В.Зайцев, С.П.Козырев, Н.Н.Мельник, Е.Е.Онищенко, Г.Карчевский. *ФТТ*. **46**, 171 (2004).
 [23] Н.В.Крыжановская, А.Г.Гладышев, С.А.Блохин и др. // *ФТП*, **38**, 876 (2004).
 [24] Л.А.Опенев, А.В.Цуканов. // *ФТП*, **39**, 251 (2005).
 [25] В.А.Кульбачинский, В.А.Рогозин и др. // *ФТП*, **20**, 215 (2006).
 [26] Н.В.Сибирев, В.Г.Талалаев, А.А.Тонких, Г.Э.Цырлин, В.Г.Дубровский, Н.Д.Захаров, Р.Werner. // *ФТП*, **40**, 230 (2006).
 [27] Г.В.Караваєв, С.Н.Гриняев. // *ФТТ*, **48**, 701 (2006).
 [28] В.В.Стрельчук, П.М.Литвин, А.Ф.Коломыс, М.Я.Балах, Yu.I.Mazuz, Zh.M.Wang., G.J.Salamo. // *ФТП*, **41**, 74 (2007).
 [29] V.Zhang and B.Djafari-Rouhani. // *J. Phys.: Condens. Matter.*, **19**, 186209 (2007).

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

ISSN 1729-4428

М.А. Рувінський¹, Б.М. Рувінський²

Вплив дзеркально-дифузного механізму відбивання носіїв заряду на високочастотну внутрішньозонну 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

Розв'язано задачу про високочастотну внутрішньозонну провідність плоского прямолінійного графенового дроту при одночасному врахуванні дифузного і дзеркального механізмів відбивання носіїв заряду від бічних меж дроту. Розрахунки проведені для виродженого зразка n-типу (р-типу) провідності при довільному співвідношенні між шириною дроту і довжиною вільного пробігу носіїв заряду (довжина дроту набагато більша за його ширину).

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

Стаття поступила до редакції 15.06.2009; прийнята до друку 02.09.2009.

V.I. Boichuk, I.V. Bilynskyi, R.I. Pazyuk, I.O. Shakhleina

The Energy Spectrum of Charges in Spherical Quantum Dot Periodic Systems

Ivan Franko Drohobych State Pedagogical University
24 Ivan Franko Str., Drohobych 82100, Ukraine

The electron and hole energy spectrum of the system of spherical quantum dots of the GaAs/AlAs heterosystems is found in the "nearest neighbours" approximation. The dependence of quasiparticle energy on wave vector, quantum dot radius, and distance between particles is studied. The genesis of the energy spectrum related to the change of quantum dot periodic system dimensions is considered. The particle effective masses of different subbands and different points of the Brillouin zone are defined.

Key words: energy spectrum, quantum dot, superlattice, effective mass.

Вступ

В роботі [1] була відкрита нова актуальна область досліджень, пов'язана з властивостями моноатомного шару вуглецевих атомів, що утворюють гексагональну двовимірну кристалічну ґратку – графен. Значну кількість робіт присвячено цікавим електронним властивостям безмежного графену як двовимірного газу безмасових діраківських ферміонів. Зокрема, в роботі [2] було теоретично визначено динамічну провідність безмежного графену, яка складається з двох частин. Перша частина – "внутрішньозонна" провідність, тобто провідність, обумовлена переходами електронів в межах однієї зони. Цей внесок є аналогом класичної провідності Друде-Больцмана. Друга частина – "міжзонна" провідність, яка виникає завдяки переходам електронів з валентної зони в зону провідності та зворотним переходам. Внутрішньозонна провідність є домінуючою при частотах змінного електричного поля $\omega < k_B T / \hbar$, де k_B – стала Больцмана, $\hbar = h / 2\pi$, h – стала Планка, T – абсолютна температура. При більш високих частотах (або низьких температурах) переважає міжзонна провідність, внаслідок відсутності енергетичної щільності між зонами графену. При цьому, коли $\omega > k_B T / \hbar$, міжзонна

провідність має універсальний вигляд, незалежний від параметрів електронного спектра. В межах переважання внутрішньозонної провідності квантовий розгляд призводить до тих самих результатів, що і квазікласичне кінетичне рівняння.

В роботі авторів [3] було докладно розглянуто високочастотну внутрішньозонну провідність обмеженого графену в моделі плоскої прямолінійної смужки графену і враховано вплив класичних розмірних ефектів, пов'язаних з механізмом дифузного відбивання носіїв заряду. Квантовими розмірними ефектами можна нехтувати, якщо характерні лінійні розміри системи значно перевищують середню "теплову" довжину хвилі де Бройля носіїв струму. Коли ж лінійний розмір системи є сумірним або меншим за довжину вільного пробігу носіїв струму, класичні розмірні ефекти повинні бути враховані найбільш повно.

Метою даної роботи є узагальнення і уточнення роботи [3] (в межах розглянутої моделі графенового дроту) на складний випадок одночасного врахування дифузного і дзеркального механізмів відбивання носіїв заряду від бічних меж дроту. Розраховано залежність інтегральної внутрішньозонної провідності від частоти зовнішнього поля, розмірів дроту і довжини вільного пробігу електронів при різних значеннях параметрів дифузно-дзеркального механізму відбивання електронів.

I. Функція розподілу і густина струму при внутрішньозонних переходах в графеновому дроті

Розглянемо модель [3] плоского прямолінійного графенового дроту з великою довжиною L в напрямку осі x і шириною $2d$ в напрямку осі y ($L \gg 2d$, $-L/2 \leq x \leq L/2$, $-d \leq y \leq d$). До кінців такого графенового дроту прикладено змінну напругу частоти ω . Однорідне періодичне в часі t електричне поле $\mathbf{E}(t) = \mathbf{E}_0 \exp(-i\omega t)$ напрямлено вздовж осі x дроту. Як і в [3], скін-ефект не враховується (глибина скін-шару перевищує товщину моноатомного шару графену). Обмежень на співвідношення між шириною дроту $2d$ і довжиною вільного пробігу електрона (дірки) ℓ не накладаємо. Результати надалі викладено для випадку допованого прямолінійного графенового дроту n -типу провідності з хімічним потенціалом електронів $\mu \geq 0$.

Змінне електричне поле частоти ω викликає появу в дроті високочастотного струму \mathbf{j} . При $2d \leq \ell$, зв'язок між \mathbf{E} і \mathbf{j} виявляється суттєво нелокальним, для опису якого необхідно знайти нерівноважну функцію розподілу електронів $f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) = f_0(\epsilon) + f_1(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$, де $f_1(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$ – нерівноважне відхилення f від рівноважної фермієвської функції розподілу $f_0(\epsilon) = (\exp[(\epsilon - \mu)/k_B T] + 1)^{-1}$ з енергією електронів $\epsilon = u|\mathbf{p}| = up$ поблизу "діраківських" точок \mathbf{K} і \mathbf{K}' [1,2], $u \approx 10^6$ м/с – характерна для графену фермієвська швидкість.

Функція розподілу $f_1 \propto \exp(-i\omega t)$ визначається з кінетичного рівняння Больцмана [4]. У наближенні часу релаксації τ і лінійного відгуку носіїв заряду на змінне електричне поле \mathbf{E} кінетичне рівняння має вигляд:

$$-i\omega f_1 + \mathbf{v} \frac{\partial f_1}{\partial \mathbf{r}} + \mathbf{e}(\mathbf{vE}) \frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} = -\frac{f_1}{\tau} \quad (1)$$

де \mathbf{r} – радіус-вектор, $\mathbf{v} = (\partial \epsilon / \partial \mathbf{p}) = up/\mathbf{p}$ – швидкість, e – заряд електрона. Розглянемо крайові умови, які відповідають дзеркально-дифузному механізму [4,5] відбивання електронів від бічних меж прямолінійного дроту:

$$f_1(x, y, p_x, p_y) = \alpha f_1(x, y, p_x, p'_y) \text{ при } \begin{cases} |y| = d, \\ up_y < 0, \end{cases} \quad (2)$$

де (x, y) і (p_x, p_y) – складові радіус-вектора електрона \mathbf{r} та імпульсу \mathbf{p} відповідно; $p'_y = [1 - (2y^2/d^2)]p_y$ – складова імпульсу, яка при дзеркальному відбиванні від бічної межі дроту в точці з $y = \pm d$ переходить в p_y ; α – коефіцієнт дзеркальності (ймовірність дзеркального

відбивання), $0 \leq \alpha \leq 1$. При $\alpha = 0$ маємо умову дифузного відбивання [3], а при $\alpha = 1$ – умову чисто дзеркального відбивання. Значення $\alpha \neq 0$ і $\alpha \neq 1$ відповідають різним варіантам змішаного (дзеркально-дифузного) відбивання електронів.

Розв'язок рівняння (1) при умовах (2) знаходимо методом характеристик [6], враховуючи стрибок [5] функції f_1 в точці відбивання t_n :

$$f_1(t_n + 0) = \alpha f_1(t_n - 0), \quad (3)$$

де знак "+" або "-" позначає границю функції f_1 в точці відбивання t_n справа або зліва за часом прольоту вздовж траєкторії (характеристики). Остаточно отримаємо вираз для функції розподілу f_1 :

$$f_{1k} = A \left[1 - \frac{(1-\alpha) \exp(-vt_k)}{1-\alpha \exp(-vt_0)} \right], \quad k=1,2, \quad (4)$$

$$A = -\frac{e(\mathbf{vE})}{v} \frac{\partial f_0}{\partial \epsilon}, \quad (5)$$

$$v = \frac{1}{\tau} - i\omega, \quad (6)$$

$$t_k \geq 0, \quad t_0 > 0,$$

$$t_1 = \frac{y-d}{v_y} \text{ при } 0 \leq y \leq d, \quad p_y < 0; \quad (7)$$

$$t_2 = \frac{y+d}{v_y} \text{ при } -d \leq y \leq 0, \quad p_y > 0; \quad (8)$$

$$t_0 = 2d/|v_y|. \quad (9)$$

Густина високочастотного струму, який виникає під дією змінного електричного поля, дорівнює

$$\mathbf{j} = g_s g_v \frac{e}{(2\pi\hbar)^2} \int \mathbf{v} f_1(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) d^2 \mathbf{p}, \quad (10)$$

g_s і g_v – спінове і долинне виродження ($g_s = g_v = 2$). Враховуючи напрям електричного поля \mathbf{E} вздовж осі дроту x і формули (4)-(9), одержимо:

$$\mathbf{j}_x = \frac{g_s g_v (eu)^2}{(2\pi\hbar)^2 v} E_x \sum_{k=1}^2 \int \left(\frac{p_x}{p} \right)^2 \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} \right) \times \left[1 - \frac{(1-\alpha) \exp(-vt_k)}{1-\alpha \exp(-vt_0)} \right] \gamma(t_k) d^2 \mathbf{p}, \quad (11)$$

де

$$\gamma(t_k) = \begin{cases} 1 & \text{при } t_k \geq 0, \\ 0 & \text{при } t_k < 0. \end{cases} \quad (12)$$

II. Інтегральна внутрішньозонна провідність графенового дроту при дзеркально-дифузному розсіянні

Після інтегрування (11) по ширині дроту,

визначимо повний струм $I = GU$, де $U = E_x L$ – напруга на кінцях дроту. Тоді отримаємо формулу для розрахунку комплексної інтегральної

провідності дроту:

$$G = \frac{g_s g_v (eu)^2}{(2\pi\hbar)^2 Lv} \sum_{k=1}^2 \int_{-d}^d dy \int \left(\frac{p_x}{p} \right)^2 \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} \right) \left[1 - \frac{(1-\alpha) \exp(-vt_k)}{1-\alpha \exp(-vt_0)} \right] \gamma(t_k) d^2 \mathbf{p}, \quad (13)$$

Враховуючи (7)-(9) і (12), одержимо при $g_s = g_v = 2$:

$$G = G_0 F_\alpha(\eta), \quad (14)$$

$$G_0 = \frac{e^2 k_B T d^2}{\hbar \pi \hbar u L} \ln[1 + \exp(\mu/k_B T)], \quad (15)$$

$$F_\alpha(\eta) = \frac{1}{\eta} \left\{ 1 - \frac{4}{\pi \eta} \left[\frac{1}{3} - (1-\alpha) \int_1^\infty \frac{(\xi^2 - 1)^{1/2}}{\xi^4} \frac{\exp(-\eta \xi)}{1 - \alpha \exp(-2\eta \xi)} d\xi \right] \right\}, \quad (16)$$

$$\eta = (vd/u) = q - i\Omega, \quad q = (d/\ell), \quad \Omega = (\omega d/u), \quad (17)$$

де q – безрозмірна обернена довжина вільного пробігу $\ell = ut$ електрона, Ω – безрозмірна частота змінного електричного поля. При $\alpha = 0$ формули (14)-(16) співпадають з результатами для чисто дифузного розсіяння, докладно розглянутого авторами в [3] (див. в [3] загальні формули (23)-(25) і отримані там залежності модуля $|G/G_0|$ і

аргумента (фази) $\varphi = \arctg(\text{Im } G / \text{Re } G)$ інтегральної внутрішньозонної провідності від Ω і q). Для високочастотного поля при $\Omega \gg q$ ($\omega \gg 1/\tau$) в (14), (17) $\eta = -i\Omega$. При цьому дійсна частина інтегральної провідності

$$\text{Re } G = G_0 \frac{4}{\pi \Omega^2} \left[\frac{1}{3} - (1-\alpha)^2 \int_1^\infty \frac{(\xi^2 - 1)^{1/2}}{\xi^4} \frac{\cos(\Omega \xi)}{(1 + \alpha^2 - 2\alpha \cos(2\Omega \xi))} d\xi \right], \quad (18)$$

уявна частина

$$\text{Im } G = G_0 \frac{1}{\Omega} \left[1 - \frac{4}{\pi \Omega} (1-\alpha^2) \int_1^\infty \frac{(\xi^2 - 1)^{1/2}}{\xi^4} \frac{\sin(\Omega \xi)}{(1 + \alpha^2 - 2\alpha \cos(2\Omega \xi))} d\xi \right]. \quad (19)$$

При довільному співвідношенні між Ω і q слід використовувати формули (14) – (16). Тоді

$$\text{Re } G = G_0 \left\{ \frac{q}{q^2 + \Omega^2} - \frac{4(q^2 - \Omega^2)}{3\pi(q^2 + \Omega^2)^2} + \frac{4(1-\alpha)}{\pi(q^2 + \Omega^2)^2} [(q^2 - \Omega^2)I_1(\alpha, q, \Omega) - 2q\Omega I_2(\alpha, q, \Omega)] \right\}, \quad (20)$$

$$\text{Im } G = G_0 \left\{ \frac{\Omega}{q^2 + \Omega^2} - \frac{8q\Omega}{3\pi(q^2 + \Omega^2)^2} + \frac{4(1-\alpha)}{\pi(q^2 + \Omega^2)^2} [(q^2 - \Omega^2)I_2(\alpha, q, \Omega) + 2q\Omega I_1(\alpha, q, \Omega)] \right\}, \quad (21)$$

де

$$I_1(\alpha, q, \Omega) = \int_1^\infty \frac{(\xi^2 - 1)^{1/2}}{\xi^4} \frac{P(\xi, \alpha, q)}{Q(\xi, \alpha, q, \Omega)} \cos(\Omega \xi) d\xi, \quad (22)$$

$$I_2(\alpha, q, \Omega) = \int_1^\infty \frac{(\xi^2 - 1)^{1/2}}{\xi^4} \frac{P(\xi, -\alpha, q)}{Q(\xi, \alpha, q, \Omega)} \sin(\Omega \xi) d\xi, \quad (23)$$

$$P(\xi, \alpha, q) = \exp(-q\xi)[1 - \alpha \exp(-2q\xi)], \quad (24)$$

$$Q(\xi, \alpha, q, \Omega) = [1 + \alpha^2 \exp(-4q\xi) - 2\alpha \exp(-2q\xi) \cos(2\Omega \xi)]. \quad (25)$$

III. Обговорення отриманих результатів

При чисто дзеркальному розсіянні електронів від бічних меж дроту ($\alpha = 1$) і $\Omega \gg q$ ($q = 0$) з (18) і (19) випливає, що

$$G = G_0 \left(\frac{i}{\Omega} + \frac{4}{3\pi\Omega^2} \right), \quad (26)$$

і при достатньо високих частотах Ω внутрішньозонна провідність стає уявною величиною ($G \approx iG_0/\Omega$). При $\Omega \gg q$ і $q \neq 0$ дзеркальний механізм ($\alpha = 1$), згідно (20)-(25), дає оцінку

$$G \approx G_0 \frac{q + i\Omega}{q^2 + \Omega^2}. \quad (27)$$

При $\alpha = 1$ високочастотний струм задовольняє локальному закону Ома при довільному співвідношенні між шириною дроту $2d$ і довжиною вільного пробігу електрона ℓ . Отже, при чисто дзеркальному відбиванні відсутні нелокальні ефекти подібно до випадку тонкого циліндричного напівпровідникового дроту [5]. З (20)-(25) також випливає макроскопічна асимптотика (27) при $q \gg 1$ ($2d \gg \ell$) незалежно від характеру розсіяння електронів на межах дроту (при довільних α).

На рис. 1 представлено чисельно розраховані графічні залежності модуля безрозмірної внутрішньозонної провідності $|G/G_0| = \sqrt{(\text{Re } G)^2 + (\text{Im } G)^2} / G_0$ і аргумента (фази) $\varphi = \arctg(\text{Im } G / \text{Re } G)$ від безрозмірної частоти Ω змінного електричного поля при різних

значеннях коефіцієнта дзеркальності α для випадку $\omega \gg (1/\tau)$, $q = 0$. Змішаний дзеркально-дифузний механізм істотно впливає на величину $|G/G_0|$ (рис. 1а) і фази (рис. 1б) в залежності від частоти $\Omega = \omega d/u$ (його вплив зменшується з ростом ω і ширини дроту $2d$).

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 (20)-(25), і показано на рис. 2, 3 при різних значеннях коефіцієнта дзеркальності α . Частотні залежності $|G/G_0|$ і зсуву фаз між напругою і струмом φ , наведені на рис. 2а,б при $q = 0.5$, суттєво кількісно відрізняються від випадку $\omega \gg (1/\tau)$ ($q = 0$) при змішаному дзеркально-дифузному розсіянні. Рис. 3а,б ілюструє розраховані чисельно залежності модуля $|G/G_0|$ і фази φ від q при фіксованій величині $\Omega = 1$ і різних значеннях α . В обох випадках зміна α впливає на хід монотонних залежностей $|G/G_0|$ і φ від q (з ростом q ця залежність зменшується).

На рис. 4а,б показано вплив на модуль і фазу безрозмірної інтегральної провідності коефіцієнта дзеркального відбивання електронів α при $\Omega = 1$ і різних значеннях q . Для плоского прямолінійного графенового дроту цей вплив є істотним і має в розглянутому випадку в основному лінійний характер. При збільшенні α відбувається ріст $|G/G_0|$ і φ для $q \ll 1$ (при зменшенні ширини дроту), а з ростом q залежність від α стає більш слабкою.

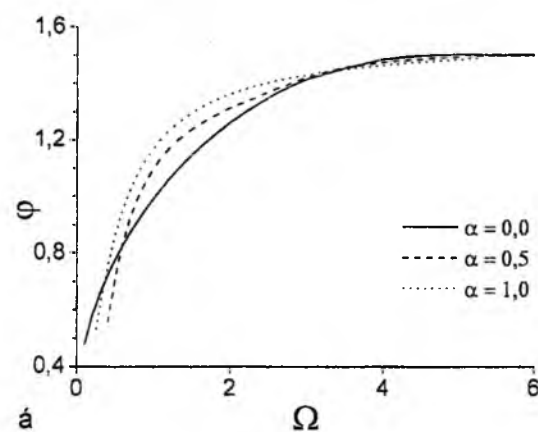
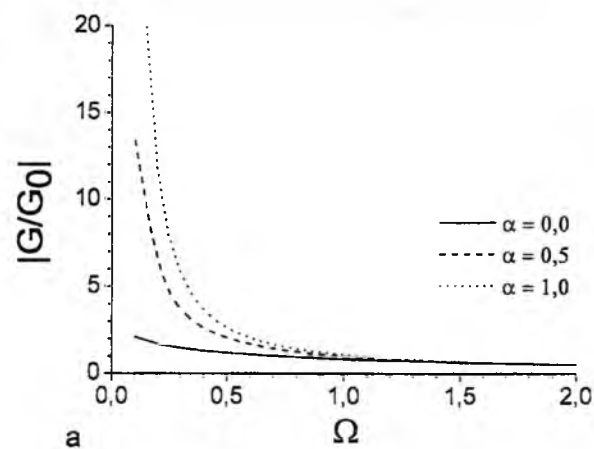


Рис. 1 Залежності модуля $|G/G_0|$ (а) і фази $\varphi = \arctg(\text{Im } G / \text{Re } G)$ (б) від безрозмірної частоти поля Ω ($\omega \gg (1/\tau)$, $q = 0$).

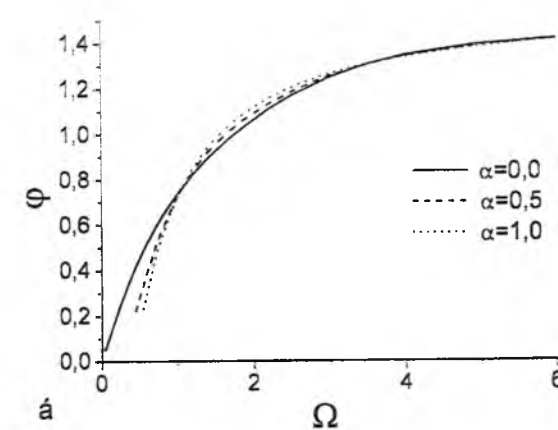
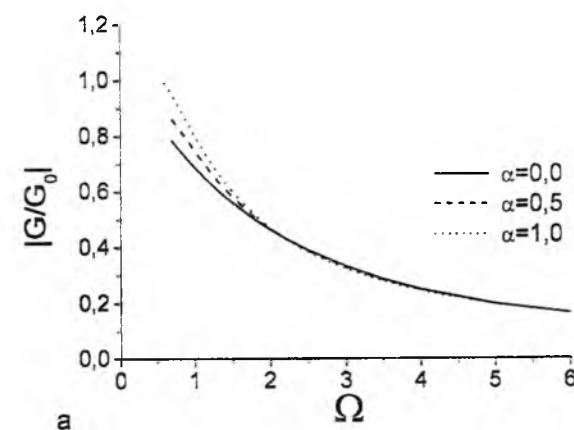


Рис. 2 Залежності модуля $|G/G_0|$ (а) і фази φ (б) від Ω при $q = 0.5$

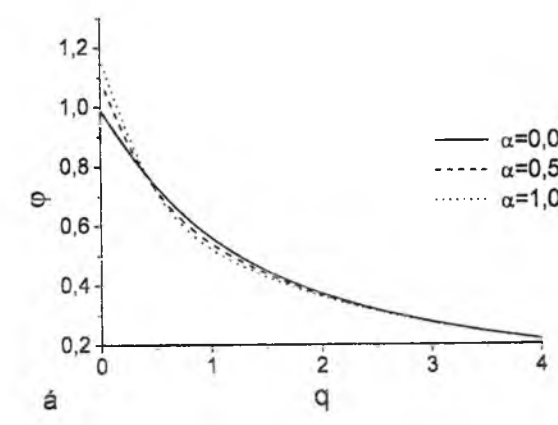
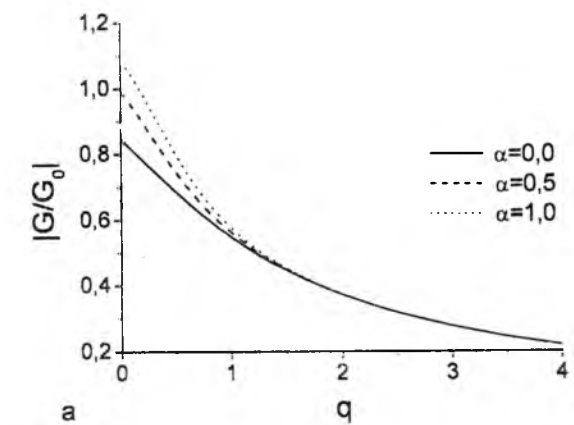


Рис. 3 Залежності модуля $|G/G_0|$ (а) і фази φ (б) від безрозмірної довжини вільного пробігу електрона q при $\Omega = 1$

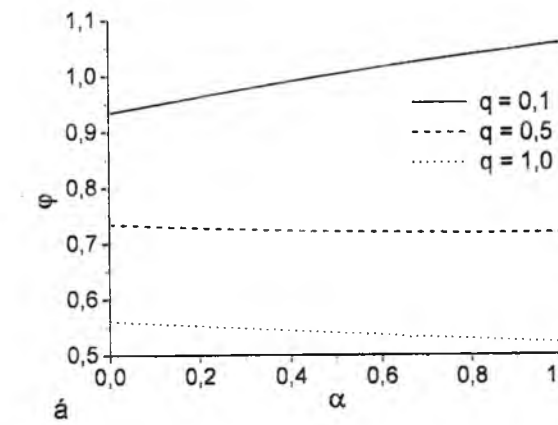
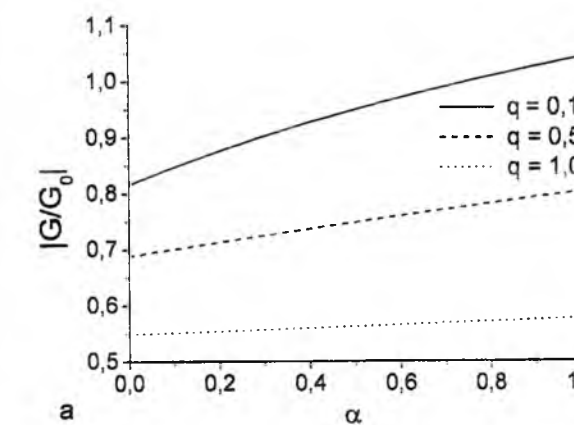


Рис. 4 Залежності модуля $|G/G_0|$ (а) і фази φ (б) від коефіцієнта дзеркальності α при $\Omega = 1$

($\omega d/u$) < 1 у випадку, коли довжина вільного пробігу носіїв заряду перевищує ширину дроту $\ell > 2d$. Зростання відносної долі дзеркально відбитих носіїв заряду (тобто збільшення коефіцієнта дзеркальності α) призводить до збільшення провідності порівняно з випадком чисто дифузного відбивання [3]. При великих безрозмірних частотах $\Omega = \omega d/u$ електричного поля для довільних α відставання струму за фазою від напруги прямує до $\pi/2$, в цьому граничному випадку провідність стає уявною величиною.

Висновки

Класичні розмірні ефекти, обумовлені змішаним дзеркально-дифузним механізмом відбивання носіїв заряду від бічних меж прямолінійної смужки графену (коли довжина її набагато більша за ширину) суттєво впливають на інтегральну провідність розглянутого плоского дроту. Особливо це має місце у низькочастотній області

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.

PACS: 73.22.2F, 73.23.HK

ISSN 1729-4428

- [1] 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).
[2] Л.А.Фальковский. Оптические свойства допированных графеновых слоев // *ЖЭТФ*, **133**(3), сс.663-669 (2008).
[3] М.А.Рувінський, В.М.Рувінський Високочастотна внутрішньозонна провідність прямолінійної смужки графену // *Фізика і хімія твердого тіла*, **10**(3), сс. 529-537 (2009).
[4] А.А.Абрикосов. *Основы теории металлов*. Наука, М., 520с. (1987).
[5] И.А.Кузнецова, Р.Р.Хадчукаев, А.А.Юшканов. Влияние поверхностного рассеяния носителей заряда на высокочастотную проводимость тонкой цилиндрической полупроводниковой проволоки // *ФТТ*, **51**(10), сс.2022-2027 (2009).
[6] В.И.Смирнов. *Курс высшей математики*. Т.4. ГИТТЛ, М., 812с. (1957).

М.А. Ruvinskii¹, В.М. Ruvinskii²

Influence of Specular-Diffuse Reflection Mechanism for Charge Carriers on 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 problem of high-frequency intraband conductivity of plane straight-line graphene wire has been solved with taking into account simultaneously the diffuse and specular mechanisms for charge carriers reflection from the lateral wire borders. The calculations have been fulfilled for the degenerate sample of n-type (p-type) conductivity at arbitrary relation between the wire width and free path length of charge carriers (the wire length is much greater than its width).

А.В. Бабіч, Г.Г. Кравцова, В.В. Погосов, О.В. Томашевський

Тунельний струм відкритої квантової точки–молекулярного транзистора на металевому кластері-диску

*Запорізький національний технічний університет, вул. Жуковського, 64, Запоріжжя, 69063, Україна,
тел. (061) 764-67-33 e-mail: vporosov@zntu.edu.ua*

Досліджено вплив уширення рівнів електрода-кластера на характер вольт-амперної характеристики триелектродної структури. Оцінка уширення електронних рівнів у дископодібних золотих кластерах базується на тунельному ефекті локалізованих електронів при наявності напруги зсуву і кулонівської блокади. При низьких температурах ефект уширення призводить до сильного згладжування вольт-амперної характеристики навіть у структурах на кластерах, які складаються з десятків атомів, що й спостерігається в експериментах.

Ключові слова: одноелектронне тунелювання, металевий кластер, квантування спектра, струмова щільність, уширення рівнів.

Стаття поступила до редакції 04.03.2009; прийнята до друку 15.09.2009.

Вступ

У молекулярних приладах як ключові компоненти використовуються острівці-кластери атомів. На експериментальних вольт-амперних характеристиках (ВАХ) спостерігається щільність струму і згладжені сходи кулонівських і квантових сходів, які ще більше розмиваються з підвищенням температури системи (див., наприклад [1,2]).

Як приклад можна навести тунельний сандвіч: товста плівка Au(111) /ультратонка діелектрична плівка / “острівець” Au / вакуумний проміжок / полікристал Au. Організовані острівці одноатомної висоти на діелектричній плівці для зручності можна розглядати як диски. Принципові особливості обмірюваних залежностей описані в [3, 4], а щільність струму в низькотемпературній межі – в [5]. Загальною рисою експериментальних ВАХ молекулярних структур є той факт, що залежності $I(V)$ являють собою плавні лінії поза щільною струму. Навіть при низьких температурах кулонівська блокада і квантові сходи значно розмиті.

В експерименті [6] було виявлено, що щільність струму в структурі на диску радіусом 2 нм зникає з ростом температури від 5 до 300 К. Така “аномальна” температурна залежність режиму кулонівської блокади і сильного квантування не знаходить пояснення в рамках концепції квазірівноважного електронного газу і резонансного протікання струму через енергетичні рівні електронів у кластері.

Метою роботи є пояснення розмитості кулонівських і квантових особливостей ВАХ молекулярних транзисторів при низьких температурах на основі уширення електронних рівнів в острівцевому електроді за рахунок тунельного ефекту.

І. Загальні співвідношення

Електронні стани вільного кластера у вакуумі не розпадаються і є стаціонарними. Густина електронних станів потенціальної ями з дискретним спектром визначається як

$$\rho(\varepsilon) = 2 \sum_p \delta(\varepsilon - \varepsilon_p), \quad (1)$$

де коефіцієнт 2 ураховує виродження за напрямом проєкції спина, $\delta(x)$ – функція Дірака, індекс p позначає набір квантових чисел (крім спінового), які характеризують одноелектронний стан, енергія якого

$$\varepsilon_p = U_0 - \frac{\hbar^2 k_p^2}{2m_e} \equiv -\frac{\hbar^2 \kappa_p^2}{2m_e}, \quad (2)$$

де U_0 – глибина потенціальної ями, m_e – маса електрона. Відлік енергії передбачається від вакуумного рівня (рис. 1). Стаціонарним станам відповідають полюси матриці розсіювання $S(k)$, які розташовані на дійсній осі площини комплексних значень хвильових чисел k .

Електронні стани кластера стають квазістаціонарними, якщо кластер помістити між

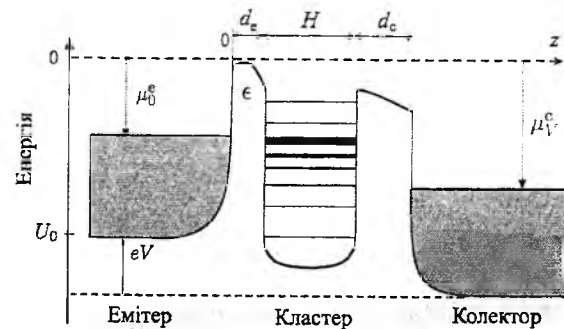


Рис. 1. Енергетична схема структури при прямому включенні з урахуванням уширення рівнів.

электродами. Уширення рівнів відбувається за рахунок тунельного ефекту за аналогією з утворенням зон у кристалі. При включенні поля між електродами уширення рівнів у кластері-квантовій точці збільшується [7]. Тунельний бар'єр є тривимірним і розрахунок уширення в загальному випадку є далеко нетривіальною задачею. Аналітичне рішення задачі про тунельне уширення рівнів можна провести тільки в одномірних випадках для прямокутних бар'єрів (див. [8-10]).

Кінцевий час життя, відповідно до принципу невизначеності, пов'язаний з уширенням одноелектронного рівня. Квазістаціонарним станам відповідають полюси матриці розсіювання $S(k)$, розташовані в нижній напівплощині комплексної площини хвильового вектора. Енергії квазістаціонарних станів стають комплексними, уявна частина яких описує уширення. Стан з добре визначеною енергією замінює нормована крива Лоренца із природною шириною енергетичного рівня γ_p , що характеризує величину розкиду енергії:

$$L_p(\varepsilon) = \frac{1}{2\pi} \frac{\gamma_p}{(\varepsilon - \varepsilon_p)^2 + \gamma_p^2/4} \quad (3)$$

З урахуванням уширення одержуємо модифіковану функцію густини станів

$$\bar{\rho}(\varepsilon) = 2 \sum_p L_p(\varepsilon) \quad (4)$$

Струм, що протікає через квантову гранулу (з обмеженням на її кулонівську нестійкість [3, 4]), визначається рівністю емітерного й колекторного струмів $I^e \equiv I^c \equiv I$ або

$$-e \sum_{n_{\min}}^{n_{\max}} P_n(\bar{\omega}_n^e - \bar{\omega}_n^c) = -e \sum_{n_{\min}}^{n_{\max}} P_n(\bar{\omega}_n^c - \bar{\omega}_n^e), \quad (5)$$

де P_n – ймовірність знаходження “у середньому” n надлишкових ($n > 0$) або відсутніх ($n < 0$) електронів на острівці. P_n визначається розв'язанням

$$\bar{\omega}_n^e = \frac{1}{\pi} \Gamma^e \sum_p \int_{U_0 + \bar{U}^e}^{+\infty} \frac{\gamma(\bar{\varepsilon}^e)}{(\varepsilon' - \bar{\varepsilon}^e)^2 + (\gamma(\bar{\varepsilon}^e)/2)^2} f(\varepsilon' - \mu_V^e; T) [1 - f(\varepsilon' - \bar{\mu}_C^e; T)] d\varepsilon', \quad (7)$$

$$\bar{\omega}_n^c = \frac{1}{\pi} \Gamma^c \sum_p \int_{U_0 + \bar{U}^c}^{+\infty} \frac{\gamma(\bar{\varepsilon}^c)}{(\varepsilon' - \bar{\varepsilon}^c)^2 + (\gamma(\bar{\varepsilon}^c)/2)^2} f(\varepsilon' - \mu_V^c; T) [1 - f(\varepsilon' - \bar{\mu}_C^c; T)] d\varepsilon', \quad (8)$$

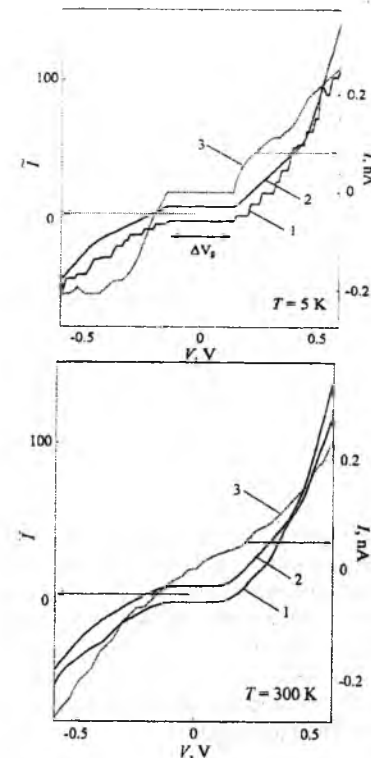


Рис. 2. ВАХ для структури на диску радіусом 2 нм: 1– розрахунок без урахування уширення рівнів, 2– розрахунок з урахуванням уширення рівнів, 3– експериментальна ВАХ з роботи [6]. Обмірюване в [6] значення щільності струму $\Delta V_g = 0.3 \pm 0.075$ еВ при $T = 5$ К і $\Delta V_g \rightarrow 0$ еВ при $T = 300$ К.

керуючого рівняння (master equation) для стаціонарного випадку. Фактично розраховується приведений струм $\tilde{I} \equiv I/(eP_0\Gamma^e)$, де $\Gamma^{e,c}$ – тунельні швидкості, $(-e)$ – заряд електрона. Для знаходження величин P_{n+1}/P_n використовуються рекурентні співвідношення:

$$P_{n+1} = P_n \frac{\omega_n^{in}}{\omega_{n+1}^{out}}, \quad (6)$$

де $\omega_n^{in} = \bar{\omega}_n^e + \bar{\omega}_n^c$ і $\omega_n^{out} = \bar{\omega}_n^e + \bar{\omega}_n^c$ – повні “потoki” електронів з лівого і правого електродів на центральний острівець і назад, а $\bar{\omega}_n^{e,c}$ – парціальні “потoki”, відповідно. Стрілками та верхніми індексами “e,c” позначаються переходи емітер-острівець, колектор-острівець і назад (рис. 1) відповідно до напрямку стрілок [3, 4].

З урахуванням уширення рівнів для прямої вітки ВАХ:

$$\bar{\omega}_n^e = \frac{1}{\pi} \Gamma^e \sum_p \int_{U_0 + \bar{U}^e}^{+\infty} \frac{\gamma(\bar{\varepsilon}^e)}{(\varepsilon' - \bar{\varepsilon}^e)^2 + (\gamma(\bar{\varepsilon}^e)/2)^2} [1 - f(\varepsilon' - \mu_V^e; T)] f(\varepsilon' - \bar{\mu}_C^e; T) d\varepsilon', \quad (9)$$

$$\bar{\omega}_n^c = \frac{1}{\pi} \Gamma^c \sum_p \int_{U_0 + \bar{U}^c}^{+\infty} \frac{\gamma(\bar{\varepsilon}^c)}{(\varepsilon' - \bar{\varepsilon}^c)^2 + (\gamma(\bar{\varepsilon}^c)/2)^2} [1 - f(\varepsilon' - \mu_V^c; T)] f(\varepsilon' - \bar{\mu}_C^c; T) d\varepsilon', \quad (10)$$

де $f(\varepsilon - \mu; T) = \{1 + \exp[(\varepsilon - \mu)/k_B T]\}^{-1}$ – функція розподілу Фермі-Дірака.

З урахуванням прикладеної напруги й зарядки для острівця спектри й хімічні потенціали записуються як [3]

$$\bar{\varepsilon}^e = \varepsilon_p + \bar{E}_C(n \pm 1/2) - e\eta^+ V,$$

$$\bar{\varepsilon}^c = \varepsilon_p + \bar{E}_C(n \mp 1/2) + e(1 - \eta^+) V,$$

$$\bar{U}^e = -e\delta\phi + \bar{E}_C(n \mp 1/2) - e\eta^+ V,$$

$$\bar{U}^c = -e\delta\phi + \bar{E}_C(n \pm 1/2) + e(1 - \eta^+) V,$$

$$-\mu_V^e \equiv W_0^e, \quad \bar{\mu}_C^{e,c} = \mu^s + \bar{U}^{e,c}, \quad \mu_V^c = \mu_0^c - eV,$$

де верхні/нижні стрілки ліворуч відповідають верхнім/нижнім знакам праворуч, відповідно, $W_0^e \equiv -\mu_0^e$ – робота виходу електронів з напівнескінченного металу, μ^s – хімічний потенціал електронів острівця (гранули), $\delta\phi = (\mu^s - \mu_0^{e,c})$ – контактна різниця потенціалів між кластером і електродами (див. рис. 1), \bar{E}_C – зарядова енергія кластера.

Фракція напруги на прямій вітці ВАХ дорівнює

$$\eta^+ = \frac{d_e + eH/2}{\varepsilon(d_e + H) + d_e}, \quad (11)$$

де H – товщина диска; ε – діелектрична проникність шлівки, що покриває лівий електрод. Відповідно до рис. 1 величина $\eta^+ V$ є потенціалом у точці $d_e + H/2$ у випадку відсутності кластера (передбачається, що електричне поле в острівці повністю екрановане). Аналогічно описується і зворотна вітка ВАХ структури ($\eta^- = 1 - \eta^+$).

Спектр хвильових чисел у циліндричній потенціальній ямі глибиною U_0 визначається з умови неперервності логарифмічної похідної хвильової функції на границі ями. Нехтуючи області поблизу ребер основи, спектр електронів у диску обчислюється як

$$\varepsilon_p = U_0 + \frac{\hbar^2}{2m_e} (k_{n_z}^2 + k_{\perp}^2), \quad (12)$$

де k_{\perp} – розв'язок хвильового рівняння для радіального напрямку.

Квантування компоненти хвильового вектора k_z уздовж осі z (рис. 1) диску визначається розв'язком рівняння:

$$k_{n_z} H = n_z \pi - 2 \arcsin(k_{n_z} / k_0), \quad (13)$$

де n_z – цілі числа. Внаслідок того, що тунелювання

відбувається в напрямку z , шукане уширення для спектра k_{n_z} відповідно (12) буде відповідати всьому спектру ε_p .

II. Метод обчислення уширення рівнів

Для розрахунку уширення рівнів у кластері-диску розглянемо розпад станів у спрощеному потенціалі виду

$$V(z) = \begin{cases} U_0, & z < 0, \\ 0, & 0 < z < d_e, \\ U_0, & d_e < z < H + d_e, \\ 0, & H + d_e < z < H + d_e + d_c, \\ U_0, & z > H + d_e + d_c, \end{cases} \quad (14)$$

тобто за відсутності напруги зсуву (рис. 1).

Як розв'язок рівняння Шредінгера виберемо хвильові функції у вигляді

$$\bar{\psi}(z) = \begin{cases} e^{ik_{n_z} z} + B_1 e^{-ik_{n_z} z}, & z < 0, \\ A_1 e^{k_{n_z} z} + B_2 e^{-k_{n_z} z}, & 0 < z < d_e, \\ A_2 e^{ik_{n_z} z} + B_3 e^{-ik_{n_z} z}, & d_e < z < H + d_e, \\ A_3 e^{k_{n_z} z} + B_4 e^{-k_{n_z} z}, & H + d_e < z < H + d_e + d_c, \\ A_4 e^{ik_{n_z} z}, & z > H + d_e + d_c, \end{cases} \quad (15)$$

для потоку електронів зліва направо і

$$\bar{\psi}(z) = \begin{cases} e^{-ik_{n_z} z} + B_5 e^{ik_{n_z} z}, & z > H + d_e + d_c, \\ A_5 e^{-k_{n_z} z} + B_6 e^{k_{n_z} z}, & H + d_e < z < H + d_e + d_c, \\ A_6 e^{-ik_{n_z} z} + B_7 e^{ik_{n_z} z}, & d_e < z < H + d_e, \\ A_7 e^{-k_{n_z} z} + B_8 e^{k_{n_z} z}, & 0 < z < d_e, \\ A_8 e^{-ik_{n_z} z}, & z < 0 \end{cases} \quad (16)$$

для потоку електронів справа наліво, відповідно.

Зшиваючи хвильові функції в точках $z = 0, d_e, d_e + H, d_e + H + d_c$, одержимо систему рівнянь щодо коефіцієнтів A і B , які вирішуємо чисельно методом LU-розкладання.

Повна хвильова функція виражається як

$$\psi(z) = D(\bar{\psi}(z) - S\bar{\psi}(z)), \quad (17)$$

де S – матриця розсіювання.

У точках $z^* \leq 0$ або $z^* \geq H + d_e + d_c$ у континуумах можна записати:

$$\psi|_{z=z^*} = D \sin(k_{n_z} z^* + \delta), \quad (18)$$

$$\left. \frac{d\psi}{dz} \right|_{z=z^*} = Dk_{n_z} \cos(k_{n_z} z^* + \delta), \quad (19)$$

де δ – фаза хвильової функції.

Комбінуючи (17) – (19), знаходимо:

$$\delta = \arctan \left(k_{n_z} \frac{\left. \frac{d\bar{\psi}}{dz} \right|_{z=z^*} - S \bar{\psi}|_{z=z^*}}{\left. \frac{d\bar{\psi}}{dz} \right|_{z=z^*} - S \frac{d\bar{\psi}}{dz}|_{z=z^*}} \right) - k_{n_z} z^*. \quad (20)$$

Підставляючи (20) у (18) з урахуванням (17), одержуємо

$$\left[\frac{k_{n_z}}{\sqrt{\left(\left. \frac{d\bar{\psi}}{dz} \right|_{z=z^*} - S \frac{d\bar{\psi}}{dz}|_{z=z^*} \right)^2 + k_{n_z} (\bar{\psi}|_{z=z^*} - S \bar{\psi}|_{z=z^*})^2}} - D \right] (\bar{\psi}|_{z=z^*} - S \bar{\psi}|_{z=z^*}) = 0. \quad (21)$$

З огляду на умову нормування, нулю може дорівнювати тільки вираз у круглих дужках (21). За цієї умови знаходимо матрицю розсіювання:

$$S = (\bar{\psi}/\bar{\psi})|_{z=z^*}. \quad (22)$$

У нижній півплощині комплексних k поблизу точки k_p методом Мюлера розраховуємо полюс матриці розсіювання $S(k)$ (22). Уявна частина енергії $\hbar^2 k_p^2 / 2m_e$ дає величину уширення. Метод нескладно узагальнити на випадок ненульової напруги зсуву. В цьому випадку підбар'єрні хвильові функції виражаються через функції Ейрі.

III. Обговорення результатів

Моношарові острівці-диски Au, радіуси яких перебувають у діапазоні $2R \in \{1, 8.5\}$ нм, містять $N_0 = R^3 / r_0^3 \approx \{14, 10^3\}$ атомів. Характеристична енергія зарядки кластера \bar{E}_C визначається як $\bar{E}_C = e^2 / C_{\text{eff}}$. Ефективна електрична ємність кластера-диска C_{eff} оцінюється як для сплюсненого сфероїда, мала вісь якого дорівнює H . Більша вісь знаходиться з умови $\pi R^2 H = 4\pi a(H/2)^2 / 3$. При цьому враховується той факт, що диск майже половиною площі своєї поверхні перебуває в контакті з діелектричною плівкою, проникність якої $\epsilon = 3$. Тому використано вираз

$$C_{\text{eff}} = \frac{1 + \epsilon \sqrt{a^2 - (H/2)^2}}{2 \arccos(H/2a)}$$

У даній роботі розрахунки проведено для структур на кластерах, для яких обміряні ВАХ при різних температурах, диска з діаметром $2R = (4 \pm 0.5)$ нм і товщиною $H \approx 0.3$ нм [6]. Внаслідок невизначеності точних розмірів і способу підрахунку числа атомів нами використана модель желе і значення $N_0 = 240$ атомів. Для цього острівця розраховане значення $\bar{E}_C = 0.44$ еВ. Зазначені острівці є немагічними. Енергії нижчого

ϵ^{LV} незайнятого і вищого зайнятого станів ϵ^{HO} у них збігаються.

Виходячи з умов експерименту [6] і виду симетрії прямої і зворотної віток вимірюваних тунельних ВАХ, в якості вихідних параметрів для розрахунків були обрані значення $d_e = 10 \text{ \AA}$, $d_c = 2 \text{ \AA}$ (рис. 1), а також значення параметра $\beta = \Gamma^e / \Gamma^c = 2$.

Розрахункова залежність ВАХ від параметра β без урахування уширення була проаналізована в [4]. Величина щільності струму від цього параметра не залежала. З ростом β зменшувалася/збільшувалася крутість прямої/зворотної віток ВАХ. Для гранульованої плівки теорія в [12] дає схожий результат, однак вимірювання ВАХ в [12] демонструють вплив тунельних опорів (іншими словами – параметра β) на величину щільності струму. Можливо в цьому проявляється вплив уширення внаслідок зміни прозорості бар'єрів і залежність параметра $\beta(V)$. У нашій моделі ці залежності не враховуються зовсім або ж тільки частково.

На рисунку 2 наведені результати розрахунків ВАХ з урахуванням і без урахування ефектів уширення рівнів у кластерах. Для зручності криві злегка зсунуті по вертикалі.

При низьких температурах термостата розрахункові значення струмової щільності ΔV_g задовільно узгоджуються з експериментальними значеннями.

Уширення рівнів розраховано за відсутності напруги зсуву. Тому розрахунок слід розглядати як нижню оцінку уширення для всієї ВАХ. У ямі дископодібної форми реалізуються тільки стани з $n_z = 1$ і 2. Стани з $n_z = 1$ майже не розпадаються. Уширення рівнів з “підзоною” $n_z = 2$ становить приблизно 0.7 еВ. Уширення рівнів “імітує” неперервний спектр у кластері.

Величина щільності струму ΔV_g для немагічних острівців визначається лише величиною енергії

зарядки \bar{E}_C . При $T = 300$ К розраховані величини ΔV_g незадовільно узгоджуються з експериментальними значеннями для структур на дископодібних кластерах. Тому можна зробити висновок, що ємність структури на диску чутлива до температури термостата. Це може бути зумовлено зміною форми острівця одноатомної висоти і його металевих властивостей.

На ВАХ помітні дрібні сходинки квантових сходів (внаслідок дискретності рівнів) і широкі

сходинки кулонівської блокади. З урахуванням уширення електронів острівця квантові сходи стають взагалі непомітними, а кулонівські ефекти зарядки острівця малопомітними. У таких випадках для аналізу зручно користуватися диференціальними залежностями $dI(V)/dV$.

- [1] J. von Delft, D.C. Ralph. Spectroscopy of discrete energy levels in ultrasmall metallic grains // *Phys. Rep.*, **345**(2-3), pp.61-173 (2001).
- [2] S.P. Gubin, Yu.V. Gulayev, G.B. Khomutov, V.V. Kislov, V.V. Kolesov, E.S. Soldatov, K.S., Sulaimankulov, A.S. Trifonov. Molecular clusters as building blocks for nanoelectronics: the first demonstration of a cluster single-electron tunnelling transistor at room temperature // *Nanotechnology*, **13**, pp. 85-194 (2002).
- [3] транзистора на металевому кластері // *Фіз. і хімія тверд. тіла*, **6**(2), стр. 299-306 (2005).
- [4] V.V. Pogosov, E.V. Vasyutin. Effects of charging and tunneling in structure based on magic and non-magic metal clusters // *Nanotechnology*, **17**, pp. 3366-3374 (2006).
- [5] В.В. Погосов, Е.В. Васютин, А.В. Бабич. Влияние перегрева электронов на туннельный ток молекулярного транзистора // *Письма в ЖТФ*, **33**, стр. 1-10 (2007).
- [6] B. Wang, X. Xiao, X. Huang, J. G. Hou, P. Sheng. Single-electron tunneling of two-dimensional gold clusters // *Appl. Phys. Lett.*, **77**(8), pp.1179-1181 (2000).
- [7] О.Л. Лазаренкова, А.Н. Пихтин. Энергетический спектр неидеальной квантовой ямы в электрическом поле // *ФТП*, **32**(9), стр. 1108-1113 (1998).
- [8] А.И. Базь, Я.Б. Зельдович, А.В. Переломов. *Реакции, рассеяние и распады в нерелятивистской квантовой механике*. Наука, М. с. 302 (1971).
- [9] *Туннельные явления в твердых телах*: Пер. с англ./ Под ред. Э. Бурштейна и С. Лундквиста. Мир, М. 340 с. (1973).
- [10] М.Я. Азбель. Время, туннелирование и турбулентность // *Успехи физических наук*, **168**(6), стр.613-623 (1998).
- [11] V.V. Pogosov, O. M. Shtepa. Effect of Deformation on Surface Characteristics of Finite Metallic Crystals // *УФЖ*, **47**(11), с.1065-1071 (2002).
- [12] H. Imamura, J. Chiba, S. Mitani, K. Takanashi, S. Takahashi, S. Maekawa, H. Fujimori. Coulomb staircase in STM current through granular films // *Phys. Rev. B*, **61**(1), pp. 46-49 (2000).

A.V. Babich, G.G. Kravtsova, V.V. Pogosov, O.V. Tomashevskiy

A Tunnel Current of Opened Quantum Dot–Molecular Transistor is on a Metallic Cluster-Disk

National technical university, 64, Joukovsky, Str. Zaporozhia, 69063, Ukraine, tel. (061) of 764-67-33 e-mail: vpogosov@zntu.edu.ua

Investigational influence of add-ins levels of electrode-cluster on character of volt-ampere description of three-electrode structure. The estimation of add-ins of electronic levels in disc-like gold clusters is based on the tunnel effect of noncommunicative electrons at presence of tension of change and coulomb blockade. At low temperatures the effect of add-ins results in the strong smoothing of volt-ampere description even in structures on clusters, which consist of ten of atoms, that and observed in experiments.

УДК 535.373

ISSN 1729-4428

О.М. Бордун, В.В. Лукашук

Люмінесценція керамік вольфраматів вісмуту різної кристалічної структури

Львівський національний університет імені Івана Франка,
буль. Університетська 1, м. Львів, 79000, Україна,
тел. (0322) 964-679, e-mail: bordun@electronics.wups.lviv.ua

Досліджено спектри люмінесценції керамік Bi_2WO_6 , $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$ і $\text{Bi}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$. Методом Алєнцева – Фока проведено розклад спектрів на елементарні складові. Смуги випромінювання з максимумами при 2,93 еВ, 2,43 еВ і 2,85 еВ для сполук Bi_2WO_6 , $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$ і $\text{Bi}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$, відповідно, інтерпретуються як свічення автолокалізованих екситонів Френкеля. Смуги з максимумами при 2,35 і 1,90 еВ, та 2,10 і 1,90 еВ, а також 2,22 і 1,95 еВ відповідно в кераміках Bi_2WO_6 , $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$ і $\text{Bi}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$, зв'язуються зі свіченням центрів, що містять кисневі вакансії.

Ключові слова: кераміка, вольфрамат вісмуту, спектри люмінесценції.

Стаття постуила до редакції 26.02.2009; прийнята до друку 15.09.2009.

свічення. З іншого боку, дані про властивості люмінесценції відомих сполук в системі $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--WO}_3$ є досить актуальними в плані аналізу такої системи на наявність різних структурних фаз.

I. Методика експерименту

Керамічні зразки $\text{Bi}_2\text{W}_x\text{O}_y$ ($x = 1, 2, 3, y = 6, 9, 12$) отримували методом твердофазного синтезу шляхом спікання на повітрі попередньо перемішаної і спресованої суміші оксидів стехіометричного складу. Температура відпалу 1000–1100 °С відповідала температурі утворення $\text{Bi}_2\text{W}_x\text{O}_y$ в системі оксидів $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--WO}_3$ [10,11].

Люмінесцентні властивості отриманих керамік досліджувались при фото-, рентгенівському, катодному і лазерному збудженні. Джерелом фотозбудження була лампа ДКсЭл-1000 з монохроматором ЗМР-3, джерелом рентгенівського збудження – установка УРС-55 А з мідним антикатодом (40 кВ, 2–12 мА). Дослідження люмінесценції при лазерному збудженні проводилося в режимі імпульсного збудження випромінюванням лазера ЛГІ-21 з $\lambda=337,1$ нм. Дослідження катодолумінесцентних властивостей проводилося в режимі імпульсного електронного збудження. Під час вимірювання катодолумінесцентних властивостей електрична схема забезпечувала нульовий потенціал на зразках

Свічення зразків аналізувалося за допомогою монохроматора СФ-4А і реєструвалося фотопомножувачем ФЭУ-51, сигнал з якого через

підсилювач подавався на потенціометр ПДА-1. Постійна кількість квантів світла при вимірюванні спектрів збудження люмінесценції підтримувалася системою автоматичного регулювання ширини щілини монохроматора. Всі спектри коректувалися на селективність установки.

II. Результати і обговорення

Проведені раніше дослідження люмінесценції полікристалічних Bi_2WO_6 [12] і $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$ [13] показують, що свічення даних зразків є широкою неелементарною смугою, форма якої залежить як від умов збудження, так і від часу затримки вимірів відносно початку збудження. Такі спектри свічення малоінформативні, оскільки важливі відомості можна отримати, визначивши параметри індивідуальних смуг, що входять до складу складного спектру. У зв'язку з цим виникає необхідність розділення складного спектру на елементарні складові, тобто знаходження кількості елементарних смуг, їх форми і положення на шкалі частот. Найбільш поширений метод розкладу таких спектрів – метод Алєнцева-Фока [14] і споріднені йому методи кореляційної спектроскопії і факторного аналізу. У роботі розклад спектрів на індивідуальні смуги проводилося за допомогою методу Алєнцева-Фока. Для додаткової перевірки знаходження максимумів елементарних складових використовувався метод похідних від спектрів люмінесценції [15]. В процесі розрахунків використані стандартні програми для обробки оптичних спектрів [16].

Враховуючи, що при кімнатній температурі кераміки $\text{Bi}_2\text{W}_x\text{O}_y$ володіють досить слабким свіченням, дослідження проводилося переважно при 80 К. Крім того, при низьких температурах смуги зазвичай звужуються і зменшується їх взаємне перекриття.

Проведені дослідження показали, що в кераміках Bi_2WO_6 спектри рентгенолюмінесценції (РЛ) складаються з трьох індивідуальних смуг з максимумами при 2,93, 2,36 і 1,90 еВ, тоді як в спектрах люмінесценції при лазерному збудженні виявляється тільки дві смуги з максимумами при 2,35 і 1,90 еВ (рис.1). Максимум фотозбудження керамік Bi_2WO_6 розташований в області 4,8 еВ (рис.2).

У спектрах люмінесценції керамік $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$ при лазерному збудженні і в максимумі фотозбудження при 3,3 еВ, як видно з рис.3, виявляються три індивідуальні смуги з максимумами при 2,43, 2,10 і 1,90 еВ. На жаль, внаслідок слабкої інтенсивності РЛ, а також фотолюмінесценції (ФЛ) при енергії збудження $h\nu < 3,3$ еВ проведення розкладу спектрів керамік $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$ є утрудненим.

У спектрах люмінесценції керамік $\text{Bi}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$, наприклад при збудженні лазером ЛГІ-21, як видно з рис.4, виявляються три індивідуальні смуги з максимумами при 2,85, 2,22 і 1,95 еВ. В той же час в спектрах катодолумінесценції виявляються тільки дві смуги з максимумами при 2,22 і 1,95 еВ.

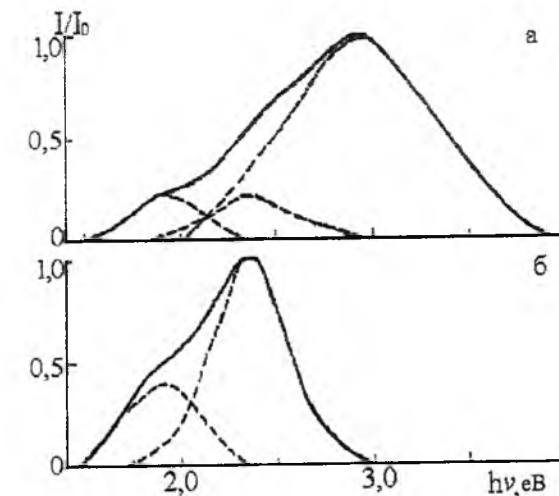


Рис. 1. Спектр РЛ (а) і люмінесценції при лазерному збудженні (б) керамік Bi_2WO_6 , $T=80$ К. Штрихові лінії – елементарні складові.

Свічення люмінофора Bi_2WO_6 пов'язують з випромінювальним дезбудженням аніонного комплексу WO_4^{2-} [12]. Такі комплекси добре вивчені в сполуках MWO_4 ($M = \text{Pb}, \text{Cu}, \text{Zr}$) зі структурою шееліту [17]. Отримані результати підтверджують висловлене припущення: параметри смуг, виділених нами в кераміках Bi_2WO_6 і за допомогою кінетичних досліджень в PbWO_4 [18] приведені в таблиці. У таблиці також приведені елементарні смуги люмінесценції, виділені нами в оксидвольфраматах ітрію і скандію YWO_6 і ScWO_6 [19].

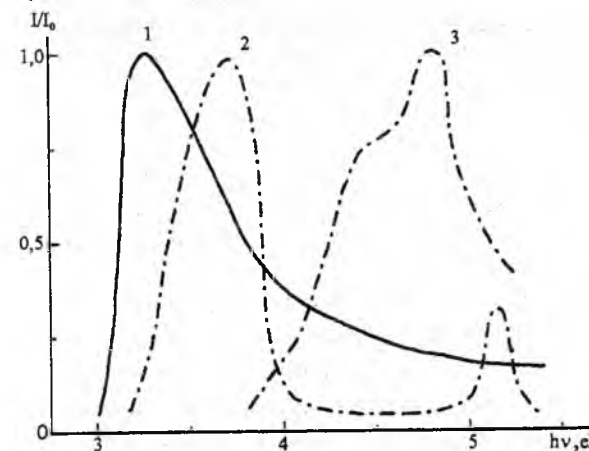


Рис. 2. Спектри збудження керамік $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$ (1), $\text{Bi}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ (2) і Bi_2WO_6 (3) зняті через світлофільтр ЖС-12, $T=80$ К.

Отримані результати при дослідженні люмінесценції керамік $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$ з перовскітоподібною структурою добре узгоджуються з дослідженнями люмінесценції у впорядкованих перовскітах A_2MgWO_6 ($A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) і Ba_2BWO_6 ($B = \text{Mg}, \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Ca}, \text{Si}$) [18]. Зокрема, в спектрах люмінесценції даних впорядкованих перовскітів виявляються смуги люмінесценції в тих же спектральних областях випромінювання. Люмінесценція таких сполук пов'язується з випромінювальним дезбудженням складових

кристалічної ґратки – групи WO_6^{6-} .

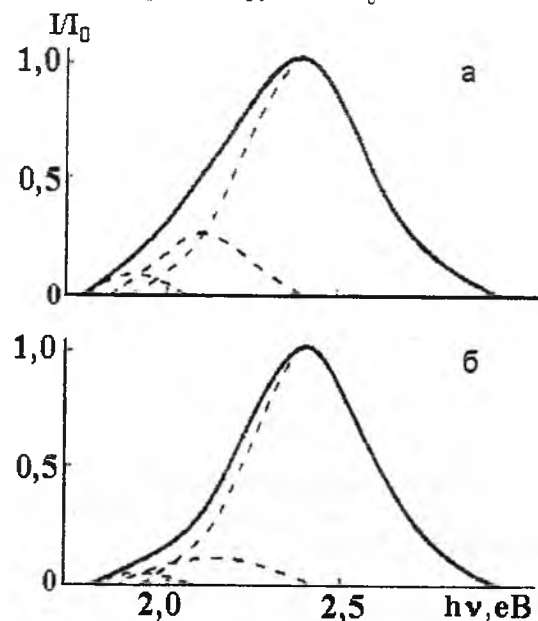


Рис. 3. Спектри ФЛ керамік $Bi_2W_2O_9$ при збудженні в області 3,3 еВ (а) і люмінесценції при лазерному збудженні (б), $T = 80$ К. Штрихові лінії – елементарні складові.

Структура кристалічної ґратки $Bi_2W_2O_9$ [20] показує, що в ній містяться шари Bi_2O_2 і деформовані шари ReO_3 перовскітного типу в комплексах W_2O_7 . Останні містять сполучені кутами WO_6 -октаедри.

Виходячи з кристалічної структури $Bi_2W_2O_9$, люмінесценція даної сполуки може бути обумовлена як випромінюванням Bi_2O_2 -груп, так і WO_6 -груп. Проведені в [13] вимірювання часу загасання люмінесценції дали можливість виключити зв'язок випромінювання $Bi_2W_2O_9$ з випромінюванням Bi_2O_2 -шарів і пов'язати його з випромінюванням WO_6 -груп. Як вказано вище, це узгоджується і з результатами порівняння наших даних з люмінесценцією впорядкованих перовскітів [21].

Якщо врахувати, що випромінювання $Bi_2W_2O_9$ пов'язане з випромінювальним дезбудженням октаедра WO_6^{6-} , то було б цікавим порівняти наші результати з результатами дослідження спектрів люмінесценції в сполуках MWO_4 ($M=Cd, Zn$) із структурою вольфрамату. Випромінювання даних вольфраматів також пов'язують з випромінюванням WO_6^{6-} - груп. Зокрема, в спектрах люмінесценції плівок $Bi_2W_2O_9$ виявляються практично ті ж смуги, що в спектрах люмінесценції $CdWO_4$ і $ZnWO_4$ [22] (таблиця).

Структурні дослідження $Bi_2W_3O_{12}$ [23, 24] також дозволяють виділити в кристалічній ґратці даних сполук комплекси WO_4^{2-} . З такими групами пов'язується люмінесценція в споріднених сполуках $Al_2W_3O_{12}$, $Sc_2W_3O_{12}$, $Lu_2W_3O_{12}$ [25]. Виділені нами смуги люмінесценції в $Bi_2W_3O_{12}$ добре узгоджуються з твердженням, що люмінесценція $Bi_2W_3O_{12}$ пов'язана з випромінювальним дезбудженням комплексу

WO_4^{2-} . Положення максимумів виділених смуг в спектрах $Bi_2W_3O_{12}$ також приведені в таблиці.

Незначні відхилення в спектральному положенні порівнюваних смуг люмінесценції комплексів WO_4^{2-} в кераміках Bi_2WO_6 і $Bi_2W_3O_{12}$, і комплексів WO_6^{6-} в кераміках $Bi_2W_2O_9$ з іншими сполуками в таблиці, ймовірно обумовлені слабкою модифікацією хвильових функцій таких комплексів, особливостями кристалічної структури даних сполук і внаслідок певного домішування хвильових функцій іона Bi^{3+} .

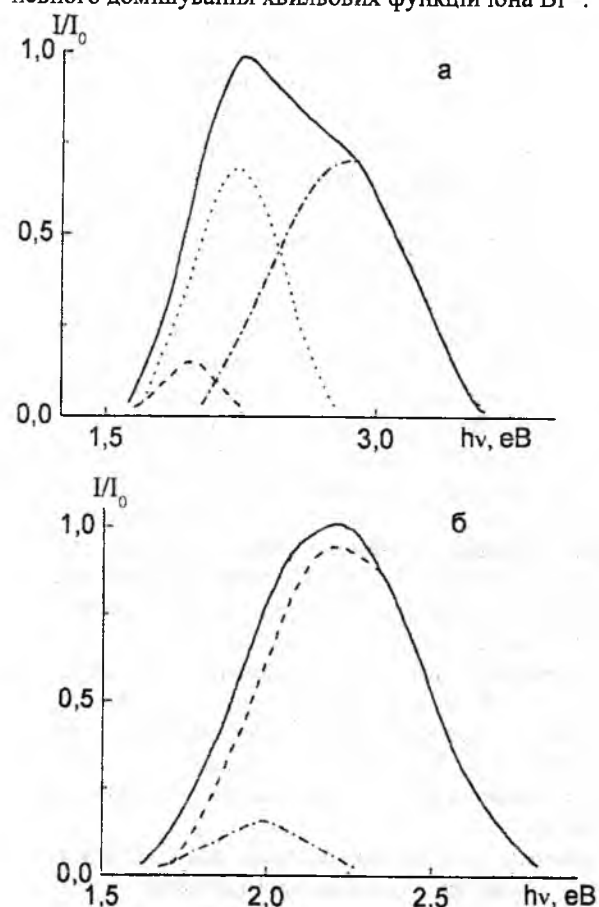


Рис. 4. Спектри люмінесценції керамік $Bi_2W_3O_{12}$ при лазерному збудженні (а) і катодолумінесценції (б), $T=80$ К. Штрихові лінії – елементарні складові.

Великі значення стоксових зсувів (більше 2,0 еВ для керамік Bi_2WO_6 і 1,0 еВ для керамік $Bi_2W_2O_9$ і $Bi_2W_3O_{12}$) і напівширини (більше 0,5 еВ для керамік Bi_2WO_6 і $Bi_2W_3O_{12}$, 0,4 еВ для керамік $Bi_2W_2O_9$ при $T=80$ К) виділених смуг вказують на існування досить сильної електрон-фононої взаємодії, яка в свою чергу свідчить про локальний характер електронних збуджень, які зазнають випромінювального розпаду. Це дає можливість передбачити, що виділені смуги люмінесценції обумовлені радіаційним розпадом збудження, що локалізується на комплексах WO_4^{2-} в кераміках Bi_2WO_6 і $Bi_2W_3O_{12}$, і на комплексах WO_6^{6-} в кераміках $Bi_2W_2O_9$, та релаксованого в найнижчі коливні стани. При цьому, згідно дослідженням [26,

27] основні смуги люмінесценції Bi_2WO_6 з максимумом 2,93 еВ, $Bi_2W_3O_{12}$ з максимумом 2,85 еВ і $Bi_2W_2O_9$ з максимумом 2,43 еВ пов'язуються з автолокалізованими френкелівськими екситонами, що відповідно описують збуджені стани комплексів $(WO_4^{2-})^*$ і $(WO_6^{6-})^*$.

Поява смуг люмінесценції керамік Bi_2WO_6 з максимумами при 2,35 і 1,90 еВ при збудженні в забороненій зоні лазером ЛГІ-21 дає можливість стверджувати, що вони зумовлені електронними переходами за участю локальних рівнів у забороненій зоні. При цьому можливий процес передачі енергії екситонів дефектним рівням з подальшим випромінюванням із цих рівнів, що експериментально спостерігається в спектрах РЛ досліджуваних керамік. При прямому збудженні дефектних центрів світлом з області власного пропускання в спектрі люмінесценції присутні тільки вказані смуги і не спостерігається свідчення смуги з максимумом при 2,93 еВ в кераміках Bi_2WO_6 . Аналогічна ситуація спостерігається і в спектрах $Bi_2W_2O_9$ і $Bi_2W_3O_{12}$, оскільки при їх збудженні світлом з області власного пропускання зафіксований довгохвильовий зсув максимуму спектру ФЛ. Проте, як наголошувалося, слабка інтенсивність свідчення ускладнює проведення кількісних досліджень.

Порівняння інтенсивностей виділених смуг в спектрах люмінесценції керамік, що відпалені на повітрі і в кисні, дає можливість передбачити, що смуги люмінесценції з максимумами 2,35 і 1,90 еВ в кераміках Bi_2WO_6 , 2,10 і 1,90 еВ в кераміках $Bi_2W_2O_9$, а також 2,22 і 1,95 еВ в кераміках $Bi_2W_3O_{12}$ пов'язані з дефектами в підґратці кисню. При цьому можливий запропонований у [18] механізм передачі енергії збудження від екситона до пари "вакансія – WO_3 -група" в кераміках Bi_2WO_6 і $Bi_2W_3O_{12}$ або до пари "вакансія – WO_5 -група" в кераміках $Bi_2W_2O_9$ з подальшим випромінюванням зелено-голубої і червоної емісії.

Таблиця
Смуги випромінювання в спектрах свідчення вольфраматів

Сполука	Спектральне положення максимуму смуги, еВ		
	Bi_2WO_6	2,93	2,35
$Bi_2W_3O_{12}$	2,85	2,22	1,95
Y_2WO_6 [19]	3,02	2,25	1,75
Sc_2WO_6 [19]	2,80	2,36	1,90
$PbWO_4$ [18]	2,80	2,35	1,75
$Bi_2W_2O_9$	2,43	2,10	1,90
$CdWO_4$ [22]	2,50	2,17	1,80
$ZnWO_4$ [22]	2,55	2,14	1,80

Висновки

Таким чином, отримані результати показують, що спектри люмінесценції керамік Bi_2WO_6 , $Bi_2W_2O_9$ і $Bi_2W_3O_{12}$ складаються з трьох індивідуальних смуг. Смуги випромінювання з максимумом при 2,93 еВ в спектрі люмінесценції Bi_2WO_6 , 2,43 еВ в спектрі люмінесценції $Bi_2W_2O_9$ і 2,85 еВ в спектрі люмінесценції $Bi_2W_3O_{12}$ інтерпретуються як свідчення автолокалізованих екситонів Френкеля. Смуги з максимумами при 2,35 і 1,90 еВ в спектрі Bi_2WO_6 , при 2,10 і 1,90 еВ в спектрі $Bi_2W_2O_9$, а також при 2,22 і 1,95 еВ в спектрі $Bi_2W_3O_{12}$ пов'язуються зі свідченням центрів, які містять кисневі вакансії.

Бордун О.М. – д.ф.-м.н., проф. кафедри фізичної та біомедичної електроніки факультету електроніки Львівського національного університету імені Івана Франка.
Лукашук В.В. – аспірант кафедри фізичної та біомедичної електроніки факультету електроніки Львівського національного університету імені Івана Франка.

- [1] М.Е. Глобус, Б.В. Гринев. *Неорганические сцинтилляторы. Новые и традиционные материалы*. Акта, Харків 408 с. (2001).
- [2] T. Takeyama, N. Takahashi, T. Nakamura, S. Itoh. Microstructure characterization of δ - Bi_2O_3 thin film under atmospheric pressure by means of halide CVD on c-sapphire // *J. Cryst. Growth*, **275**, (3-4) сс. 460-466 (2005).
- [3] Л.В. Викторов, А.В. Кружалов, В.Л. Петров и др. *Неорганические сцинтилляционные материалы* Деп. В ВИНТИ 22.10.90, №5433 В90, Свердловск 88 с. (1990).
- [4] J.H.G. Blade, H.R. Kujt, M.A. Laney, G. Blasse. Vibrational spectra of compounds Ln_2MoO_6 and Ln_2WO_6 // *J. Solid State Chem.*, **8** (2) pp.114-119 (1973).
- [5] G. Blasse, H.F. Folkerts, J. Zuidema. The luminescence of lead and bismuth compounds. Prog. Int. Conf. on Inorganic Scintillators and Their Application, SCINT 95, Delft, the Netherland pp. 230-233 (1996).
- [6] N.A. McDowell, K.S. Knight and P. Lightfoot. Unusual high-temperature structural behaviour in ferroelectric Bi_2WO_6 . // *J.Chem. Eur.* **12** pp.1493-1499 (2006).
- [7] E. Raymond, E. Schaak and E. Thomas. Mallouk. Exfoliation of layered rutile and perovskite tungstates. // *Chem. Commun.* **3** pp.706-707 (2002).
- [8] A. Feteiraw and C.D. Sinclair. Sinclair. Microwave Dielectric Properties of Low Firing Temperature $Bi_2W_2O_9$ Ceramics // *J. Am. Ceram. Soc.*, **91** (4) pp.1338-1341 (2008).
- [9] Xu Zhao, Yan Wu, Wenqing Yao, Yongfa Zhu. Photoelectrochemical properties of thin Bi_2WO_6 films. // *Thin Solid Films* **515** pp. 4753-4757 (2007).

- [10] K. Kiyoshi, S. Toshiyuki. Processes in the Reaction of Y_2O_3 with WO_3 // *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **50** (11) pp.2932-2934 (1977).
- [11] А.В. Тюлин, В.А. Ефремов, В.К. Трунов. Полиморфизм оксидовольфраматов TR_2WO_6 . Механизмы структурных перестроек Y_2WO_6 // *Кристаллография*, **34** (4) сс.885-892 (1989).
- [12] G. Blasse, G.J. Dirksen. The luminescence of bismuth tungstates // *Chem. Phys. Lett.*, **85**, (2) pp.150-152 (1982).
- [13] G. Blasse, G.J. Dirksen. Luminescence and energy transfer in bismuth tungstate $Bi_2W_2O_9$ // *Phys. Stat.Sol. A.*, **57** (1) pp.229-233 (1980).
- [14] М.В. Фок. Разделение сложных спектров на индивидуальные полосы при помощи обобщенного метода Алленцева. // *Тр. ФИАН*, **59** сс. 3-24 (1972)
- [15] T.Owen. *Fundamentals of UV-visible spectroscopy*. Hewlett- Packard GmbH, Waldronn, Germany 142 с. (1996).
- [16] А.М. Ржевский, Н.И. Макаревич, П.П. Мардилович. Комплекс программ для математической обработки оптических спектров на микро ЭВМ "Электроника ДЗ-28", препринт Ин-та физики АН БССР, № 513 (1988) 1-57/
- [17] А.М. Гурвич. *Рентгенолюминофоры и рентгеновские экраны*, Москва, Наука 152 с. (1976)
- [18] S.G.Nedel'ko, A.S.Voloshinovskii, M.O.Krisjuk et al. Impure and defect lead tungstate single crystals: x-ray and photoluminescence properties. Prog. Int. Conf. on Inorganic Scatillators and Their Applications, SCINT 95, Delft, thr Netherlands (1996) 263-266.
- [19] О.М.Бордун, А.Т. Стецкив. Центры люминесценции в керамиках оксидовольфраматов иттрия, скандия и висмута // *Журн. прик. спектр.*, **67** (2) сс. 273 – 275 (2000).
- [20] Y. Bando, A. Watanabe, Y. Sekikama et al. New layered structure of $Bi_2W_2O_9$ determined by 1 MV high-resolution electron microscopy // *Acta Cryst.* **A35** pp.142 – 145 (1979).
- [21] Г. Блассе, А.Ф. Корсмит, М. Ван-дер-Пас. О люминесценции WO_6 в упорядоченных перовскитах // *Изв. АН СССР. Сер. физ.*, **37** (4) сс.736 – 737 (1973).
- [22] А.Е. Овечкин, Л.В. Викторов, Л.Л. Нагорная. Импульсная катодолуминесценция кристаллов $CdWO_4$ и $ZnWO_4$ // *Журн. прик. спектр.* **48** (3) сс. 396-401 (1988).
- [23] P.K. Sinhamahapatra, S. Sinhamahapatra, S.K. Bhattacharyya. Dependence of oxidation activity on the structure of bismuth tungstate catalysts // *React. Kinet. Catal. Lett.*, **6** (3) pp.281-286 (1977).
- [24] S.C. Abrahams, J.L. Bernstein. Crystal structure of the Transition-Metal Molybdates and Tungstates. II. Diamagnetic $Sc_2(WO_4)_3$ // *J.Chem. Phys.*, **45** pp.2745-2752 (1966).
- [25] G. Blasse, M. Quwerkerk. Luminescence of doped and undoped aluminum tungstate, scandium tungstate, and lutetium tungstate // *J.Electrochem. Soc.*, **127** (2) pp.429-434 (1980).
- [26] И.Л. Куусманн, Ч.Б. Лушик. Собственная люминесценция ионных кристаллов с автолокализирующимися экситонами // *Изв. АН СССР., Сер. физ.*, **40** (9) сс.1785-1793 (1976).
- [27] И.Л. Куусманн, Г.Г. Лийдья, Ч.Б. Лушик. Люминесценция свободных и автолокализованных экситонов в ионных кристаллах. // *Тр. Ин-та физики АН ЭССР*, **46**, сс. 5-81 (1976).

О.М. Bordun, V.V. Lukashuk

Luminescence Bismuth Tungstate Ceramics of Different Crystal Structure

Ivan Franko L'viv National University, 50 Dragomanov Str.,
L'viv, 79005, Ukraine, e-mail: bordun@electronics.wups.lviv.ua

The spectra of the luminescence of ceramics $Bi_2W_xO_y$ ($x=1, 2, 3, y=6, 9, 12$) are investigated. The decomposition of the luminescence spectra into elementary component has been carried out using the Alentsev-Fok method. The bands of emission with the maxima at 2.93 eV, 2.43 eV and 2.85 eV for compounds Bi_2WO_6 , $Bi_2W_2O_9$ and $Bi_2W_3O_{12}$ respectively are assigned to the emission of the self-trapped Frenkel excitons. The bands of emission with the maxima at 2.35 and 1.90 eV, 2.10 and 1.90 eV and 2.22 and 1.90 eV respectively in ceramics Bi_2WO_6 , $Bi_2W_2O_9$ and $Bi_2W_3O_{12}$ are concluded to be associated with oxygen vacancies.

Key words: ceramics, bismuth tungstate, spectra of luminescence.

УДК 621.794'4: 546.48'24

ISSN 1729-4428

Б.К. Остафійчук¹, М.Я. Сегін¹, І.І. Будзуляк¹, Р.В. Ільницький¹,
В.О. Коцюбинський¹, Д.І. Попович², Л.С. Яблонь¹

Структурні зміни нанодисперсного TiO_2 внаслідок лазерного опромінення

¹Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76025, Україна, ivan-budzulyak@rambler.ru, тел: +(03422) 59-61-82
²Інститут проблем прикладної механіки і математики ім. Я.С.Підстригача НАН України,
вул. Наукова, 3-б, м. Львів, 79060, Україна, тел. (032) 2638377

Встановлені зміни морфології та структури нанорозмірного TiO_2 анатазної форми, викликані дією лазерного опромінення ($\tau_1 = 15$ нс, $\lambda = 1,06$ мкм) у залежності від тривалості опромінення та енергії в імпульсі. Визначені оптимальні параметри лазерного опромінення, при яких ступінь «гостьового» навантаження зростає від $x = 3,14$ до $x = 5,32$.

Ключові слова: нанодисперсний діоксид титану, лазерна модифікація, анатаз, рентгеноструктурний аналіз, параметри ґратки.

Стаття поступила до редакції 03.07.2009; прийнята до друку 15.09.2009.

Вступ

Інтенсивні дослідження із вдосконалення катодного матеріалу для джерел електричного струму з інтеркаляційним механізмом струмоутворення в основному направлені на активування наявних та формування нових «гостьових» позицій як в процесі синтезу матеріалу, так і шляхом його модифікації тим чи іншим методом [1]. Одним з таких методів є опромінення матеріалу імпульсами лазера, що, як відомо [2], дозволяє цілеспрямовано впливати на його фізико-хімічні властивості.

У цьому плані особливий інтерес представляє діоксид титану анатазної форми, «гостьові» позиції якого характерні для катодів джерел струму з інтеркаляційним механізмом струмоутворення. Раніше нами було показано [3], що лазерно опромінений нанодисперсний діоксид титану являється перспективним матеріалом для літєвих джерел струму, а отже дослідження структурних змін у TiO_2 , викликаних лазерним опроміненням, є необхідним для розуміння механізмів, які призводять до зростання величини «гостьового» навантаження, а, відповідно, і до збільшення питомих енергетичних характеристик.

Метою даної роботи є дослідження впливу лазерного опромінення на структуру нанорозмірного TiO_2 та оптимізація режимів опромінення для використання даного матеріалу в якості катодного матеріалу у тривольтових літєвих джерелах струму.

Об'єктом дослідження в роботі слугував нанодисперсний діоксид титану анатазної форми фірми "Aldrich". Середній розмір полікристалічних частинок становив 80 нм. Вихідний матеріал опромінювався імпульсами Nd:YAG-лазера ($\lambda = 1,06$ мкм), що працював в режимі модульованої добротності (тривалість імпульсу $\tau = 15$ нс, частота слідування імпульсів $f = 28$ Гц). Опромінення зразків здійснювалось як при фіксованій енергії в імпульсі ($E = 0,02$ Дж) і різній тривалості опромінення (1, 3, 5, 7, 9, 11,15 хв.), так і при різних енергіях в імпульсі (0,02; 0,03; 0,04 Дж) і практично однакової тривалості опромінення.

Рентгенодифрактометричні дослідження нанокристалічних матеріалів TiO_2 проводились на дифрактометрі ДРОН-4-07 з фокусуванням рентгєнівських променів за схемою Бреґґа-Брентано у випромінюванні мідного аноду ($\lambda = 1,54178$ Å) та Ni-фільтром в геометрії відбивання. Обробка рентгєнограм проводилась методом Рітвелда за допомогою програмного пакету FullProf [4]. Дифрактограми опромінених систем зразків зображено на рис. 1.

Аналіз отриманих дифрактограм вказує на порушення координації атомів титану і кисню. Подібні трансформації структури допускають флуктуації кутів і довжин зв'язку O – Ti – O, двограних кутів кисневих октаєдрів і взаємних розміщень останніх в ґратці оксиду. Порушення координації атомів найбільш ймовірно пов'язане з тим, що внаслідок теплової дії лазерного променя

гратка переходить в пружно – деформований стан, а після припинення дії опромінення відбувається релаксація матриці, проте її повернення в попереднє положення вже не відбувається. Таким чином, спостерігається зміна параметрів ґратки, а, отже, і розміри «гостьових» позицій, в яких інтеркальовані іони літію можуть займати свої позиції. Крім цього,

чого звільняються входи до каналів матриці і зростає кількість «гостьових» позицій. Хоча рентгенодифрактометричні дані не зафіксували фазового переходу анатаз → рутил, тепловий удар поверхні, ймовірно, призводить до появи зародків рутильної фази, що є ще одним фактором зміни морфології поверхні частинок (рис. 3). Це, в свою чергу, призводить до

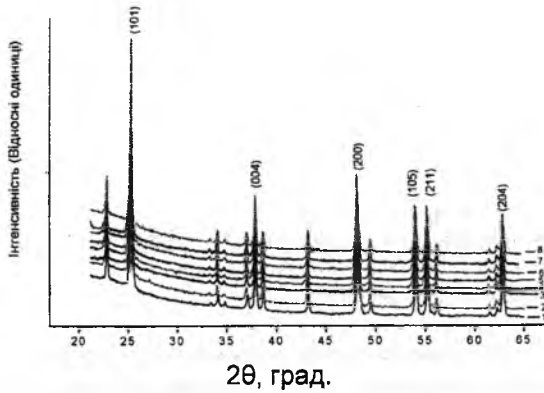


Рис. 1. Дифрактограми систем зразків TiO₂ опромінених лазером енергією 0,02 Дж: 1 – вихідний, 2 – 1хв., 3 – 3 хв., 4 – 5 хв., 5 – 7 хв., 6 – 9 хв., 7 – 11 хв., 8 – 15 хв.

локалізація теплової енергії призводить до зменшення напружень між кристалітами, виокремленням поверхневих зерен і, таким чином, зростає роль міграції іонів літію по міжзеренних границях.

Морфологію частинок вихідного TiO₂ вивчали з допомогою трансмісійного електронного мікроскопа (прилад JEM-100 CX II). Прискорююча напруга при його роботі складала 100 кВ (рис. 2).

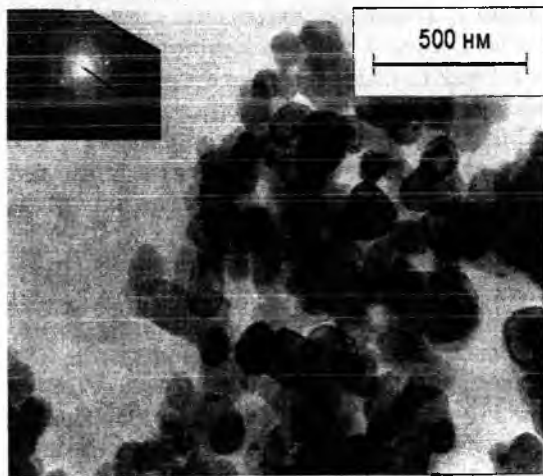


Рис. 2. Фотографія вихідного нанодисперсного діоксиду титану TiO₂ фірми «Aldrich». У кутку показана електроннограма матеріалу.

Відомо [5], що поверхня TiO₂ як правило, містить різні зв'язані органічні домішки (гідроксильні групи, карбіди, нітрати і т. д.) навіть в ультравакуумних умовах. Дія лазерного променя призводить до руйнування цих зв'язків, внаслідок

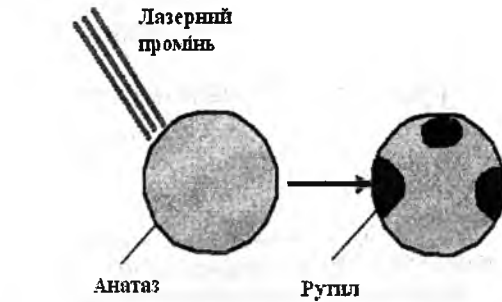


Рис. 3. Можлива поява в анатазі зародків рутильної фази під тепловою дією лазера.

збільшення питомої поверхні катодного матеріалу і, таким чином, покращуються умови для входження іонів літію в структуру матеріалу-«господаря».

У табл. 1 наведено зміни параметрів ґратки TiO₂

Таблиця 1
Структурні параметри та величина «гостьового» навантаження лазерно опроміненого нанокристалічного діоксиду титану

№ зразка	Час опромінення, хв.	Параметри ґратки, Å		Гостьове впровадження Li ⁺
		a	c	
1	0	3,7756	9,4921	3,5
2	1	3,7755	9,4920	1,5
3	3	3,7754	9,4919	2,75
4	5	3,7796	9,5013	4,31
5	7	3,7757	9,4925	2,15
6	9	3,7831	9,5174	1,65
7	11	3,7749	9,4898	1,7
8	15	3,7841	9,5177	1,88

та величина «гостьового» навантаження у залежності від тривалості лазерного опромінення при фіксованій енергії в імпульсі.

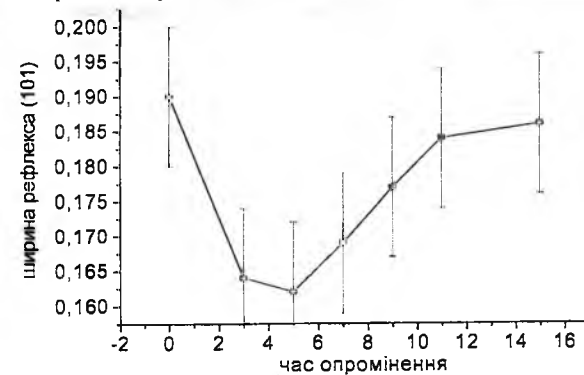


Рис. 4. Ширина рефлексу в залежності від часу опромінення лазером діоксиду титану.

Встановлено, що на залежності ширини рефлексу від часу опромінення при фіксованій енергії в імпульсі (E = 0,02 Дж) при t = 5 хв. спостерігається мінімум (рис. 4), а кількість впроваджених в структуру катодного матеріалу іонів літію є максимальною (x = 4,31) (табл. 1). Подальше збільшення часу опромінення веде до різкого зменшення ступеня впровадження літію (рис. 5). Це можна

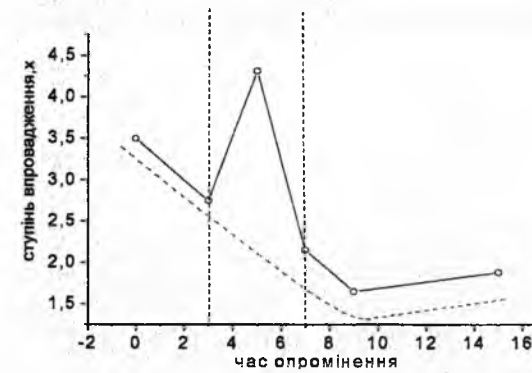


Рис. 5. Ступінь «гостьового» літійового впровадження у структуру TiO₂ в залежності від часу опромінення лазером діоксиду титану.

пояснити тим, що при подальшому збільшенні тривалості опромінення, очевидно, спостерігається швидке спікання окремих кристалітів та руйнування каналних напрямків у структурі TiO₂ та утворення заірних шарів у приповерхневих зонах кристалітів. Це підтверджується уширенням дифракційних ліній лазерно-опромінених зразків. При цьому пористість приповерхневої зони різко спадає, що призводить до зменшення електрохімічних характеристик.

Рентгеноструктурний аналіз опроміненого діоксиду титану показує ступінчасту поведінку («зростання-спад») величини параметрів a та c тетрагональної ґратки анатазу в даному часовому інтервалі (рис. 6). Згідно з даними рентгенівської дифрактометрії, збільшення тривалості опромінення

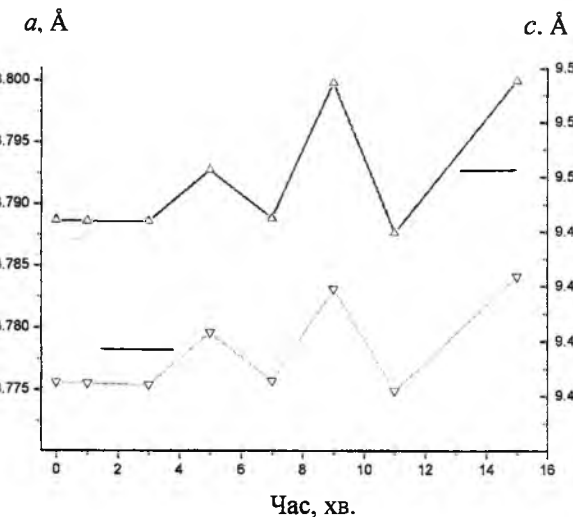


Рис. 6. Параметри комірки анатазу після лазерного відпаду з різним часом опромінення.

для вихідного зразка при густині енергії 0,02 Вт/см² при тривалості опромінення до 3 хв не впливає на параметри тетрагональної елементарної комірки анатазу. Починаючи з тривалості опромінення, рівній 5 хв. Синхронно зростають сталі ґраток. Величина відхилень виходить за межі похибки реєстрації, яка становила ±0,002-0,003 Å (рис.6), причому спостерігається загальна тенденція до зростання обох параметрів при збільшенні тривалості опромінення. Цей факт може бути пояснений релаксацийними процесами в приповерхневих шарах частинок після локального підвищення температури при наявності значних градієнтів температурних полів. Сталі ґраток вихідного зразка до опромінення становлять відповідно 3,7756 на 9,4921 Å, і є меншими порівняно з аналогічними структурними параметрами для нанодисперсного анатазу, зафіксованими в роботі [6], які становили 3,7867 на 9,5149 Å, відповідно. Тобто лазерне опромінення усуває залишкові внутрішні напруги в частинках наноматеріалу, які проявляються в процесі швидкого остигання частинок при пірогенному синтезі і, таким чином, призводить до синхронного росту параметрів ґратки нанодисперсного TiO₂.

У табл. 2 наведено параметри ґратки та величини «гостьового» навантаження лазерно опроміненого TiO₂ для різних енергій в імпульсі, інтервал тривалості опромінення від 4,5 до 5,5 хв.

Порівнюючи дані табл. 1 і табл. 2 можна

Таблиця 2
Структурні параметри та величина «гостьового» навантаження лазерно опроміненого діоксиду титану для різних значень енергії в імпульсі

№ зраз.	Енергія в імпульсі, Е, Дж	Час опромінення, хв.	Параметри ґратки, Å		Гостьове впровадження Li ⁺
			a	c	
1	0	0	3,776	9,492	3,145
2	0,02	4,5	3,783	9,497	5,319
3	0,02	5	3,783	9,497	2,358
4	0,02	5,5	3,780	9,510	1,978
5	0,03	4,5	3,782	9,502	3,320
6	0,03	5	3,782	9,502	2,836
7	0,03	5,5	3,782	9,502	2,184
8	0,04	4,5	3,777	9,501	3,737
9	0,04	5	3,782	9,502	3,277
10	0,04	5,5	3,777	9,501	4,412

констатувати той факт, що дія лазерного опромінення тривалістю 5 ± 0,5 хв., навіть при різних значеннях енергії, призводить до таких змін структури матеріалу, при яких кількість «гостьових» позицій є значно вищою в порівнянні з вихідним матеріалом.

Оскільки приповерхнева зона, в якій відбувається поглинання випромінювання займає лише близько кількох відсотків об'єму частинки, то локалізація теплової енергії викликає процес твердофазного росту окремих кристалітів поверхне-

вої зони частинки, з наступним порушенням міжкристалітних дислокаційних границь, виокремленням приповерхневих зерен, зменшенням напруг між окремими кристалітами та формуванням канално-пористої морфології поверхні частинки. Це сприяє збільшенню «гостьового» навантаження при інтеркаляції TiO_2 іонами літію.

Висновки

1. Встановлено часові і енергетичні параметри лазерного опромінення нанодисперсного TiO_2 , при яких зміна параметрів ґратки призводить до збільшення ступеня «гостьового» навантаження у порівнянні з неопроміненими зразками.

2. Лазерне опромінення пірогенного нанодисперсного TiO_2 з тривалістю опромінення 5 хв. і більше призводить до синхронного зростання сталих тетрагональної комірки, тобто має місце релаксація залишкових напруг, які утворені внаслідок швидкого остигання частинок при пірогенному синтезі.

Робота виконана в рамках проекту CRDF і Міністерства освіти і науки України.

Остафійчук Б.К. – доктор фізико-математичних наук, член-кореспондент НАН України, завідувач кафедри матеріалознавства і новітніх технологій Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника;
Сегін М.Я. – молодший науковий співробітник Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника;
Будзуляк І.І. – аспірант кафедри матеріалознавства і новітніх технологій Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника;
Ільницький Р.В. – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри матеріалознавства і новітніх технологій Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника;
Коцюбинський В.О. – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри матеріалознавства і новітніх технологій Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника;
Попович Д.І. – кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник Інституту прикладних проблем механіки і математики НАН України;
Яблонь Л.С. – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри теоретичної і експериментальної фізики Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

УДК 621.315.592

ISSN 1729-4428

А.О. Дружинін, І.П. Островський, Ю.М. Ховерко, С.І. Нічкало Особливості створення нанорозмірних кристалів кремнію

Національний університет "Львівська політехніка",
вул. С. Бандери, 12, Львів, 79013, Україна, тел. (032) 2582144, e-mail: druzh@polynet.lviv.ua

У роботі вивчено особливості створення ансамблю квантових нанодотин Si методом хімічної газофазової епітаксії у закритій бромідній системі з використанням золота як ініціатора росту. Процес вирощування нанодотин Si включає два етапи. Перший етап полягає в утворенні крапель Si-Au на пластині кремнію, які в процесі росту утворюють полікристалічний шар товщиною ~100 нм. На другому етапі з крапель виростають нанодотини Si з середнім діаметром 100 нм. Зроблено припущення, що полікристалічний шар є засобом для створення високого локального пересичення в областях утворення нанодотин і таким чином є необхідною умовою виникнення нанодотин.

Ключові слова: квантові нанодотини, хімічна газофазова епітаксія, закриті бромідна система.

Стаття постуила до редакції 01.06.2009; прийнята до друку 15.09.2009.

- [1] А. М. Скундин, О. Н. Ефимов, О. В. Ярмоленко. Современное состояние и перспективы развития исследованый литиевых аккумуляторов // *Успехи химии*, 71(4), сс. 378-398, (2002).
- [2] А. Б. Черемисин, А. А. Величко, В. В. Путролайнен, А. Л. Пергамент, Н. А. Кулдин // *Фундаментальные исследования*, (6), (2008).
- [3] Б.К. Остафійчук, Р.В. Ільницький, І.М. Будзуляк, І.І. Григорчак, І.Ф. Миронюк, В.І. Мандзюк, В.В. Угорчук. Особливості інтеркаляції літієм вихідного та лазерно опроміненого нанодисперсного TiO_2 // *Фізика і хімія твердого тіла*, 5(4), сс. 776-782 (2004).
- [4] Rodriguez-Carvajal J. Program FullProf. 2k (Version 2.90. Sep. 2004. LLB JRC).
- [5] А.К. Гатин, М.В. Гришин, Ф.И. Далидчик, С.А. Ковалевський. Туннельная спектроскопия гидроксильированной поверхности оксида титана // *Тезисы молодых ученых XIX симпозиума "Современная химическая физика"* (2007).
- [6] Wagemaker M., Kearley G.J., van Well A.A., Mutka H., Mulder F.M. Multiple Li positions inside oxygen octahedra in lithiated TiO_2 anatase // *Journal of the American Chemical Society*, 125, pp. 840-848, (2003).

В.К. Ostafiychuk¹, М. Sehin¹, І.І. Budzulyak¹, R.V. Ilnytsky¹, V.O. Kothyubynsky,
D.I. Popovych², L.S. Yablon¹

Structural Changes of Nanodispersion TiO_2 as a Result of Laser Irradiation

¹Stefanyk Precarpathion National University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine

²Pidstryhach Institute for Applied Problems of Mechanics and Mathematics проблем прикладної механіки і математики ім.
Я.С.Підстригача НАН України,
3-b, Naukova Str., L'viv, 79060, Ukraine, Phone: (380-32) 2638377

There changes of morphology and structure of nanodimension TiO_2 of anataz forms, caused by action of laser irradiation ($\tau_i = 15$ ns $\lambda = 1,06$ μm) in dependence on duration of irradiation and energy in an impulse are set. Definite optimum parameters of laser irradiation, at which the degree of the «guest» loading grows from $x = 3,14$ to $x = 5,32$.

Вступ

Ниткоподібні кристали кремнію широко використовуються для створення сенсорів фізичних величин (температури, тиску, деформації тощо), дієздатних у широкому інтервалі температур, включаючи криогенні [1]. Проте здебільшого перспективним для сенсорів є використання нанодотин Si, SiGe, зокрема для створення наноелектромеханічних систем. Такі кристали мікронних розмірів вирощуються у закритій бромідній системі методом хімічних транспортних реакцій [2]. Умови вирощування нанодотин Si на сьогодні ще не є достатньо вивченими. Відомо, що нанодотини кремнію вирощують з вихідних матеріалів Si та Br_2 згідно механізму ПРК [3]. Процес вирощування складається з двох етапів. Перший – утворення крапель Si-метал на пластині кремнію. На другому етапі з крапель Si-метал виростають нанодотини Si. Існує чимало методів формування квантових точок Si-метал [4]. Найбільш прецизійним є нанолітографія. Проте даний метод потребує великих економічних затрат. Створення приладів на основі наноструктур потребує пошуку нових методів з використанням технологій самоорганізації [5].

Метою даної роботи є вивчення особливостей створення ансамблю квантових точок та нанодотин Si методом хімічної газофазової епітаксії у закритій бромідній системі.

І. Експериментальні результати

Для одержання ансамблю нанодотин кремнію процес вирощування передбачав проведення таких технологічних операцій:

- напилення плівки металу-ініціатора росту на кремнієву підкладку;
- вирощування нанодотин у закритій бромідній системі.

У нашому випадку нанодотини кремнію вирощували з використанням золота як ініціатора росту. Процес отримання плівок золота відбувався за допомогою термічного випаровування матеріалу в установці вакуумного розпилення (УВР). У результаті на кремнійовій підкладці орієнтації $\langle 100 \rangle$ були вирощені плівки золота різної товщини – від 3 до 10 нм. Дослідження в АСМ показали, що плівки були однорідними за структурою. Після нагріву підкладки до температури 600°C відбувалася коагуляція золота в краплі Si-Au. Середній діаметр крапель Si-Au істотно залежить від товщини вирощених плівок і зменшується від 100 до 40 нм зі зменшенням товщини плівки від 9 до 4 нм (рис. 1, 2).

Для вирощування нанодотин Si у закритій бромідній системі використовувалася ретосва установка, детально описана в [2, 6]. Для переносу кремнію в зону кристалізації створювався градієнт концентрації за рахунок перепаду температур між зоною розчинення і зоною кристалізації (рис. 3). Як показали дослідження дифузійного масопереносу кремнію в системі Si-Br, найбільш ефективний і стабільний масоперенос створюється за градієнту

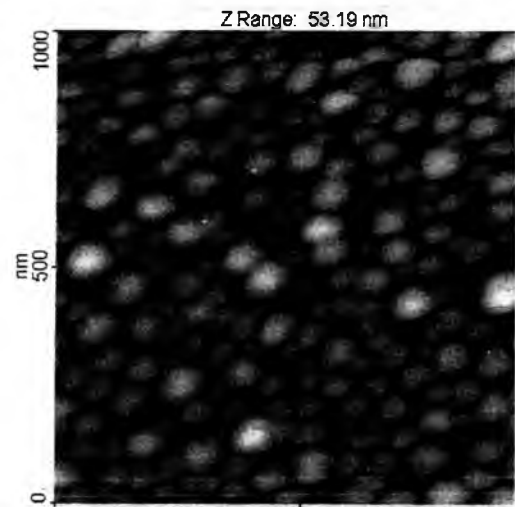


Рис. 1. Розподіл капель Si-Au на Si підкладці з плівкою золота товщиною 9 нм після відпалу за 600°C.



Рис. 2. Вигляд Si-підкладки з плівкою золота товщиною 4 нм після відпалу за 620°C.

температур $\Delta T = 200-250$ °C, температури зони розчинення 900°C і сумарного тиску в системі $P = 0,1-1,0$ атм [7]. Для забезпечення такого тиску в системі задавали концентрацію бромру 0,5-1 мг/см³. За цих умов температура зони кристалізації становила ~ 650°C.

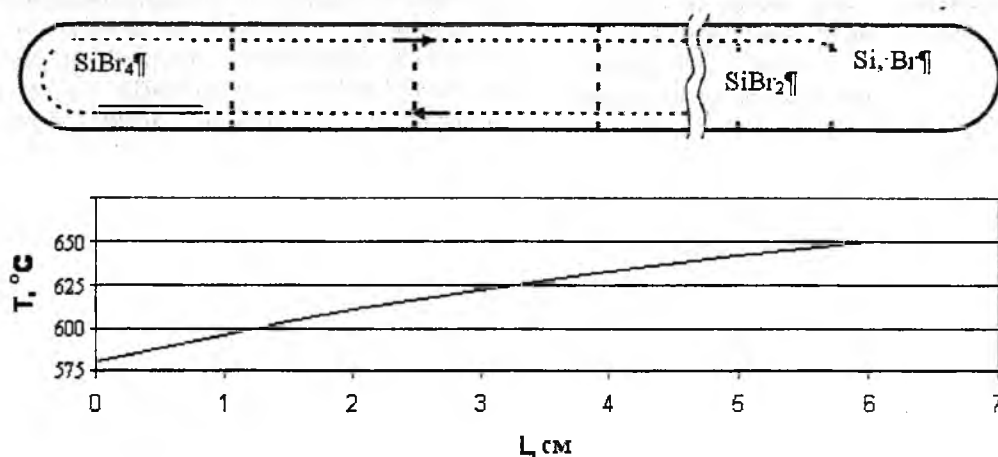


Рис. 3. Схематичне зображення вмісту ростової ампули (а) та розподіл температури по довжині зони кристалізації (б).

Після завантаження ампули (вихідний кремній, бром та кремнієва підкладка з попередньо нанесеною плівкою Au) її відкачували до тиску $\sim 10^{-5}$ мм рт. ст. і поміщали в піч типу СУОЛ-0,44/2 з регулюванням температури, щоб забезпечити вказані вище температурні режими для вирощування нанодротин Si. Проведено низку ростових експериментів з різним часом термообробки $t = 5-30$ хв, різною концентрацією транспортуючого агента $n_{Br} = 0,1-1$ мг/см³ та різною товщиною осадженої золотої плівки на підкладку.

Можна відзначити такі закономірності вирощування нанодротин кремнію:

- 1) на першій стадії росту на підкладці утворюється полікристалічний шар товщиною приблизно 100-200 нм;
- 2) на другій стадії відбувається ріст нанодротів.

Результати проведених експериментів показали, що збільшення часу термообробки і товщини плівки, а також підвищення концентрації бромру приводить до зростання середнього діаметра утворених кремнієвих НД, що й зображено на рис. 4. На вершинах кристалів добре помітні застигли краплі. Проведений мікросондовий аналіз поверхні підкладок з нанесеною плівкою золота показав, що це дійсно є краплі сплаву Si-Au.

Щодо дослідження умов вирощування полікристалічного шару, були проведені дві серії експериментів:

- 1) вирощування нанодротин Si з острівкової (1 нм) плівки золота;
- 2) вирощування нанодротин Si на підкладці з попередньо створеними кратерами.

Обидві серії експериментів привели до утворення дендритної структури приповерхневого шару, з якої згодом починають рости нанодротини Si. Відмінним у цих двох серіях експериментів є середні розміри дендритів. У першій серії (на підкладці з острівковою плівкою золота) середній розмір дендритів становить приблизно 100 нм (рис. 5). У другій серії експериментів (у кратерах) утворюються короткі кільцеподібні аморфні нитки Si з середнім діаметром

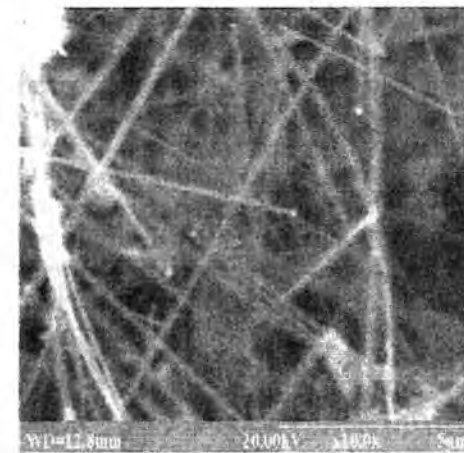


Рис. 4. Мікрофотографія нанодротин Si, одержаних у закритій бромідній системі за умов Тросту=630 °C, t=15 хв з різною концентрацією бромру: а), $n_{Br} = 1$ мг/см³; б) $n_{Br} = 0,1$ мг/см³.

близько 500 нм (рис. 6). Аналіз елементного вмісту дендритів та аморфних ниток Si показав наявність у них підвищеного вмісту кисню (до 2 ат. %). Ймовірно, дендрити та аморфні нитки утворюються за участі SiO₂. Згодом на фоні аморфної фази чи дендритної основи починають з'являтися нанодротини Si з середнім діаметром близько 100 нм (рис. 5).

Основним недоліком ростових експериментів у закритій системі є одержання нерегулярного ансамблю нанодротів. Причиною цього є участь нанесеного на підкладку золота у хімічній транспортній реакції, в результаті чого утворені зародки Si-Au можуть швидко мігрувати вздовж підкладки в області локального переохолодження або перерозподілятися на ній.

II. Аналіз проведених експериментів

Отже, результати проведених експериментів у закритій бромідній системі показали можливість отримання ансамблів нанодротин Si з середнім діаметром 100 нм. Проте не вдалося уникнути утворення полікристалічного шару на підкладці і отримати нанодротини з розмірами 10-20 нм.

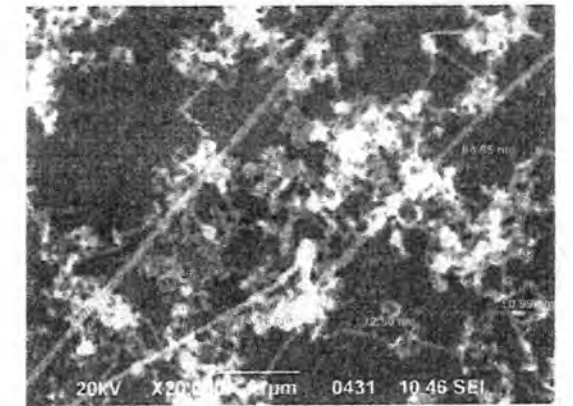


Рис. 5. Нанодротини Si, одержані у закритій бромідній системі на підкладках з острівковою плівкою золота.



Рис. 6. Утворення аморфних ниток у кратерах на підкладці кремнію.

Особливості росту нанодротин можна пояснити з врахуванням впливу ефекту Гіббса-Томсона. Згідно [3] швидкість росту нанодротин описується виразом:

$$V = b \left[\left(\frac{\Delta\mu_0}{kT} - \frac{2\Omega\alpha_{nk}}{kTd} \right) \right]^n \quad (1)$$

де Ω - питомий об'єм, α_{nk} - питома вільна енергія фазової границі "пара-конденсована пара", $\Delta\mu_0/kT$ - пересичення над плоскою поверхнею, b - кінетичний коефіцієнт кристалізації, d - діаметр утвореного кристала, n - показник степеня, який може змінюватися від 1 до 2. Врахування ефекту Гіббса-Томсона дозволяє оцінити критичні (найменші) діаметри утворених нанодротів. Виходячи з формули (1), критичний зародок d_{kp} можна отримати за умови $V=0$:

$$\frac{\Delta\mu_0}{kT} = \frac{2\Omega\alpha_{nk}}{kTd_{kp}} \quad (2)$$

Підставляючи у формулу (2) параметри росту, зокрема питомий об'єм атома кремнію $\Omega=7 \cdot 10^{-23}$ см³, величину поверхневої енергії $\alpha_{nk}=580$ ерг/см² та температуру вирощування $T \approx 870$ К, отримуємо, що критичний діаметр нанодротини $d_{kp} = 100$ нм відповідає пересиченню в парі $\Delta\mu_0/kT \approx 0,1$. Ця величина пересичення відповідає умовам проведення ростових експериментів. Тому навіть у разі мінімальної товщини нанесеної плівки золота розмір коагульованих капель Si-Au становив 10-20 нм, а

середній діаметр утворених нанодротів змінювався в околі 100 нм. Для отримання нанодротин з середнім розміром $d_{\text{кр}} = 10$ нм необхідне пересичення $\Delta\mu_0/kT \rightarrow 1$. Великого пересичення можна досягнути завдяки присутності полікристалічного чи дендритного шару на підкладці. За рахунок термодифузії атомів кремнію з вістрів дендритів чи вершин полікристалів створюються високі локальні пересичення у місцях зародження та подальшого росту нанодротин. Тому поряд з нанодротинами з переважаючим діаметром 100 нм можливе утворення нанокристалів і меншого діаметру. Утворення ансамблю нанодротин, в свою чергу, служить для росту більш товстих "віскерів" за рахунок тих самих процесів термодифузії атомів ростового матеріалу з вістрів нанодротів.

нанодротів під час їх вирощування за механізмом пара-рідина-кристал. Показано, що реальному пересиченню в системі $\Delta\mu_0/kT \approx 0,1$ відповідає критичний діаметр 100 нм, що добре узгоджується з експериментальними результатами. Зроблено припущення, що полікристалічний шар (зокрема дендрити) кремнію, який утворюється на підкладці перед ростом нанодротин, є засобом для створення високого локального пересичення в областях утворення нанодротин і може приводити до виникнення нанокристалів меншого діаметру.

Робота виконана за часткової підтримки проекту УНТЦ №4080.

Дружинін А.О. – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри;
Островський І.П. – кандидат фізико-математичних наук, доцент;
Ховерко Ю.М. – старший науковий співробітник, кандидат технічних наук;
Нічкало С.І. – аспірант кафедри напівпровідникової електроніки.

Висновки

На основі експериментів з вирощування нанодротин кремнію у закритій бромідній системі методом хімічних транспортних реакцій з використанням золота як металу ініціатора росту одержано ансамблі нанодротин Si з середнім діаметром 100 нм. На основі врахування ефекту Гібса-Томсона визначено критичний діаметр

- [1] A. Druzhinin, E. Lavitska, I. Maryamova et al. Studies of piezoresistance and piezomagneto-resistance in Si whiskers at cryogenic temperatures // *Cryst. Res. Technol.*, **37**, pp. 243-257, (2002).
- [2] A. Druzhinin, I. Ostrovskii. Investigation of Si-Ge whiskers growth by CVD // *Phys. Stat. Sol. (C)*, **1(2)**, pp. 333-336, (2004).
- [3] Е.И. Гиваргизов. *Рост нитевидных и пластинчатых кристаллов из пара*. Наука, М. 303 с. (1977).
- [4] N. Wang, Y. Cai, R.Q. Zhang. Growth of nanowires // *Materials Science and Engineering*, **60**, pp. 1-51 (2008).
- [5] Y. Wu, R. Fan and P. Yang. Block-by-block growth of single-crystalline Si/SiGe superlattice nanowires // *Nano Letters*, **2(2)**, pp. 83-86, (2002).
- [6] A.A. Druzhinin, I.P. Ostrovskii, Yu.M. Khoverko, Ya.V. Gij. Peculiarities of Si-Ge whisker growing by CTR method // *Functional materials*, **12(4)**, pp. 738-741, (2005).
- [7] І.П. Островський, М.С. Фружинський, І.О. Рудий, А.І. Клімовська. Дослідження вирощування субмікронних ниткоподібних кристалів кремнію // *Електроніка*, **430**, с. 11-16, (2001).

A.A. Druzhinin, I.P. Ostrovskii, Yu.M. Khoverko, S.I. Nichkalo

Peculiarities of Silicon Nanowires Growth

Lviv Polytechnic National University,
12, S. Bandery Str., Lviv, 79013, Ukraine, tel. (032) 2582144, e-mail: druzh@polynet.lviv.ua

The paper deals with a study of growth peculiarities of Si nanowires array by CVD method in closed system. The wires were grown from Si and Br₂ precursors with use of Au as initiator of growth according to VLS mechanism. Growth procedure includes two stages: first – creation of Si-Au dots on silicon substrate, which grow and lead to creation of polycrystalline layer with thickness of about 100 nm; second – growing of Si wires from Si-Au droplets. The polycrystalline layer is supposed to be a mean for providing of local oversaturation in the places of nanowires nucleation and in such a way is necessary condition of the nanowires growth.

Key words: quantum nanowires, chemical vapor epitaxy, closed system

PACS: 63.50.+X; 78.30.HV

ISSN 1729-4428

I.P. Studenyak¹, R.Yu. Buchuk¹, V.O. Stephanovich¹, I.I. Makauz¹, I.I. Vojnarovich¹,
L. Daroczi², S. Kokenyesi²

Preparation and Optical Studies of As₂S₃-Cu₆PS₅I Chalcogenide Glass-Superionic Conductor Nanocomposites

¹Uzhgorod National University, Pidhirna St. 46, 88000 Uzhgorod, Ukraine;
studenyak@dr.com

²University of Debrecen, 18/a Bem tér, 4028 Debrecen, Hungary;
kiki@tigris.unideb.hu

The preparation technology of chalcogenide glass-superionic conductor nanocomposites was developed as a Cu₆PS₅I nanocrystalline superionic conductor, incorporated in glassy matrix As₂S₃. The Raman scattering spectra of the nanocomposite are investigated. The bands, typical for glassy As₂S₃ and Cu₆PS₅I nanocrystals, were observed in the Raman spectrum. The temperature dependence of the optical absorption edge of nanocomposite is studied; the non-Urbach behaviour of the absorption edge is revealed: with the temperature increasing the red shift of the absorption edge without the changes of absorption edge slope in the temperature interval 100 K ≤ T ≤ 300 K is observed.

Стаття постуила до редакції 07.05.2009; прийнята до друку 15.09.2009.

Introduction

Good glass-forming ability, suitable viscosity-temperature range and exceptionally wide transparency in VIS-IR spectral region are combined with high polarizability, giant non-linear optical properties in a number of As(Ge)-S(Se) glasses [1]. These and other well-known photo-induced phenomena make them interesting for novel optoelectronic applications.

Further development of special functional materials for these purposes can be expected from the nanocomposites in which different compositions are combined to create effective media with tunable parameters. We have combined Cu₆PS₅I superionic with As₂S₃ chalcogenide glass in a composite, containing nanocrystals in a glassy matrix. It should be noted that Cu₆PS₅I crystals belong to the family of compounds with argyrodite structure [2, 3]. They are characterized by high concentration of disordered vacancies and possess both superionic and ferroelastic properties [4].

The present paper is aimed at the preparation of As₂S₃-Cu₆PS₅I chalcogenide glass-superionic conductor nanocomposites as well as investigations of Raman scattering and optical absorption edge in above mentioned materials.

I. Experimental

Cu₆PS₅I single crystals were grown using chemical vapor transport method [4]. The micro- and nanocrystalline powders of various grain size were obtained by ball milling the material in a stainless steel cylindrical vial with hardened steel balls. Three types of composites were used for investigations: (A) Cu₆PS₅I single crystal and As₂S₃ chalcogenide glass were placed into the quartz ampoule which was evacuated to 10⁻² Torr and were heated to the 350°C. At this temperature a reaction which began immediately was halted by cooling; (B) Cu₆PS₅I single crystal and As₂S₃ chalcogenide glass were placed into the quartz ampoule which was evacuated to 10⁻² Torr and were heated to the 500°C. At 350°C a reaction which began lasted during 10 min. For this time a temperature grew to 400°C; (C) Cu₆PS₅I nanopowder in an amount of 1.8 mol. % (with average size of particles of 28 nm) mixed with powdery As₂S₃ (with average size of particles of 1 μm), was heated to 370°C, got molten mixture which was cooled then. Thus, the nanocomposite was prepared as a Cu₆PS₅I nanocrystalline superionic conductor, incorporated in As₂S₃ glassy matrix.

Raman scattering measurements were performed on a LOMO DFS-24 double grating monochromator, the excitation being provided by a He-Ne laser (632.8 nm). The instrumental width did not exceed 1 cm⁻¹.

Isoabsorption and spectroscopic studies of optical absorption edge were performed by MDR-3 grating monochromator in the interval of temperatures 77-320 K; an "UTREX" cryostat was used for low-temperature investigations [5].

II. Results and Discussion

In nanocrystalline Cu₆PS₅I powders a considerable increase of Rayleigh scattering, masking the low-

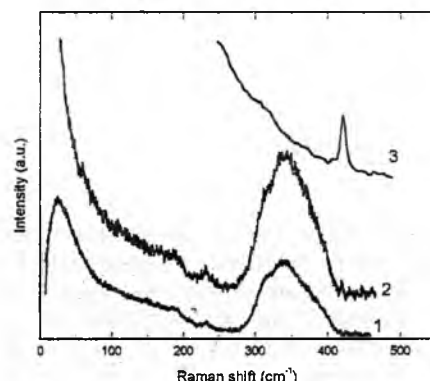


Fig. 1. Raman spectra of As₂S₃ chalcogenide glass (1), composite containing Cu₆PS₅I nanocrystals (1.8 mol.%; $d= 28$ nm) in As₂S₃ glassy matrix (2), Cu₆PS₅I nanocrystalline powders with average grain size of 28 nm (3).

frequency Raman bands, is observed (Fig. 1). Hence, only Raman bands above 200 cm⁻¹ could be detected. The spectra of the nanometric samples contain one maximum, corresponding to an A₁ symmetry vibration, and the one shoulder being a superposition of E and F₂ symmetry modes [6]. It is shown that in the Raman spectrum of the nanocomposite (C) except for bands, typical for glassy As₂S₃, the low-intensive band (determined by low concentration of nanocrystals in a matrix) corresponding to A₁-mode, typical for Cu₆PS₅I nanocrystals, are observed (Fig.1).

It should be noted that the previous studies of optical absorption edge of glassy As₂S₃ have revealed two typical temperature ranges [7]: a range of parallel red shift of the optical absorption edge within the temperature interval 80 K ≤ T < 300 K and a range of the Urbach behaviour of the absorption edge at T ≥ 300 K, in which the dependence of absorption coefficient on the photon energy and temperature is given by Urbach rule [7]. The parallel red shift of the optical absorption edge in As₂S₃ and, consequently, the temperature invariance of the Urbach energy E_U, which is the equal to the absorption edge energy width and inverse to the absorption edge slope value $E_U^{-1} = \Delta(\ln \alpha) / \Delta(h\nu)$, are explained by the lack of medium-range order in the atomic distribution within a certain temperature range. Temperature investigations of absorption edge in the nanocomposite (C) showed that with the temperature increasing the red shift of the absorption edge occurred without the changes of absorption edge slope in the

temperature interval 100 K ≤ T ≤ 300 K (Fig.2). Using the formalism of separation of the contributions of static

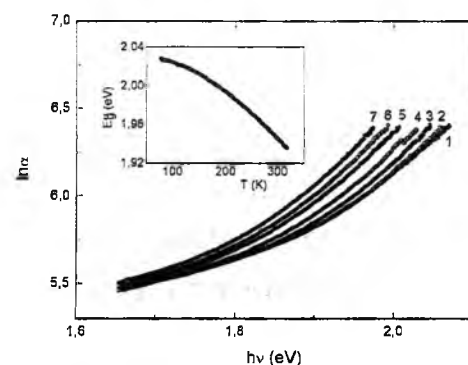


Fig. 2. Absorption edge spectra of composite containing Cu₆PS₅I nanocrystals (1.8 mol.%; $d= 28$ nm) in As₂S₃ glassy matrix at different temperatures T (K): 1 – 80, 2 – 100, 3 – 150, 4 – 200, 5 – 250, 6 – 273, 7 – 300. The insert show the temperature dependence of absorption edge energy position E_g^α ($E_g^\alpha = 500$ cm⁻¹) of composite containing Cu₆PS₅I nanocrystals (1.8 mol.%; $d= 28$ nm) in As₂S₃ glassy matrix.

and dynamical structural disordering types [7], we can explain the non-Urbach behavior of the optical absorption edge in As₂S₃-Cu₆PS₅I chalcogenide glass-superionic conductor nanocomposites in the temperature interval 100 K ≤ T ≤ 300 K, due to the presence of the short-range order only and the lack of the medium-range order.

Investigations of optical absorption edge showed (Fig.3) that the absorption edge of composites (A) and

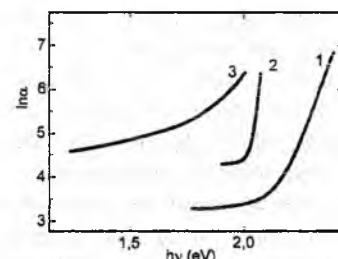


Fig. 3. Absorption edge spectra of As₂S₃ chalcogenide glass (1), Cu₆PS₅I single crystals (2) and composite containing Cu₆PS₅I nanocrystals (1.8 mol.%; $d= 28$ nm) in As₂S₃ glassy matrix (3).

(B) almost does not differ from the absorption edge of Cu₆PS₅I single crystals, while the absorption edge of nanocomposite (C) is strongly smeared (Urbach energy of E_U = 235 meV) in comparison with Cu₆PS₅I single crystal (E_U = 25 meV) and glassy As₂S₃ (E_U = 74 meV).

Isoabsorption temperature studies of absorption edge showed that a superionic phase transition (PT) in composite (A) was observed at (144±1) K as in Cu₆PS₅I single crystal and in the composite (B) at (155±1) K, while in the nanocomposite (C) it is not observed at all (Fig.2). High temperature shift of superionic PT in composite (B) in comparison with composite (A) is

explained by non-stoichiometric composition due to halogen (by the diminishing of halogen concentration), which arises up as a result of the reaction mentioned above. Absence of superionic PT in the composite (C) is caused by the low concentration of nanocrystals in a matrix and by their small sizes.

Conclusions

As₂S₃-Cu₆PS₅I chalcogenide glass-superionic conductor nanocomposites were prepared as a Cu₆PS₅I nanocrystalline superionic conductor, incorporated in glassy As₂S₃ matrix. In the Raman spectrum of the nanocomposites the bands, typical for glassy As₂S₃ and Cu₆PS₅I nanocrystals, are observed. The optical absorption edge of nanocomposite is strongly smeared in comparison with Cu₆PS₅I single crystal and glassy As₂S₃

as well as its temperature behavior is non-Urbach: with the temperature increasing the red shift of the absorption edge was observed. without the changes of absorption edge slope in the temperature interval 100 K ≤ T ≤ 300 K.

Acknowledgments

This work was supported by Ministry of Education and Science of Ukraine under the contract No. M/59-2009. and partially by Hungarian NKTH/OTKA Grant K67685 and Cooperation Grant UA-17/2008. Authors are grateful to M. Kis-Varga for the help with ball-milling.

- [1] M.A. Popescu. *Non-crystalline chalcogenides*. Springer, 388 p. (2002).
- [2] W.F. Kuhs, R. Nitsche, K. Scheunemann. Vapour growth and lattice data of new compounds with icosahedral structure of the type Cu₆PS₅Hal (Hal = Cl, Br, I) // *Mat. Res. Bull.*, **11**(9), pp. 1115-1124 (1976).
- [3] T. Nilges, A. Pfitzner. A structural differentiation of quaternary copper argirodites: Structure – property relations of high temperature ion conductors // *Z. Kristallogr.*, **220**, pp. 281-294 (2005).
- [4] I.P. Studenyak, M. Kranjčec. *Disordering effects in superionic conductors with argyrodite structure [in Ukrainian]*. Hoverla, Uzhhorod, 200 p. (2007).
- [5] I.P. Studenyak, M. Kranjčec, M.V. Kurik. Urbach rule and disordering processes in Cu₆(S_{1-x}Se_x)₅Br_{1-y}I_y superionic conductors // *J. Phys. Chem. Solids*, **67**(4), pp. 807-817 (2006).
- [6] M. Kranjčec, I.P. Studenyak, R.Yu. Buchuk, V.O. Stephanovich, S. Kökényesi, M. Kis-Varga. Structural properties and Raman scattering in Cu₆PS₅X (X=I, Br) nanocrystalline solid electrolytes // *Solid State Ionics*, **179**, pp. 218-221 (2008).
- [7] M. Kranjčec, I.P. Studenyak, M.V. Kurik. On the Urbach rule in non-crystalline solids // *J. Non-Cryst. Solids*, **355**, pp. 54-57 (2009).

I.P. Студеняк¹, Р.Ю. Бучук¹, В.О. Стефанович¹, І.І. Макауз¹, І.І. Войнарович¹,
Л. Дароці², Ш. Кікінеші²

Одержання та оптичні дослідження нанокомпозитів на основі халькогенідного скла та суперіонного провідника As₂S₃-Cu₆PS₅I

¹Ужгородський національний університет, вул. Підгірна 46, 88000 Ужгород, Україна; studenyak@dr.com
²Дебреценський університет, площа Бем 18/а, 4028 Дебрецен, Угорщина; kiki@tigris.unideb.hu

Розроблено технологію одержання нанокомпозитів типу халькогенідне скло-суперіонний провідник шляхом внесення нанокристалів суперіонного провідника Cu₆PS₅I в матрицю халькогенідного скла As₂S₃. Досліджено особливості раманівського розсіювання світла в отриманому нанокомпозиті, в спектрі якого виявлено смуги, характерні для скла As₂S₃ та нанокристалів Cu₆PS₅I. Вивчено температурну поведінку краю оптичного поглинання нанокомпозита і встановлено його неурбахівську поведінку: з підвищенням температури в інтервалі 100 K ≤ T ≤ 300 K спостерігається зміщення краю поглинання у довгохвильову область без зміни нахилу краю поглинання.

Ключові слова: суперіонний провідник, халькогенідне скло, нанокомпозит, раманівське розсіювання, край поглинання

УДК 621.315.592

ISSN 1729-4428

М.В. Вуйчик, З.Ф. Цибрій, К.В. Свеженцова, Є.О. Білевич, Ф.Ф. Сизов

Атомно-силова мікроскопія та інфрачервона спектроскопія гетеросистем CdTe-PbTe вирощених методом «гарячої стінки»

Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України
03028, м. Київ-28, пр. Науки 45, e-mail: vuychik@isp.kiev.ua

Методом молекулярної епітаксії «гаряча стінка» отримано тонкі плівки та гетеросистеми на основі напівпровідникових сполук типу II-VI та IV-VI. Із досліджень морфології поверхні та оптичних властивостей (пропускання та відбивання) в інфрачервоному діапазоні спектра отриманих структур, запропоновано причини зсуву максимуму пропускання та мінімумів відбивання в структурах CdTe/PbTe/BaF₂. Цими причинами є утворення твердих розчинів за участю CdTe та PbTe і (або) емісія під дією випромінювання фотозбуджених носіїв через границю гетеропереходів.

Ключові слова. епітаксія, CdTe, PbTe, «гаряча стінка», атомно-силова мікроскопія, ІЧ-спектроскопія.

Стаття поступила до редакції 02.03.2009; прийнята до друку 15.09.2009.

Вступ

Для ефективного використання епітаксійних шарів у мікро- та нанофотоелектроніці необхідне систематичне дослідження реальної структури отримуваних плівок у взаємозв'язку з умовами росту, встановленням факторів, що обумовлюють орієнтаційну і структурну неоднорідність плівок. Вивчення процесів формування тонких напівпровідникових плівок забезпечує, також, оптимізацію технологічних процесів їх вирощування [1].

В даній роботі представлені результати досліджень морфології поверхні та оптичних властивостей в інфрачервоному (ІЧ) діапазоні спектру структур на основі напівпровідникових сполук типу II-VI та IV-VI, а саме тонких плівок PbTe і CdTe та гетероструктур CdTe/PbTe, вирощених методом «гарячої стінки» на діелектричних підкладках BaF₂. Такі дослідження є актуальними у зв'язку з тим, що халькогеніди свинцю є базовими матеріалами електронної техніки, зокрема термоелектричних перетворювачів, які функціонують в інтервалі температур 300-950 К, а також з можливістю використання гетероструктур CdTe/PbTe як фотоприймальних та випромінювальних структур для ІЧ діапазону оптичного спектру. Високі значення оптичного коефіцієнта поглинання (10^3 - 10^4 см⁻¹) та статичної діелектричної проникності (декілька сотень) дають можливість використовувати тонкі плівки халькогенідів свинцю для створення багатоелементних матриць [2-4]. В свою чергу тонкі

шари CdTe застосовують як пасивуючі покриття для багатоелементних ІЧ-фотоприймачів [5-6].

В сучасній літературі не достатньо повно і широко розкрито дослідження та особливості міжінтерфейсних властивостей тонких плівок CdTe та PbTe в області гетеропереходу і вплив цієї взаємодії на оптичні характеристики гетеросистеми. Так, наприклад, в [7] досліджено пошаровий дислокаційний ріст плівок CdTe на PbTe, в [8] досліджено надгратки CdTe/PbTe на різних підкладках методами атомно-силової мікроскопії та Брегівської дифракції. На атомному рівні взаємодію інтерфейсів гетероструктур CdTe/PbTe вирощених методом молекулярно-променевої епітаксії досліджено в [9-10]. В роботі [11] виконано аналіз фізико-хімічних властивостей як п्लомбум телуриду, так і твердого розчину на його основі PbTe-CdTe, розраховано залежності концентрації точкових дефектів, вільних носіїв і холлівської концентрації носіїв струму від хімічного складу твердих розчинів.

В даній роботі представлено результати досліджень методами атомно-силової мікроскопії та фур'є-спектроскопії в інфрачервоному діапазоні спектру структур CdTe/PbTe з метою вивчення міжінтерфейсної взаємодії тонких плівок CdTe та PbTe в області гетеропереходу і вплив цієї взаємодії на оптичні характеристики гетеросистеми.

I. Методика експерименту

Структури були вирощені на модифікованій установці розпилення металів методом молекулярної

епітаксії «гаряча стінка» на свіже сколотих підкладках BaF₂ (111). Такі підкладки мають близькі до п्लомбум телуриду параметри ґратки та коефіцієнти термічного розширення в широкій області температур. В якості елементів випаровування слугували нелеговані кристали CdTe та PbTe. Основна особливість методу «гарячої стінки» [1,12,13] полягає в тому, що процес росту тонких плівок проходить в умовах максимально наближених до рівноважних. Такі умови забезпечуються квазізамкнутим простором, у якому вирощують плівку, а також постійним градієнтом температур. В квазірівноважних умовах методу «гаряча стінка», який у випадку напівпровідникових сполук типу II-VI, що мають високі енергії зв'язку в молекулах, можна здійснювати направлені молекулярні потоки від джерела випаровування до підкладки, на якій, в залежності від умов вирощування, здійснюється епітаксійний ріст напівпровідникової сполуки [12,13].

В нашому випадку на підкладку напилявся відносно товстий (~0,5-2 мкм) шар PbTe при температурі підкладки 500 - 650 К і температурі джерела випаровування 650 - 750 К. Після цього змінювалось джерело випаровування і проводилось напилення CdTe при температурі структури PbTe/BaF₂ від 620 до 660 К. Вирощувались також багатшарові структури CdTe/PbTe на структурах PbTe/BaF₂. Товщина плівок задавалась часом перебування структури над джерелом випаровування.

Для дослідження морфології поверхні зразків використовувався скануючий зондовий мікроскоп «Фемтоскан». Виміри проводились в режимі контактного атомно-силового мікроскопу з використанням кремнієвих кантиліверів. Номінальний радіус кривизни вістря зонда складав 25 нм.

Оптичні дослідження в діапазоні спектра 1,3 - 25 мкм проведені на ІЧ-Фур'є спектрометрі „Perkin Elmer” Spectrum BXII. Вимірювання спектрів пропускання проводилося при нормальному падінні ІЧ випромінювання на зразок, а спектрів відбивання – при куті падіння 15°. Експерименти проводились при кімнатній температурі в повітряній атмосфері. Похибка вимірювань спектральних залежностей складала близько 2 см⁻¹.

II. Результати та обговорення

Динаміка зміни морфології поверхні плівок на різних технологічних етапах створення гетероструктур досліджувалась за допомогою мікроскопії атомних сил. Характерний тривимірний вигляд плівок показано на рис. 1-3.

На першому етапі при нанесенні тонкої плівки PbTe спостерігаються елементи структури з латеральними розмірами 300-700 нм при їх висоті до 40 нм (рис.1). Причому середня шорсткість поверхні $R_a \sim 3$ нм, що збігається з шорсткістю підкладки. Під мікрорельєфом плівки PbTe спостерігаються сходи відколу підкладок BaF₂. Це вказує на те, що

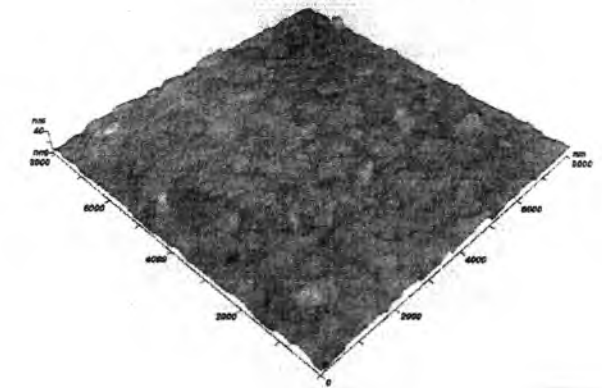


Рис. 1. Морфологія поверхні тонкої плівки PbTe вирощеної на підкладці BaF₂.

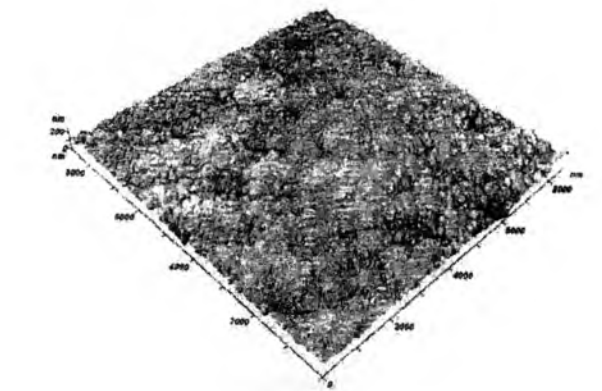


Рис. 2. Морфологія поверхні гетероструктури CdTe/PbTe/BaF₂.

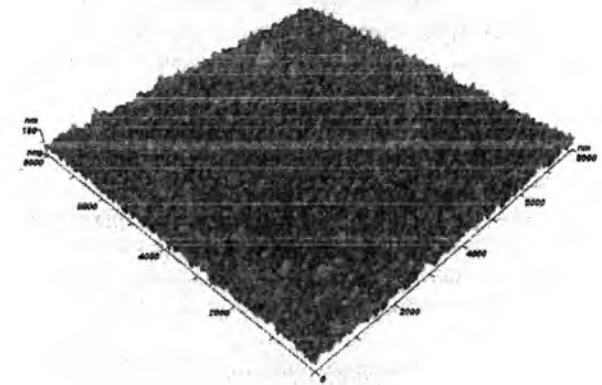


Рис. 3. Морфологія поверхні багатшарової гетероструктури CdTe/PbTe/BaF₂.

плівка PbTe повторює топологію поверхні підкладки. Нанесення плівок CdTe на PbTe/BaF₂ кардинально змінює морфологію поверхні створюваних структур (рис. 2). Топологія поверхні таких плівок характеризується однорідною зернистою структурою з розмірами зерен до 200 нм при їх висоті до 80 нм.

При багатшаровому нанесенні таких плівок спостерігається збільшення значення середньої шорсткості поверхні та збільшення значення максимального перепаду висот (рис. 3). На поверхні

спостерігається мікрорельєф, обумовлений багаточаровістю структури і нанорельєф, характерний попереднім плівкам CdTe.

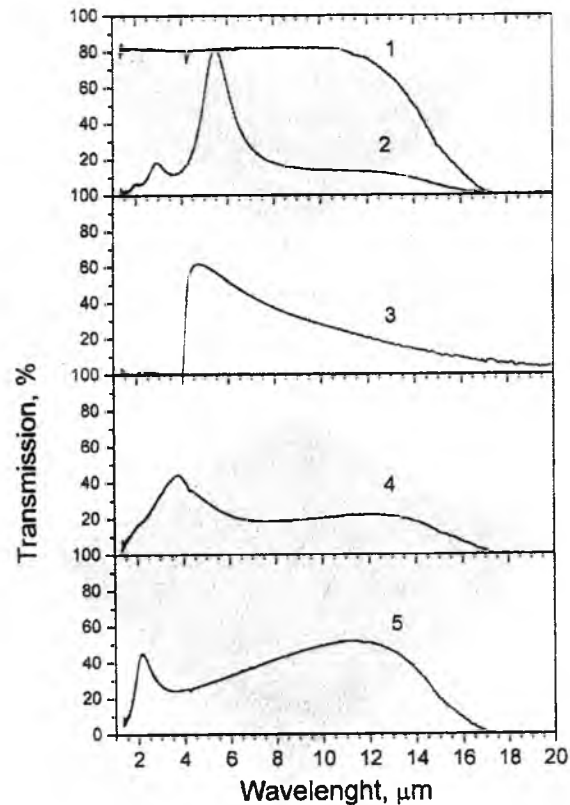


Рис. 4. Спектри пропускання підкладки BaF₂ (крива 1), тонкої плівки (буферний шар) PbTe/BaF₂ (крива 2), об'ємного монокристала PbTe (інтенсивність збільшено в 10 разів) (крива 3), гетероструктури CdTe/PbTe/BaF₂ (крива 4) та багаточарової гетероструктури CdTe/PbTe/BaF₂ (крива 5).

Наступним етапом роботи було дослідження спектрів пропускання та відбивання в інфрачервоному діапазоні довжин хвиль. Труднощі, на даному етапі, виникли в інтерпретації результатів вимірювань, так як коефіцієнти пропускання та відбивання залежать від цілого ряду фізичних параметрів.

На рис. 4 показано спектри ІЧ-пропускання тонкої плівки PbTe на підкладці BaF₂, гетероструктури CdTe/PbTe на тій же підкладці та багаточарової гетероструктури CdTe/PbTe. Для прикладу показано спектр пропускання монокристалу PbTe, значення коефіцієнту пропускання якого збільшене в 10 разів.

Як видно з рис. 4, в області пропускання тонкої плівки PbTe можна бачити максимуми на 1,97 мкм, 2,92 мкм, 5,47 мкм та смуга з максимумом на 11-13 мкм. Однак останній обумовлений краєм пропускання підкладки BaF₂. Цікавим для прикладних задач, а саме оптоелектроніки, є максимум пропускання цієї плівки на ~5,47 мкм. Як видно з рисунка, гетероструктура PbTe/BaF₂ «прозора» у невеликому спектральному діапазоні.

Потрібно зауважити, що такий ефект проявляється тільки при певній товщині плівки, що в свою чергу свідчить про інтерференційну природу цього ефекту. Дослідження спектральних залежностей ІЧ-пропускання структур PbTe/BaF₂, дало можливість встановити оптимальні технологічні (температурні) параметри росту та товщину плівки, при яких структура «прозора» у вузькому спектральному діапазоні. Такий ефект, на нашу думку, досягається завдяки явищу інтерференції - при проходженні падаючого променя світла через тонку плівку відбувається його розділення на два, причому відбиті промені мають постійну різницю фаз, рівну подвоєній товщині плівки. При умові коли різниця оптичних довжин шляху відбитих променів пропорційна довжині хвилі падаючого світла маємо умову максимуму інтерференції. Таким чином, виготовлення подібних структур за нашою технологією, дає можливість створювати інфрачервоні датчики на цю довжину хвилі. Слід зазначити також, що максимум пропускання плівки PbTe зміщується у довгохвильовий бік спектру в порівнянні з об'ємним PbTe. Така поведінка вказує на наявність можливих механічних деформацій у плівці, незважаючи на близькість констант кристалічних ґраток (γ BaF₂ $a = 6.196 \text{ \AA}$, а у PbTe - $a = 6.454 \text{ \AA}$).

Зовсім інший характер має спектр пропускання гетероструктури CdTe/PbTe, де товщина PbTe була такою ж, як і в попередньому випадку (рис. 4, крива 4). Нанесення плівки CdTe приводить до зменшення прозорості структури і до зсуву максимуму в короткохвильову область. В цьому випадку спостерігається широка смуга пропускання з максимумом на 3,75 мкм та смуга з максимумом на 11-13 мкм, в області якого пропускання зростає. В спектрі пропускання багаточарової гетероструктури CdTe/PbTe/BaF₂ (рис. 4, крива 5), в якій замість шару CdTe нанесено по чергово декілька тонких (10-20 нм) шарів CdTe та PbTe, максимум пропускання (що спостерігався в гетероструктурі CdTe/PbTe на 3,75 мкм) зсувається в короткохвильовий бік до 2,18 мкм і ще більше зростає коефіцієнт пропускання в області 12 мкм.

На рис. 5 показано спектри відбивання тих же структур в ІЧ діапазоні спектру. В цій області спостерігається аномальна дисперсія коефіцієнта відбивання, тобто дисперсія в області смуг поглинання світла речовиною, в нашому випадку плівкою. Із рисунку видно, що в спектрах $R(\lambda)$ досліджуваних зразків спостерігаються мінімуми відбивання, які зміщуються в короткохвильову область для гетероструктур CdTe/PbTe в порівнянні з структурами PbTe/BaF₂.

Зсув смуг, як в спектрах пропускання так і в спектрах відбивання, може бути обумовлений утворенням твердого розчину за участю CdTe та PbTe, можливого в обмеженій області твердих розчинів на основі пльомбум телуриду [11]. Область гомогенності твердих розчинів за участю CdTe та PbTe суттєво залежить від температури і складає $0,0 \leq x \leq 0,2$. При цьому також зростає холлівська

концентрація носіїв і збільшується вміст легуючої домішки. Іншою особливістю твердих розчинів, як

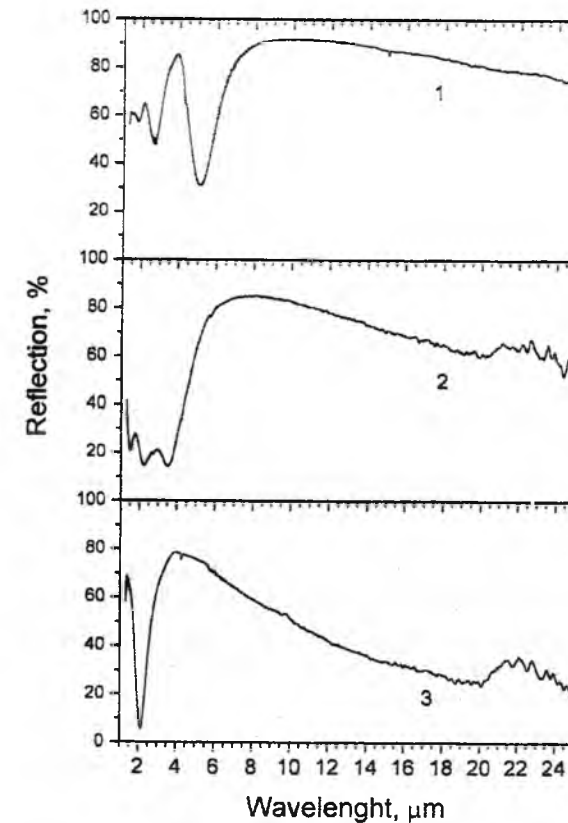


Рис. 5. Спектри відбивання тонкої плівки PbTe/BaF₂ (крива 1), гетероструктури CdTe/PbTe/BaF₂ (крива 2) та багаточарової гетероструктури CdTe/PbTe/BaF₂ (крива 3).

показано в [11] із аналізу залежностей електронів та дірок твердого розчину Pb_{1-x}Cd_xTe від складу, є різний характер зміни концентрації основних носіїв із складом матеріалу p- і r-типу провідності. Так для електронних кристалів із збільшенням вмісту легуючої сполуки CdTe у твердих розчинах Pb_{1-x}Cd_xTe концентрація носіїв зростає [11]. В той же час для твердих розчинів p-Pb_{1-x}Cd_xTe збільшення вмісту CdTe приводить до зменшення концентрації дірок. Параметр ґратки твердого розчину Pb_{1-x}Cd_xTe із збільшенням x зменшується. При цьому за зміною значення параметра ґратки чітко фіксується межа існування гомогенної фази твердого розчину [11]. Це повинно приводити до того, що у випадку таких твердих розчинів повинне спостерігатись збільшення ширини забороненої зони з ростом вмісту CdTe [7]. Саме такий ефект і спостерігається у спектрі пропускання багаточарової структури CdTe/PbTe/BaF₂. Максимум пропускання зміщується у короткохвильову область і припадає на 2,2 мкм. В дослідженнях морфології поверхні цей факт знаходить відгук в тому, що в гетероструктурі CdTe/PbTe, на відміну від епітаксійної плівки PbTe, спостерігається однорідна зерниста структура, а при багаточаровому нанесенні плівок ще більше зростає значення середньої шорсткості поверхні та значення максимального перепаду висот.

Іншою причиною зсуву максимуму пропускання в структурах CdTe/PbTe/BaF₂ можна також запропонувати вплив інжекції носіїв заряду із станів на межі розділу між CdTe та PbTe [7,9,14]. Останні виникають внаслідок різних типів кристалічної ґратки (ґратка типу NaCl для PbTe і ґратка типу сфалериту для CdTe), а також коефіцієнтів термічного розширення для CdTe та PbTe, що сильно відрізняються між собою. Розглядають два механізми, що визначають струм через границі, а саме тунельні процеси і термоелектронна емісія. Тунельні струми істотні у випадку дуже вузьких бар'єрів, наприклад, в сильнолегованих полікристалах. В слаболегованих полікристалах тунельні струми малі в порівнянні зі струмами термоелектронної емісії і ними можна знехтувати.

В роботі [15] для структур Pb_{1-x}Sn_xTe легованих In показано, що зміщення плазменних мінімумів в короткохвильову область спостерігається при збільшенні холлівської концентрації електронів та дірок.

Тобто причиною зсуву максимумів пропускання та мінімумів відбивання в гетероструктурах CdTe/PbTe/BaF₂ також може бути не тільки утворення твердих розчинів за участю CdTe і PbTe, а також емісія під дією випромінювання фотозбуджених носіїв через границю гетеропереходу (гетеропереходів).

Висновки

Дослідження спектральних залежностей ІЧ-пропускання структур PbTe/BaF₂, дало можливість встановити параметри росту при яких структура повністю прозора у вузькому спектральному діапазоні. Нанесення плівки CdTe приводить до зменшення прозорості структури і до зсуву максимуму пропускання в короткохвильову область.

Із спектрів пропускання та відбивання у інфрачервоній ділянці спектру розглянуто механізми зсуву максимумів пропускання та мінімумів відбивання в структурах CdTe/PbTe/BaF₂. Основним механізмом, на нашу думку, є утворення твердих розчинів за участю CdTe і PbTe та емісія під дією випромінювання фотозбуджених носіїв через границі гетеропереходів.

Вуйчик М.В. – кандидат фізико-математичних наук, науковий співробітник;
Цибрій З.Ф. – кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник;
Свеженцова К.В. – кандидат фізико-математичних наук, науковий співробітник;
Білевич Є.О. – кандидат технічних наук, старший науковий співробітник;
Сизов Ф.Ф. – Член-кореспондент НАН України, професор, доктор фізико-математичних наук, завідувачий відділенням Інституту фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України.

- [1] Д.М. Фрейк, М.А. Галушак, Л.И. Межиловская. *Физика и технология полупроводниковых пленок*. «Вища школа», Львов, 152 с. (1988).
- [2] А.В. Любченко, Е.А. Сальков, Ф.Ф. Сизов. *Физические основы полупроводниковой инфракрасной фотозлектроники*. Наук. думка, Киев, 256 с. (1984).
- [3] Ф.Ф. Сизов. *Фотозлектроника для систем видения в „невидимых” участках спектра*. Академперіодика, Киев, 459 с. (2008).
- [4] 4. A.Rogalski. Infrared detectors: status and trends. Review // *Progress in Quantum Electronics*, **27** (2-3), pp. 59-210 (2003).
- [5] R. Pal, R.K. Bhan, K.C. Chabra, O.P. Agnihotri. Analysis of effect of surface passivant charges on HgCdTe photoconductive detectors // *Semiconductors Science & Technology*, **11**, pp.231-237 (1996).
- [6] И.С. Вирт, И.В. Курило, И.А. Рудый, Ф.Ф. Сизов, Н.Н. Михайлов, Р.Н. Смирнов. CdTe как пассивирующий слой в гетероструктуре CdTe/HgCdTe // *Физика и техника полупроводников*, **42** (7), сс. 788-792 (2008).
- [7] Г.В. Бекетов, С.П. Мовчан, Ф.Ф. Сизов. Послойный рост эпитаксиальных слоев PbTe и свойства гетеропереходов на их основе // *Оптоэлектроника и полупроводниковая техника*, **35**, сс. 139-145 (2000).
- [8] A. Belenchuk, O. Shapoval, A. Fedorov, V. Kantser. HWBE growth of PbTe/CdTe superlattices on BaF₂/CaF₂/Si(111) substrates // *Moldavian Journal of the Physical Sciences*, **1**(1), pp. 120-123, (2002).
- [9] R. Leitsmann, F. Bechstedt, H. Groiss, F. Schäffler, W. Heiss, K. Koike, H. Harada, M. Yano. Structural and electronic properties of PbTe (rocksalt)/CdTe (zinc-blende) interfaces // *Applied of Surface Science*, **254**, pp. 397-400 (2007).
- [10] J.-N.Longchamp, S.Burkardt, M.Erbudak, Y.Weisskopf. CdTe and PbTe nanostructures on the oxidizedpentagonal surface of an icosahedral AlPdMn quasicrystal // *Surface Science*, **601**, pp. 5441-5444 (2007).
- [11] Д.М. Фрейк, В.М. Бойчук, Н.І. Дикун, Р.І. Запужляк. Фізико-хімічні властивості і кристалохімія точкових дефектів твердих розчинів PbTe-CdTe // *Фізика і хімія твердого тіла*, **9** (2), сс. 302-308 (2008).
- [12] A. Lopez-Otero. Hot wall epitaxy // *Thin solid films*, **49** (1), pp. 3-57 (1978).
- [13] Ye. Bilevych, A. Soshnikov, L. Darchuk, M. Apatskaya, Z. Tsybrii, M. Vuychik, A. Boka, F. Sizov, O. Boelling, B. Sulkio-Cleff. Influence of substrate materials on the properties of CdTe thin films grown by hot-wall epitaxy // *J. Crystal Growth*, **275**, pp. e1177-e1181 (2005).
- [14] Б.С. Дзундза, В.Ф. Пасичняк, А.Л. Соколов, Ю.В. Кланичка. Механизмы транспорта носителей заряда в мелкодисперсных структурах на основе халькогенидов кадмия и свинца // *Тезисы VI Международной конференции «Химия твердого тела и современные микро и нанотехнологии»*, сс. 141-142 (2006).
- [15] А.Н. Вейс, С.А. Немов. Оптическое отражение в Pb_{0,78}Sn_{0,22}Te легированном 3 at% индия // *Физика и техника полупроводников*, **32** (9), сс. 1047-1048 (1998).

M. Vuichyk, Z. Tsybrii, K. Svezhentsova Ye. Bilevych and F. Sizov

Atomic Force Microscopy and Infrared Spectroscopy of the PbTe-CdTe Heterosystems Grown by Hot Wall Epitaxy

V. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics NAS Ukraine,
03028, 41, Nauky prosp., Kyiv, Ukraine, vuychik@isp.kiev.ua

Thin films and heterosystems on the base of II-VI and IV-VI semiconductor structures were grown by „hot wall” epitaxy method. Surface morphology and optical properties (transmission and reflection) in the infrared spectral range were investigated. The reasons of shift of transmission peak and minima of reflection in the CdTe/PbTe/BaF₂ structures are considered. These reasons are formation of solid solution based on CdTe and PbTe and (or) emission under the action of photoexcited carriers radiation through the interface of heterojunction.

Key words: CdTe, PbTe, „Hot wall epitaxy”, atomic-force microscopy, infrared spectroscopy.

УДК 24621.472.629.78

ISSN 1729-4428

Д.М. Фрейк¹, П.М. Литвин², І.І. Чав'як¹, І.М. Ліщинський¹,
В.В. Бачук¹, О.С. Криницький¹

Процеси росту нанорозмірних структур PbTe і оствальдівське дозрівання

Прикарпатський університет імені Василя Стефаника, вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ,
76000, Україна, e-mail: prk@pu.if.ua
Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкар'єва НАН України, пр. Науки, 41, Київ, 03028,
Україна, e-mail: plvt@isp.kiev.ua

Методами атомно-силової мікроскопії досліджено процеси росту наноструктур PbTe на сколах (111) BaF₂, отриманих з парової фази відкритим випаровуванням у вакуумі при різних технологічних факторах: температурах випаровування T_v=(650-800) °C, температур підкладок T_p=(50-250) °C та час осадження τ=(15-60) хв. Показано, що експериментальні результати можна пояснити у рамках реалізації механізму Фольмера-Вебера, впливу орієнтаційного і енергетичного ефектів та теорії оствальдівського дозрівання.

Стаття поступила до редакції 05.03.2009; прийнята до друку 15.09.2009.

Вступ

Вузкощілинні напівпровідникові сполуки IV-VI інтенсивно вивчаються на протязі тривалого часу, через їх використання в оптико-електронних пристроях – лазери і детектори середньої і далекої інфрачервоної області та термоелектриці [1-5].

В останній час досягнуто значних успіхів у технології наноструктур на основі плюмбум халькогенідів, методом молекулярно-променевої епітаксії (Molecular Beam Epitaxy) [6-9]. У цих роботах показано, що процеси самоорганізації квантоворозмірних структур пов'язані із анізотропією пружної деформації, а їх формування здійснюється за механізмом Странські-Крастанова (Stransky-Krastanov), коли реалізується перехід двовимірної системи до тривимірних острівців. Автори [9] квантово-розмірні структури PbTe на кристалах (111) BaF₂ реалізували за механізмом Фольмера-Вебера (Volmer-Weber), коли відсутній змочуючий перехідний шар, а на поверхні підкладки зразу утворюються тривимірні зародки.

Слід відзначити також проведені роботи у цьому напрямку технологічними методами гарячої стінки (Hot Wall Epitaxy) [10]. Зокрема встановлено, що на свіжих сколах BaF₂ (111) при зміні температури у ростовій камері можна реалізувати різні механізми росту: тривимірні острівці (механізм Фольмера-Вебера) і комбінований ріст двовимірного шару (механізм Франка-Ван-дер-Мерве) (Frank-van-der-

Merwe) і 3D острівців. При цьому зміна температурних режимів росту і осадженої маси сполуки впливає як на форму, так і розміри наноструктур. Крім того Чакраверті (Chakraverty) [11] вперше показав, що теорію оствальдівського дозрівання [12] можна застосувати для опису еволюції структури окремих острівців (кластерів), а також квантових точок у вигляді когерентних напівпровідникових острівців, що не містять дефектів невідповідностей ґраток, отриманих у процесі самоорганізованого росту. Зауважимо, що останній підхід до процесів самоорганізації наноструктур у роботах [6-10] не використовується.

Нами представлено результати дослідження атомно-силової мікроскопії (АСМ) наноструктур PbTe, осаджених у відкритому вакуумі на сколах (111) монокристалів BaF₂ за умови врахування процесів оствальдівського дозрівання.

І. Методика експерименту

Нанокристалічні структури PbTe отримували випаровуванням у відкритому вакуумі наважки наперед синтезованого матеріалу. Осадження пари здійснювали на свіжі сколи (111) кристалів BaF₂. Зауважимо, що експерименти проведені для різних температур випаровування наважки T_v=(650-800) °C, температури підкладок T_p=(50-250) °C та часу осадження τ= 15, 30 і 60 хв., яким визначалася товщина конденсату.

Отримані наноструктури досліджувалися методами атомно-силової мікроскопії (АСМ) Nanoscope 3a Dimension 3000 (Digital Instruments USA) у режимі періодичного контакту. Вимірювання проведені в центральній частині зразків з використанням серійних кремнієвих зондів NSG-11 із номінальним радіусом закруглення вістря до 10 нм (NTOMDT, Росія). За результатами АСМ досліджень

крім технології поверхні та профілограм у програмі WSxM 4.0 Develop 10.4 визначені розміри нанокристалів у латеральному напрямку, висоту та шорсткість поверхні. Інші розрахунки були проведені за допомогою програми Origin 6.1.

Деякі результати досліджень топології наноструктур та розрахунків представлено на рис.1-8.

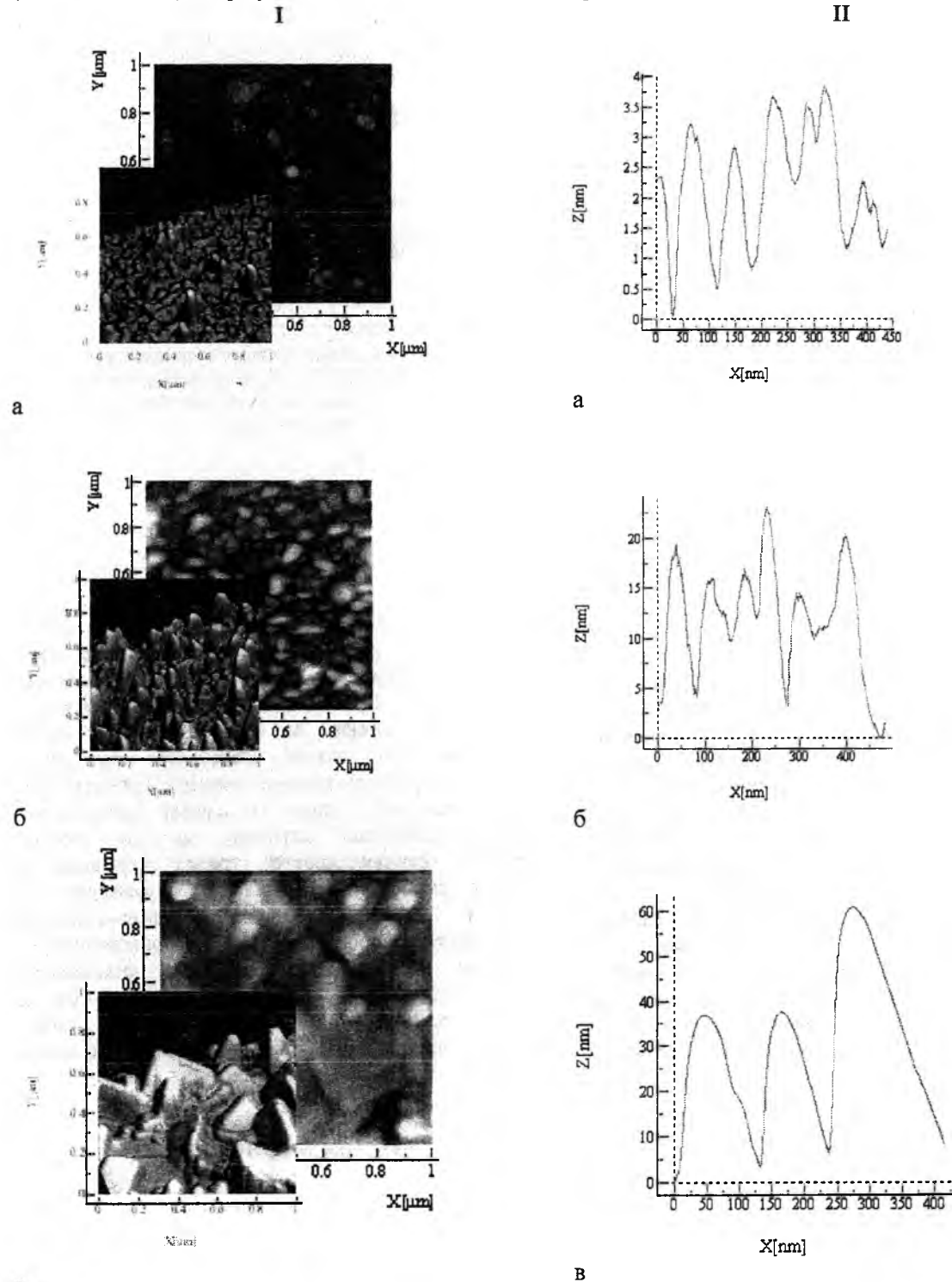


Рис. 1. АСМ – зображення (I) і профілограми (II) наноструктур РbТе на (111) ВаF₂ при температурі випаровування T_v, °C: 650 (а), 700 (б), 800 (в). Температура підкладки T_п=50 °C, час осадження τ=30 хв.

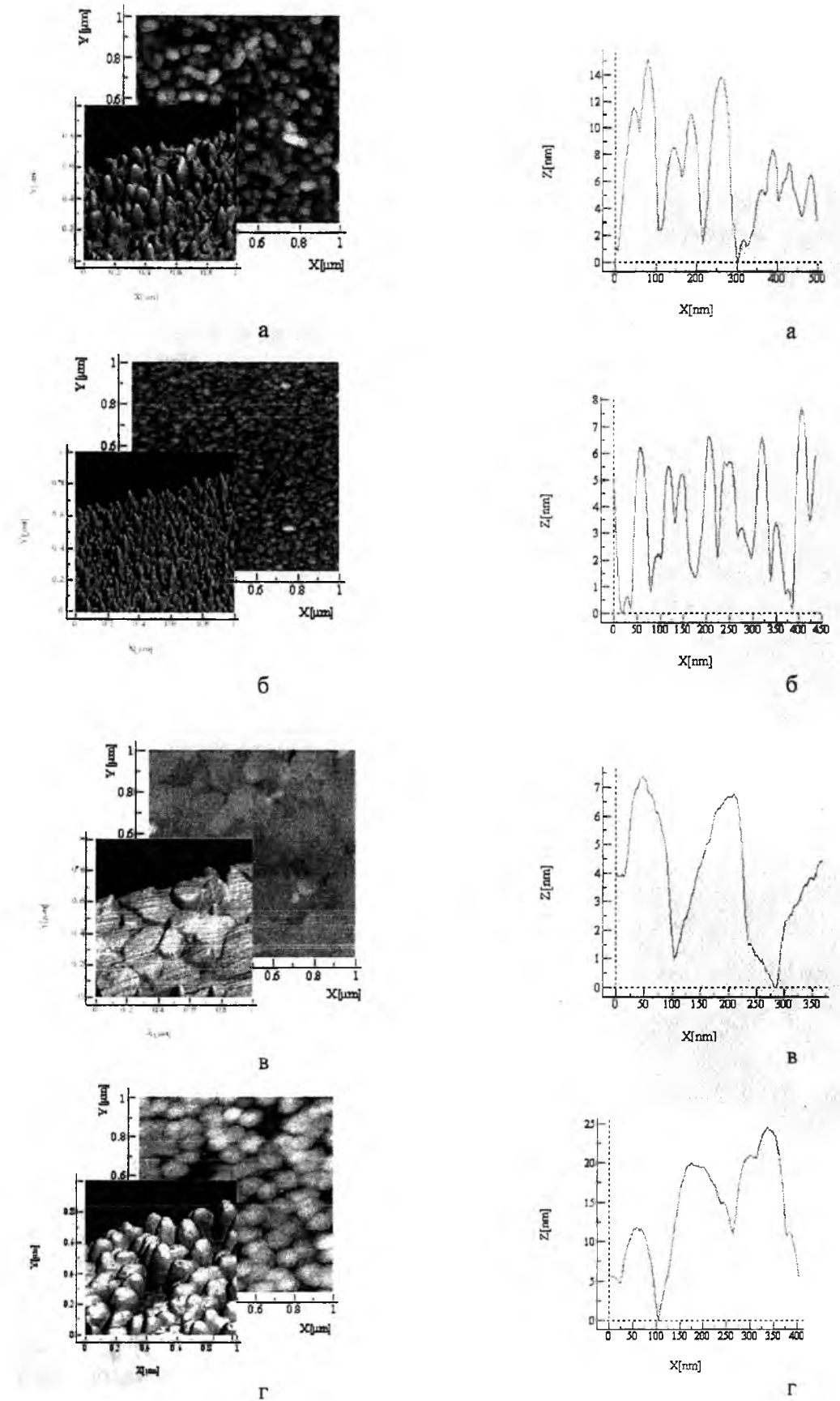


Рис. 2. АСМ – зображення (I) і профілограми (II) наноструктур РbТе на (111) ВаF₂ при температурі підкладки T_п, °C: 50 (а), 100 (б), 200 (в), 250 (г). Температура випаровування T_v=700 °C, час осадження τ=60 хв.

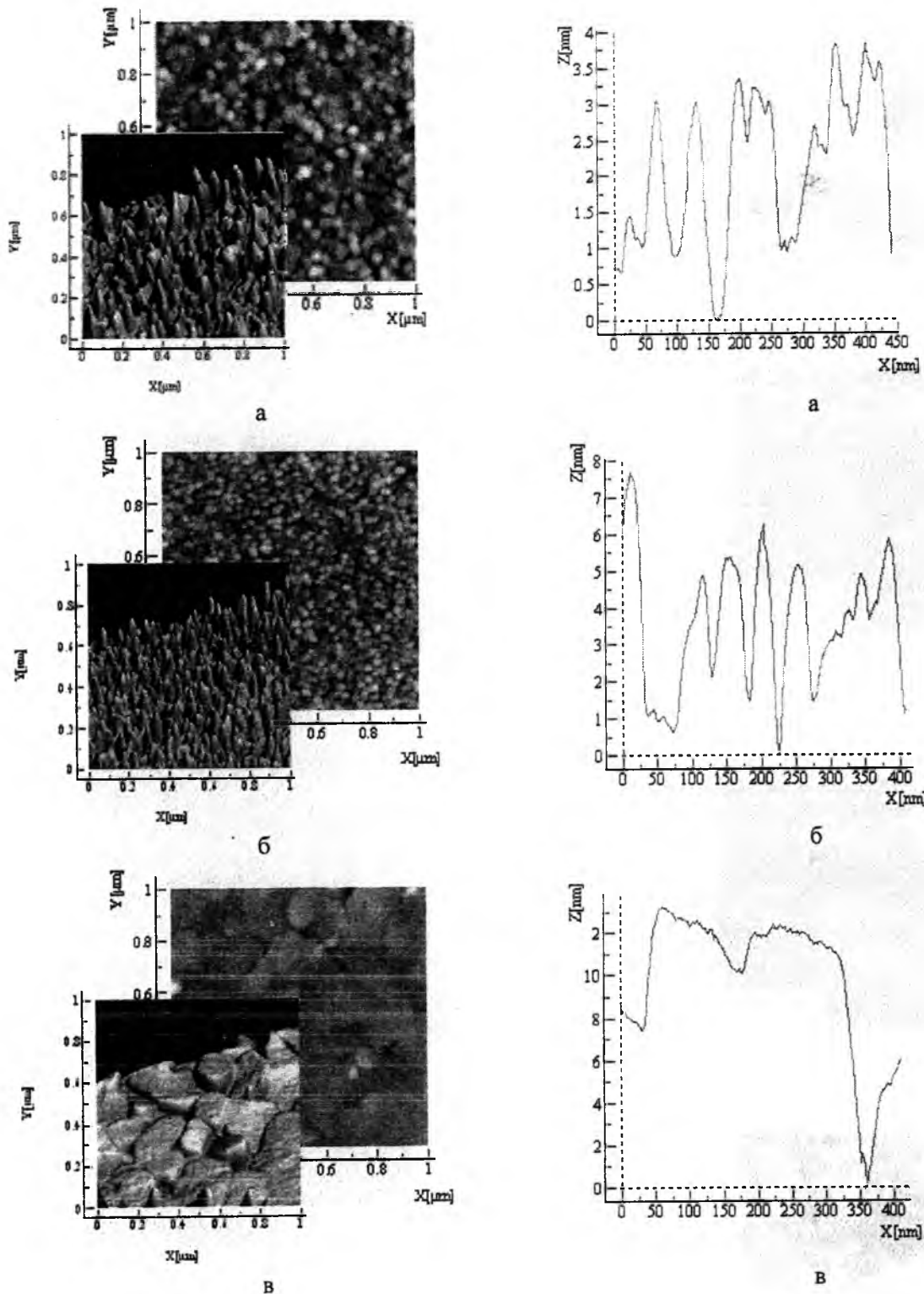


Рис. 3 АСМ – зображення (I) і профілограми (II) наноструктур РbТе на (111) ВаF₂ при часі осадження τ, хв: 15(а), 30 (б), 60 (в). Температури випаровування T_v=700 °С, температура підкладки T_п=200 °С.

II. Експериментальні результати

Аналіз результатів АСМ досліджень вказує, що важливими технологічними факторами, які визначають механізм росту нанокристалів РbТе на сколах (111) ВаF₂ при осадженні пари у відкритому вакуумі, їх топологію та розміри є температури

випаровування наважки T_v (рис. 1) і осадження (підкладки) T_п (рис. 2), а теж і сама маса конденсату (час осадження τ) (рис. 3).

Загальною ознакою для вибраних нами технологічних факторів вирощування наноструктур є формування тривимірних зародків згідно механізму Фольмера-Вебера. При цьому домінують структури у вигляді пірамідальних тригранних утворень із

переважанням вертикального або латерального росту у залежності від технологічних факторів вирощування (рис.1-рис.3). Підвищення температури випаровування наважки T_v обумовлює суттєве збільшення їх розмірів як у вертикальному, так і латеральному напрямках (рис.1, рис.4). Середня висота наноструктур змінюється від декількох нанометрів (3-4)нм при T_v=650 °С (рис.1,а; рис.4,а) до декількох десятків (40-60)нм при T_v=800 °С (рис.1,в; рис.4,в) за умов сталої температури підкладки (T_п=50 °С) та часу осадження (τ=30 хв). Аналогічні результати отримані і для інших умов τ=15 і 60 хв.

Температура T_п більш динамічно впливає на структурні характеристики конденсату (рис.2; рис.5). Так, зокрема для всіх температур випаровування T_v=(650-800) °С чітко виділяються чотири діапазони температур осадження: I – T_п=(20-50) °С; II – T_п=(60-100) °С; III – T_п=(110-200) °С; IV – T_п=(210-250) °С. Якщо при низьких T_п (I режим) формуються чітко виражені пірамідальні структури (40-30) нм (рис.2,а; рис.5,а), то при наступному підвищенні температури осадження до T_п=100 °С (II режим) їх розміри значно зменшуються. При цих же температурах випаровування T_v=650 °С і часі осадження τ=60 хв вони складають ~20 нм і (2-5) нм відповідно (рис.2,б; рис. 5,б). У третьому діапазоні температур підкладок має місце суттєво інший характер формування наноструктур – щільно упаковані «паркетоподібні» утворення розмірами (30-60) нм і незначною шорсткістю (рис. 2,в; рис.5,в). При ще вищих температурах (IV режим) ростуть знову вертикальні стовпчасті пірамідальні структури із значною висотою (15-30) нм (рис. 2,г; рис.5,г).

Збільшення маси конденсованої речовини (часу осадження), у загальному випадку, призводить до аналогічних змін як і температура осадження: має місце зміна топології поверхні, форми і розмірів нанокристалів (рис. 3; рис.6).

III. Елементи теорії оствальдівського дозрівання

Основи теорії закладені у роботах Ліфшица і Сльозова [13] та Вагнера[14] (ЛСВ) [15]. Згідно неї пізня стадія розкладу пересиченого твердого розчину пов'язана із процесами дифузійного масопереносу речовини від кластерів з більшою кривизною поверхні до кластерів з меншою кривизною поверхні (ефект Гіббса-Томсона). При цьому менші кластери розчиняються і щезають, а більші за їх рахунок ростуть, що веде до неперервного зростання середнього розміру кластерів. В останній час теорія знаходить використання у поверхневих дискретних системах і, зокрема, на острівцеві плівки і напівпровідникові гетеро структури з квантовими точками, які отримують у процесі самоорганізації в режимі Странкі-Крастанова. У цьому сенсі розрізняють дифузійний механізм росту кластерів і механізм, контрольований швидкістю утворення

хімічних зв'язків на поверхні кластерів – так званий вагнерівський [15]. Підходи, що використовують теорію ЛСВ дають можливість розрахувати не тільки як змінюється з часом середній розмір кластерів, але й часову залежність їх кількості в одиниці об'єму, функцію розподілу за розмірами (висота та діаметр), тощо. При дифузійному механізмі ріст кластерів визначається коефіцієнтом об'ємної дифузії. Згідно Вагнера [14] це можливо за умов певної швидкості утворення хімічного зв'язку, необхідного для формування структури речовини кластера. Останній характеризується кінетичним коефіцієнтом. Справа у тому, що утворення хімічних зв'язків є електронним процесом, а класична дифузія – атомним активаційним з іншим часовим масштабом. Ці два процеси можуть конкурувати, тобто реалізовуватися одночасно за умови, якщо електронні процеси утворення хімічних зв'язків є активаційними і енергії активації обох процесів – електронного і дифузійного порівняльні між собою. Згідно [15], для визначення функції розподілу частинок за розмірами f(r, t) необхідно знати швидкість росту

частинок $\dot{r} = \frac{dr}{dt}$, які пов'язані між собою рівнянням неперервності:

$$\frac{\partial f(r, t)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial r}(f(r, t)\dot{r}) = 0. \quad (1)$$

Швидкість росту визначається із умови:

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{4}{3} \pi r^3 \right) = j v_m, \quad (2)$$

де j – сума дифузійного j_o і вагнерівського j_v потоків (j = j_o + j_v).

Маючи це на увазі отримуємо вираз для швидкості росту:

$$\frac{dr}{dt} = \frac{\sigma C_{\infty} v_m^2 D_v}{kT} \frac{1}{r^2} \left(\frac{1-x}{x} \frac{r}{r_k} + 1 \right) \left(\frac{r}{r_k} - 1 \right), \quad (3)$$

де

$$x = \frac{j_v}{j}, \quad 1-x = \frac{j_o}{j}, \quad \frac{j_v}{j_o} = \frac{x}{1-x}, \quad (4)$$

r_k – критичний радіус, який у рамках теорії ЛСВ співпадає з середнім радіусом частинок, r_k = ⟨r⟩, x – частка j_v у загальному потоці j, (1-x) – j_o у загальному потоці j.

Рівняння (3) відповідає швидкості росту кластерів в умовах матричної дифузії, з внеском (1-x) тієї частки потоку, який контролюється кінетичним коефіцієнтом β.

Швидкість росту кластерів в умовах контрольованих кінетичним коефіцієнтом β, з внеском x матричної дифузії має вигляд:

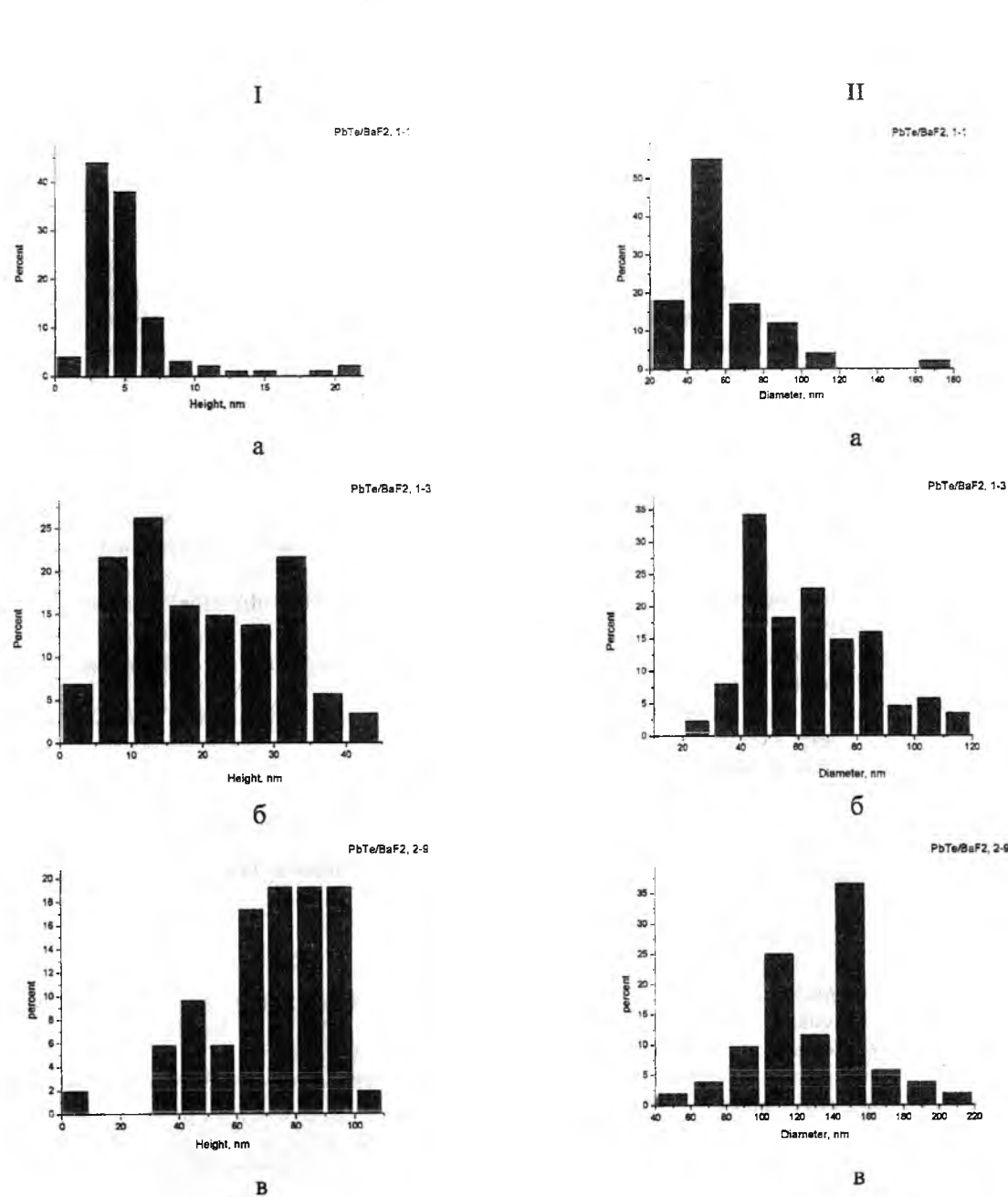


Рис. 4 Гістограми розподілу висоти (I) та діаметра (II) наноструктур PbTe на (111)BaF₂ при різних температурах випаровування T_в, °C: 650(а), 700(б), 800(в). Температура підкладки T_п=50 °C, час осадження τ=30 хв.

$$\frac{dr}{dt} = \frac{C_{\infty} \sigma v_m^2 \beta}{kT} \frac{1}{r} \left(\frac{x}{1-x} \frac{r_g}{r} + 1 \right) \left(\frac{r}{r_k} - 1 \right). \quad (5)$$

У рівняннях для швидкості росту (4) або (5), які є комбінацією вагнерівського і звичайного дифузійного механізмів укрупнення кластерів, припускається, що ні жодним із доданків у загальному потоці j (3) нехтувати не можна. Це значить, що потоки j₀ та j_i повинні бути порівняльні між собою.

У точці, де швидкість росту на одиницю довжини радіуса кластера досягає максимуму похідна рівна нулю:

$$\frac{d}{dr} \left(\frac{\dot{r}}{r} \right) \Big|_{r=r_g} = 0, \quad (6)$$

$$\text{де } -\frac{\dot{r}}{r} = \frac{\sigma C_{\infty} v_m^2 D_v}{kT} \frac{1}{r^3} \left(\frac{1-x}{x} \frac{r}{r_g} + 1 \right) \left(\frac{r}{r_k} - 1 \right).$$

Фізично це означає, що максимального розміру r_g досягає та із частинок, для якої швидкість росту одиниці довжини її радіуса найбільша. Із (6) отримуємо:

$$\frac{r_g}{r_k} = \frac{2+x}{1+x}. \quad (7)$$

Підставивши у рівнянні (6) r=r_g і замінивши відношення $\frac{r_g}{r_k}$ його значенням (7), після інтегрування отримаємо

$$r_g^3 = A^* \frac{t}{x(1+x)}, \quad (8)$$

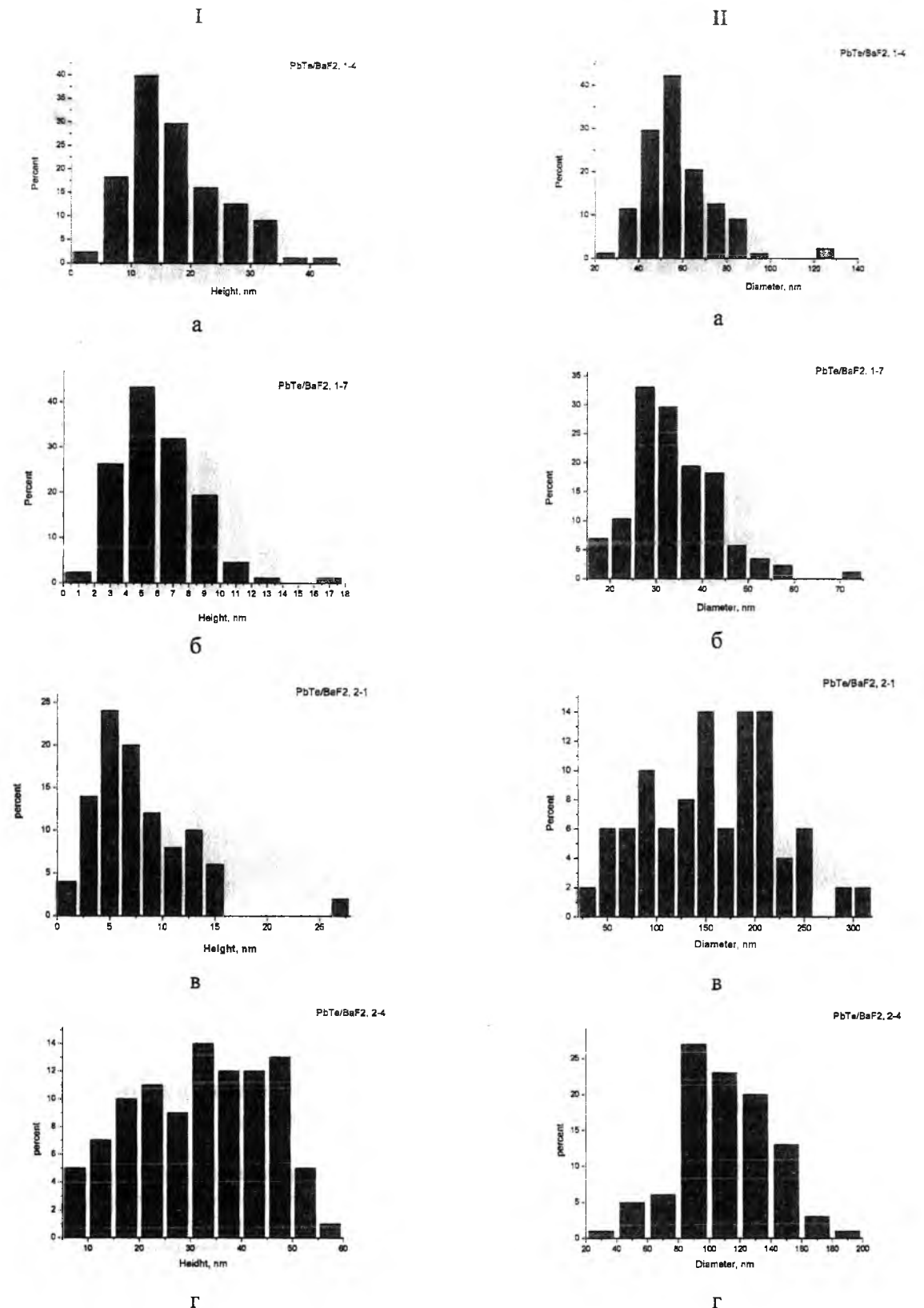


Рис. 5 Гістограми розподілу висоти (I) та діаметра (II) наноструктур PbTe на (111)BaF₂ при різних температурах підкладки, T_п °C: 50(а), 100(б), 200(в), 250(г). Температура випаровування T_в=700 °C, час осадження τ=60 хв.

$$\text{де } A^* = \frac{6\sigma v_m^2 C_{\infty} D_v}{kT}, \text{ або}$$

$$r_k^3 = A^* \frac{(1+x)^2}{x(2+x)^3} t. \quad (9)$$

При x=1 ріст частинок повністю контролюється коефіцієнтом об'ємної дифузії

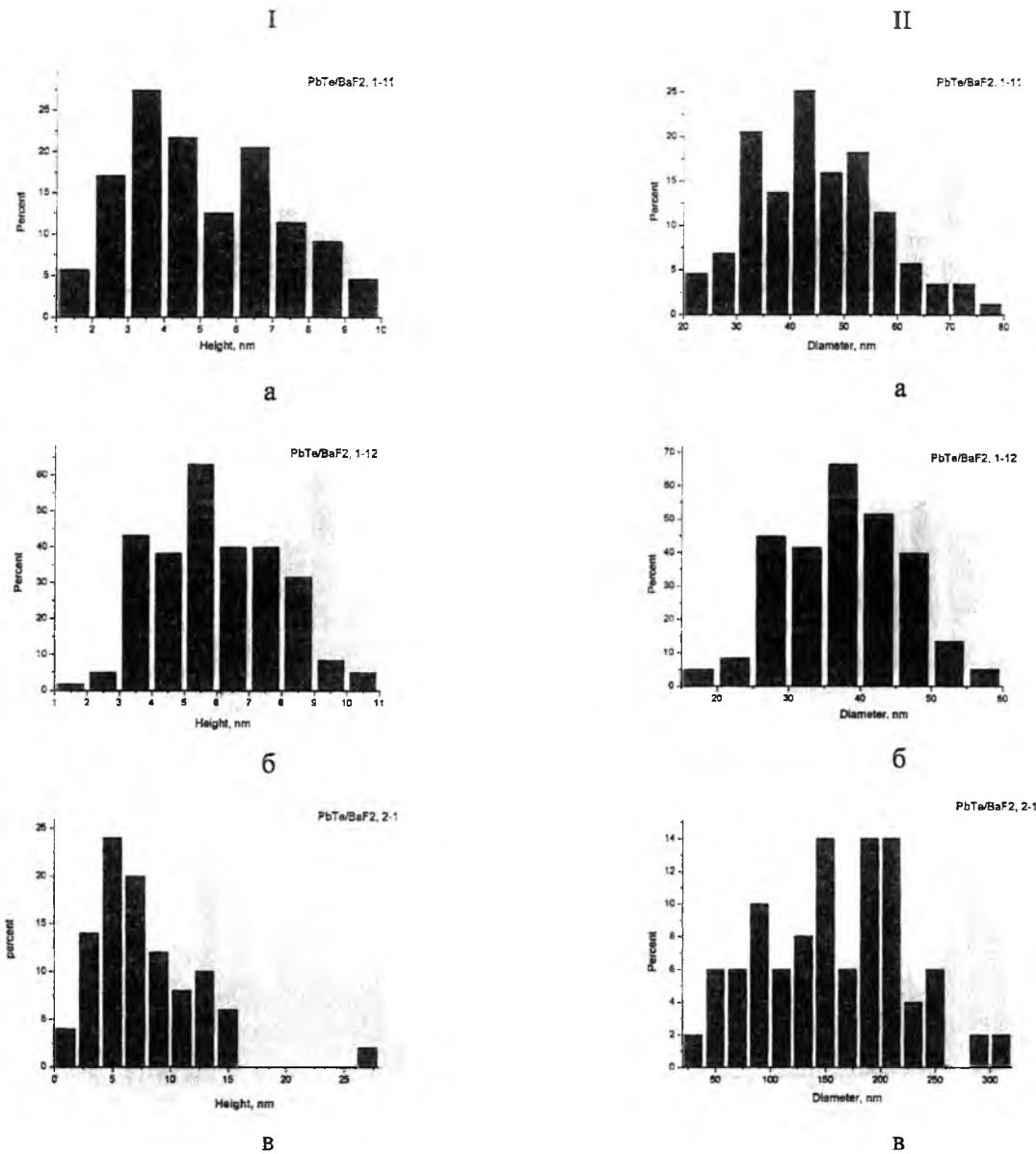


Рис. 6. Гістограми розподілу висоти (I) та діаметра (II) наноструктур PbTe на (111)BaF₂ при різних часах осадження τ , хв: 15 (а), 30 (б), 60 (в). Температура випаровування $T_b=700^\circ\text{C}$, температура підкладки $T_n=200^\circ\text{C}$.

$$r_s^3 = \frac{1}{2} A^* t, r_k^3 = \frac{4}{27} A^* t, \frac{r_s}{r_k} = \frac{3}{2} \quad (10)$$

Аналогічно із рівняння (5)

$$r_s^2 = B^* \frac{t}{1-x^2}, \quad (11)$$

де $B^* = \frac{4\sigma_m^2 C_\infty \beta}{kT}$, або

$$r_k^2 = B^* \frac{1+x}{(1-x)(2+x)^2} t. \quad (12)$$

Рівняння (11) і (12) описують зміну з часом розмірів кластерів, коли їх ріст контролюється кінетичним коефіцієнтом β , з внеском x матричної дифузії. Якщо $x=0$, то процес повністю контролюється кінетикою переходу через межу розділу кластер-матриця:

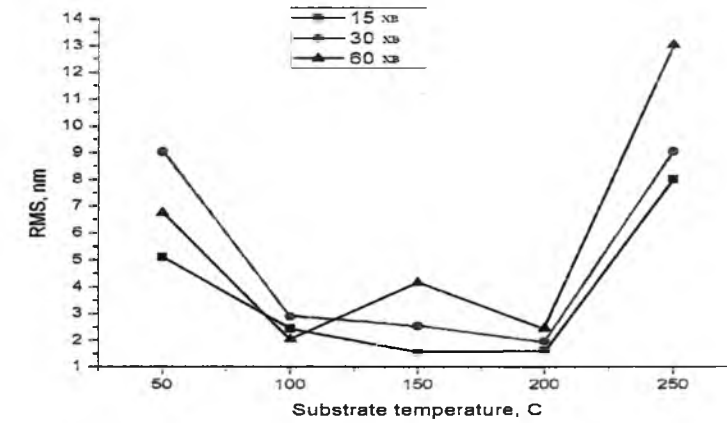
$$r_s^2 = B^* t, r_k^2 = \frac{1}{4} B^* t, \frac{r_s}{r_k} = 2 \quad (13)$$

IV. Обговорення результатів досліджень

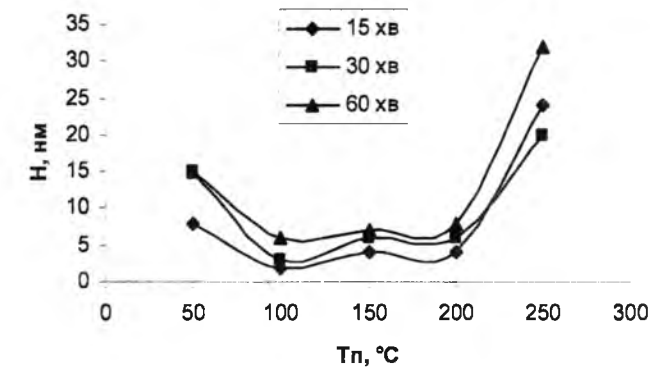
Утворення пірамідальних утворень (рис.1- рис.3) пов'язане як із орієнтаційним впливом поверхні (орієнтаційний ефект), так і прагненням системи до мінімуму енергії (енергетичний ефект). Так, при неспівпаданні, параметрів ґраток (у нашому випадку 3,65%, $a_{\text{PbTe}} = 6,426 \text{ \AA}$, $a_{\text{BaF}_2} = 6,200 \text{ \AA}$)

мінімуму енергії системи PbTe/(111)BaF₂ відповідатиме утворення тривимірних острівців-пірамід, в яких основа буде сильно деформована, але деформація зменшуватиметься у міру віддалення від піраміди до її вершини. Утворення погоджено-напружених острівців на поверхні залежить від двох параметрів: розузгодження ґратки і кількості осадженого на поверхню матеріалу. Орієнтацій на дія підкладки визначається, у першу чергу, її родом,

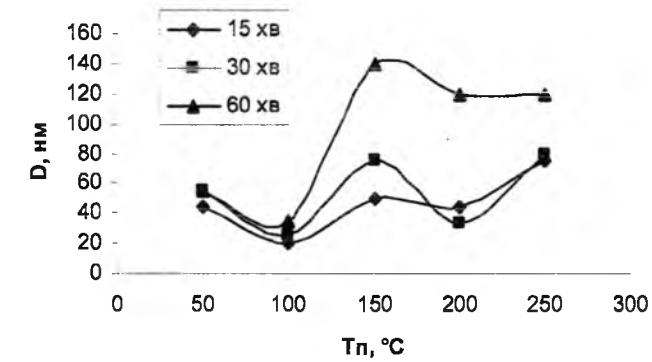
кристалграфічною площиною (площиною осадження) та температурою підкладки T_n [16]. Паралельна орієнтація нанокристалів (111) PbTe|| (111) BaF₂ визначає спостережуваний ріст тетраедрів-пірамід росту (рис.1- рис.3). Підвищення



а



б



в

Рис. 7. Залежність шорсткості (а), долі середніх максимальних значень висот (б) та латеральних розмірів (в) нанокристалів PbTe на (111) BaF₂ від температури підкладки T_n при різних часах осадження τ , хв: 15, 30, 60. Температура випаровування $T_b=700^\circ\text{C}$.

температур підкладки до $T_n=(150-200)^\circ\text{C}$ зумовлює зміну орієнтаційного ефекту: переважає орієнтація (100) PbTe || (111) BaF₂, що обумовлює ріст плоских структур (рис. 2,в). Зауважимо, що для температур осадження $T_n=(100-200)^\circ\text{C}$, при яких є зміна орієнтаційного росту нанокристалів із (111) на (100) PbTe/(111)BaF₂, має місце суттєве зменшення

шорсткості поверхні і висоти наноструктур та збільшення їх лінійних розмірів у латеральній площині (рис. 7). До аналогічних змін призводить і збільшення маси конденсату при сталих інших технологічних режимах ($T_b=700^\circ\text{C}$, $T_n=200^\circ\text{C}$) (рис. 3).

Спостережувані зміни у розмірах наноструктур від температури (рис.2; рис. 7) та часу осадження (рис. 3) можна обґрунтувати процесами оствальдівського дозрівання. При цьому важливим є питання за рахунок яких механізмів воно реалізується. У нашому випадку – дифузійних чи утворення хімічних зв'язків. Проведені розрахунки залежності відношення максимальних значень висоти (H_{max}) і діаметра (D_{max}) до їх середніх значень (H_{aver} , D_{aver}) H_{max}/H_{aver} ; D_{max}/D_{aver} відповідно від температури (рис. 8,а) та часу (рис. 8,в) осадження вказують, що

вони знаходяться в інтервалі від 2 до 2.5. При цьому із підвищенням температури T_p і часу τ осадження має місце тенденція до їх зростання (рис. 8, б,в). Порівнюючи отримані результати із даними теорії (10) і (13) слід віддати перевагу електронним процесам, пов'язаних із швидкістю утворення хімічних зв'язків. Особливо такий характер оствальдівського дозрівання чітко проявляється при підвищенні температури T_p (рис. 2; рис. 8,б) та часу осадження (рис. 3; рис.8,в) де спостерігається значний ріст окремих нанокристалів (рис. 1,в).

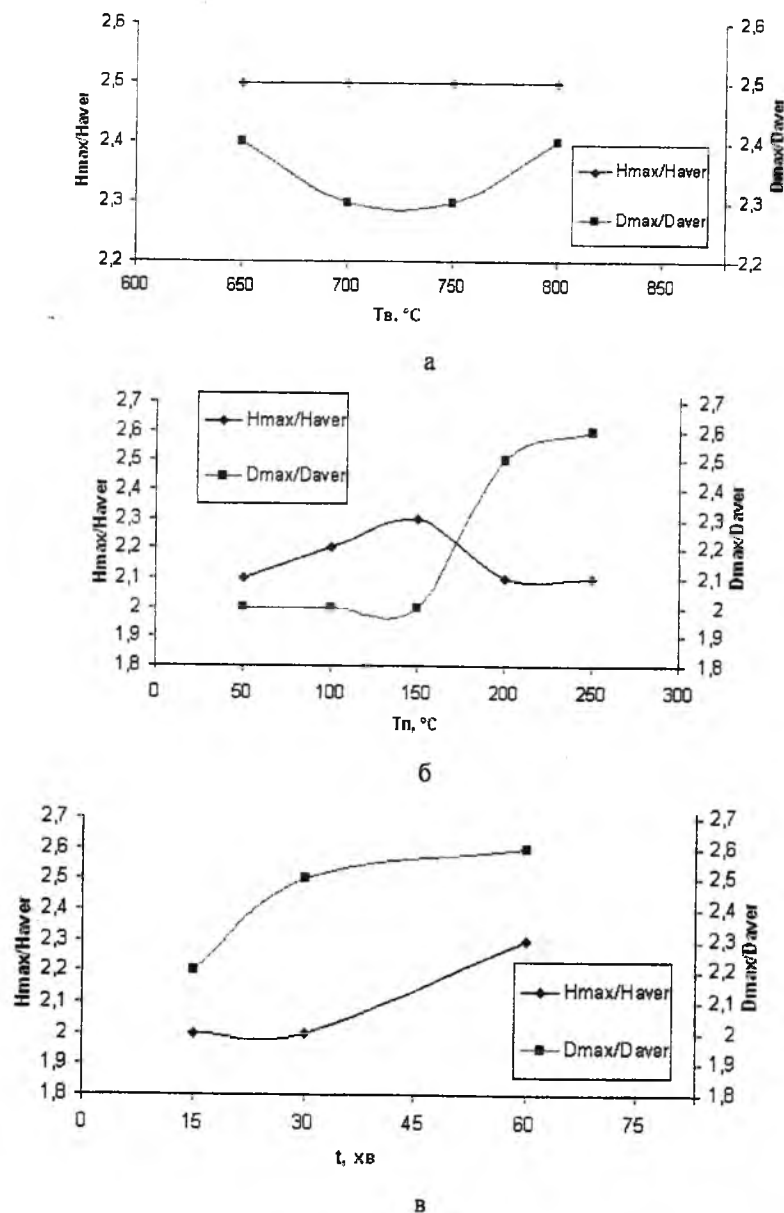


Рис. 8. Залежність відношень максимальних до середніх значень висот (H_{max}/H_{aver}) і діаметрів (D_{max}/D_{aver}) нанокристалів PbTe на (111) BaF₂ від температури випаровування T_v (а), температури підкладки T_p (б), та часу осадження τ (в) при сталих – а: $T_p=50$ °C, $\tau=30$ хв; б: $T_v=700$ °C, $\tau=60$ хв; в: $T_v=700$ °C, $T_p=200$ °C.

Висновки

Методами АСМ вивчено процеси росту наноструктур PbTe, отриманих осадженням пари у відкритому вакуумі на свіжі сколи (111) BaF₂.

Показано, що топологія кристалів, їх орієнтація та розміри визначаються як температурою випаровування і підкладки, так і часом їх осадження.

Встановлено, що ріст нанокристалів за досліджуваних значень технологічних факторів здійснюється за механізмом Фольмера-Вебера із

врахуванням орієнтаційного та енергетичного впливів.

Показано, що розміри окремих наноструктурованих утворень визначаються процесами оствальдівського дозрівання за рахунок домінування електронних процесів, відповідальних за утворення хімічних зв'язків.

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

- [1] Ю.Н. Равич, Б.А. Ефимова, Н.А.Смирнова. *Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe, PbSe, PbS*. Наука, М. 1986.
- [2] Н.Х. Абрикосов, Х. Е. Шалимова. *Полупроводниковые материалы на основе соединений AIVBVI*. Наука, М. 1975.
- [3] Н.Н. Берченко, К.И. Гейман, А.В. Матвеев. Методы получения р-п переходов и барьеров Шоттки в халькогенидах свинца и твердых растворов на их основе // *Зарубежная электронная техника*, 14, сс. 3-70 (1977).
- [4] Р.Р. Сизов. Твердые растворы халькогенидов свинца и олова и фотоприемники на их основе // *Зарубежная электрон. техника*, 2, сс. 31-38 (1977).
- [5] В.М. Шперун, Д.М. Фреїк, Р.І. Запукляк. Термоелектрика телуриду свинцю та його аналогів. Плай, Івано-Франківськ. 250 с (2000).
- [6] M. Pinczolit, G. Springholz, and G. Bauer. Evolution of hexagonal lateral ordering in strain-symmetrized PbSe/Pb_{1-x}EuxTe quantum-dot superlattices. // *Physical Review B*. 60 pp. 11524-11529 (1999).
- [7] Springholz, M. Pinczolit, P. Mayer, V. Holy, G. Bauer, H.H. Kang, L. Salamanca Riba. Tuning of vertical and lateral correlations in self-organized PbSe/Pb_{1-x}EuxTe quantum dot superlattices // *Phys. Rev. Lett.* 84, 20:4669 (2000).
- [8] A. Raab, R. T. Lechner, and G. Springholz. Growth temperature and coverage dependence of vertical and lateral ordering in self-assembled PbSe quantum-dot superlattices // *Phys. Review B*. 67, 165321 (2003).
- [9] S.O. Ferreira, B.R.A. Noves, R. Magalhães-Paniago, M.S. Malachias, P.H.O. Rappi, A.Y. Ueta, E. Abramof, M.S. Andrade // *Journal of crystal Geowth*, 231:121 (2001).
- [10] T.I. Sheremeta. I.V. Prokopenko, P.M. Lytvyn, O.S. Lytvyn, V.M. Vodop'yanov, A.P. Bakhtinov, E.I. Slyn'ko. Peculiarities of the PbTe nanoislet formation on BaF₂ substrate at "hot wall" epitaxy method investigated by atomic force microscopy // *Functional materials*, 14 (1), (2007).
- [11] B.K. Chakraverty. Grain size distribution in thin films - 1. Conservative systems // *J. Phys. Chem. Solids*, 28, pp. 2401-2412 (1967).
- [12] W. Ostwald. "Über die Vermeintliche isometric das raten undgelben Quecksilberxyds und die oberflächenspannung fester Körper" // *Js. Physics Chemistry*, 34, pp.495-503 (1900).
- [13] И.М. Лифшиц, В.В. Слѣзов. О кинетике дифузного распада пересыщенных твердых растворов // *ЖЭТФ* 35 (2), сс. 479- 492 (1958).
- [14] C. Wagner. Theorie der Alterung von Niederschlagen durch Umlösen (Ostwald Reifung) // *Zs.Electrochem*, 65 (7/8), сс. 581-591 (1961).
- [15] Р.Д. Венгреневич, Б.В. Іванський, А.В. Москалюк. До теорії Ліфшица-Сльозова-Вагнера // *Фізика і хімія твердого тіла*, 10(1), сс. 19-30 (2009).
- [16] Д.М. Фреїк, М.О. Галушак, О.Л. Соколов, Б.С. Дзундза, Г.Я. Горгула // *Фізико-хімічні проблеми напівпровідникового матеріалознавства. Т. II. Тонкі плівки A^{IV}B^{VI}*. Івано-Франківськ. Плай. 296 с. (2009).

D.M. Freik¹, P.M. P.M. Lytvyn², I.I. Chaviak¹, I.M. Lishchynskyy¹,
V.V. Bachuk¹, O.S. Krynytskyy¹

The Processes of Growth of Nanoscale Structures PbTe and Ostwald Maturation

¹Precarpathion national University named after V.Stefanyk, 57 Shevchenko St., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine
²V. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics, prospect Nauki, 41, Kyiv, 03028

Methods of atomic force microscopy, studied the processes of growth of PbTe nanostructures (111) BaF₂, obtained from vapor phase open evaporation in vacuum at different technological factors: temperature evaporation spelling $T_e=(650-800)^\circ\text{C}$ substrate temperature $T_s=(50-250)^\circ\text{C}$ and deposition time $\tau=(15-60)\text{min}$. Shown that experimental results can be explained within the framework of the mechanism Folmera-Weber, impact orientation and energy effects and the theory Ostwald maturation.

PACS NUMBERS: 31.10.+Z, 36.20.HB, 66.30.-H, 75.50 PP

ISSN 1729-4428

О.В. Копаєв

Розмагнічуюча дія макроскопічних пор і нанорозмірних кластерів у марганець-цинкових феритах

Прикарпатський національний університет ім. В. Стефаніка, вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76000, Україна. E-mail: iskander.vened@rambler.ru

Викладено уявлення про розмагнічуючу дію немагнітних дефектів в магнітному матеріалі. Виведені формули залежності максимальної індукції марганець-цинкових феритів від пористості і концентрації немагнітних кластерів. Теоретичні викладки підтверджені експериментально на фериті складу $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{MnO} \cdot \text{ZnO}$: $\text{NiO} = 53:31.5:14.0:1.5$ моль%.

Стаття поступила до редакції 07.02.2009; прийнята до друку 15.09.2009.

Вступ

Марганець-цинкові ферити відносяться до перспективних магнітних матеріалів, оскільки володіють здатністю передавати значні магнітні потоки, а виготовляють їх за відносно простою керамічною технологією. В процесі спікання при високих температурах структура ущільнюється. Проте в зразках залишаються пори діаметром до десятимікрметрів. Присутність немагнітних включень у вигляді пір або немагнітних фаз приводить до появи розмагнічуючих полів, які знижують вплив зовнішнього магнітного поля і зменшують діюче значення максимальної індукції [1]. Такий вплив недостатньо вивчено.

При синтезі марганцевих феритів виникають нанорозмірні формування іншого структурного типу ніж матриця – кластери [2]. Дані ферити в стандартних умовах у квазірівноважному стані. Феритова система прагне перейти в рівноважний стан, тому велика поява зародків нових фаз [3]. Вплив вказаних кластерів на магнітні властивості феритів практично зовсім не вивчений.

Дана робота присвячена розв'язанню вказаних проблем.

1. Теоретична частина

1.1. Присутні тільки макropори.

Напруженість зовнішнього магнітного поля можна представити у вигляді двох доданків:

$$H_e = H_i + H_d, \quad (1)$$

де $H_d = N_{\Pi} I / \mu_0$ – розмагнічуюче поле,

викликане порами в зразку; N_{Π} – розмагнічуючий фактор пір; I – намагніченість сердечника; H_i – напруженість внутрішнього магнітного поля; μ_0 – магнітна постійна.

Вираз (1) можна переписати у вигляді:

$$\mu_0 H_i = \mu_0 H_e - N_{\Pi} I. \quad (2)$$

Оскільки

$$I = B - \mu_0 H_e. \quad (3)$$

Легко перевірити, що в полях не дуже сильних, у багато разів більших за коерцитивну силу, для магнітом'яких матеріалів, у яких коерцитивна сила мала, дотримується умова:

$$\mu_0 H_e \ll B = B_m \quad (4)$$

де B_m – максимальна індукція. Тому можна написати:

$$\mu_0 H_i \approx \mu_0 H_e - N_{\Pi} B_m. \quad (5)$$

Магнітна сприйнятливості сердечника дорівнює:

$$\chi = I / \mu_0 H_i. \quad (6)$$

Враховуючи (5), перетворимо (6), :

$$\frac{1}{\chi} = \frac{\mu_0 H_e}{B_m} - N_{\Pi}. \quad (7)$$

Виразимо як це прийнято, пористість через щільність спостережувану d і рентгенівську d_1 так:

$$\Pi = 1 - d / d_1. \quad (8)$$

При аналізі впливу пористості на магнітну сприйнятливості деяких феритів дослідники [4] скористалися формулою Оллендорфа. Згідно його моделі магнітне поле, що діє на частинку, зростає за рахунок розмагнічуючого поля сусідніх частинок. Це справедливо, оскільки частинки магнітних діелектриках між собою не мають магнітного контакту. Хоча в полікристалічних феритах такий контакт присутній, проте багато дослідників

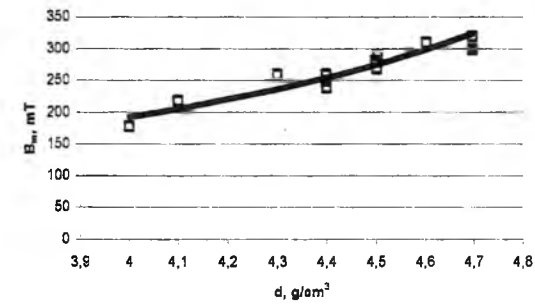


Рисунок. Залежність максимальної індукції MnZn-ферита від густини після спікання. Точки – експеримент, лінія – розрахунок.

визнають, що прошарок між кристалітами містить багато немагнітних домішок завдяки явищу сегрегації. Крім того, унаслідок великої кількості дефектів кристалічної решітки, в місцях межзерен магнітні обмінні взаємодії ослаблені. Тому в полікристалічних феритах модель Оллендорфа дозволяє з хорошою точністю описувати експериментальні дані [4]. Згідно цієї моделі:

$$\chi = \frac{(1-\Pi)\chi_1}{1+N_{\Pi}\chi_1}, \quad (9)$$

де $\chi_1 = \chi$ при $\Pi=0$.

Звідки

$$\frac{1}{\chi} = \frac{1+N_{\Pi}\chi_1}{d/d_1} \frac{1}{\chi_1} - N_{\Pi}. \quad (10)$$

Прирівнюючи (7) і (10), одержимо

$$\frac{\mu_0 H_e}{B_m} = \frac{d_1}{d} \frac{1}{\chi_1} + \frac{(d_1^2 - d^2)}{d d_1} N_{\Pi}. \quad (11)$$

Відзначимо різницю між відомою формулою для сприйнятливості (9) і формулою для індукції (11). У колишній формулі не указується, в якому полі проводиться вимірювання магнітної властивості і експлуатація феритових сердечників. **2. Макropори у присутності нанокластерів.**

При синтезі MnZn-феритів, як було показано [5] в об'ємі фериту утворюються нанорозмірні або мезоскопічні області – “передзародки” нової фази гематитною ($R\bar{3}c: \text{Fe}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_3, x \ll 1$) і вюститною ($Fm\bar{3}m: \text{FeO}$) структурами. Дані області мають малі розміри – близько 8 і 2 нм, відповідно. Ці мезоскопічні формування хоч і містять атоми (іони), що володіють магнітними моментами, проте вектори моментів направлені протилежні сторони, як у антиферромагнетиків. Тому магнітні моменти мезоскопічних областей можна прийняти рівними нулю в порівнянні з магнітним моментом матриці MnZn-фериту. В цьому випадку на поверхнях кластерів створюються розмагнічуючі поля, що призводить до зниження максимальної магнітної індукції в сильному магнітному полі.

Можна визначити на скільки знизиться при цьому індукція. По-перше, як показано [5] на MnZn-феритах різного складу, при зростанні аніонних

вакансій $\gamma > 0$ в $(\text{MnZnFe})_{3-c}(\text{MnFe})_c\text{O}_{3-\gamma}$ кількість вюститних і гематитних кластерів, позначених в приведеній формулі літерою c . Згідно з експериментальними і розрахунковими даними така залежність при зміні в малих межах показника нестехіометрії $\gamma = -0,005 \dots 0,04$ може бути оцінена лінійним рівнянням:

$$c = 2\gamma + 0,01. \quad (12)$$

Приймаючи середнє значення розміру кластера 6 нм і знаючи об'єм молекул вюститу FeO і гематиту Fe_2O_3 можна обчислити об'ємну частку кластерів:

$$C_c \approx c/3. \quad (13)$$

Застосовуючи методику розрахунку, яка приведена вище, можна показати, що за наявності пір і немагнітних кластерів максимальна індукція рівна:

$$B_m = \frac{\mu_0 H_e (1 - \Pi - C_c)}{\chi_1^{-1} + [1 - (1 - \Pi - C_c)^2] (N_{\Pi} + N_c)}, \quad (14)$$

де N_c – розмагнічуючий фактор немагнітних кластерів.

II. Експериментальні дані і їх обговорення

Марганець-цинкові ферити складу 53:31.5:14.0:1.5 – $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{MnO} \cdot \text{ZnO} \cdot \text{NiO}$ моль% були виготовлені за традиційною керамічною технологією. Одержані зразки характеризувалися різною щільністю і пористістю. Максимальна індукція вимірювалася при температурі 100 °C у стаціонарному магнітному полі напруженістю 240 А/м. Результати вимірювань також розрахункова залежність по формулі (11) представлена рис. 1. Параметри χ_1 і N_{Π} одержані методом найменших квадратів: $\chi_1 = 1450, N_{\Pi} = 0,00156$. Як видно з рисунка, теоретична крива задовільно описує експеримент. Розкид точок біля теоретичної кривої, очевидно пов'язаний з появою нанокластерів, які створюють додаткові розмагнічуючі поля, згідно уявленням викладеним вище.

Одержані параметри – магнітна сприйнятливості монолітного фериту з нульовою пористістю і фактор розмагнічування відповідають сучасним дослідженням і фізиці процесів намагнічення [1].

Висновки

Виведені формули залежності максимальної індукції марганець-цинкових феритів від пористості і концентрації немагнітних кластерів. Теоретичні викладки підтверджені експериментально.

- [1] A.Goldman. *Modern Ferrite Technology*. Springer, Pittsburgh, PA, USA, 464 p.(2006).
- [2] В.И.Архаров, З.А.Самойленко, В.П.Пашенко, А.М.Нестеров. Проявление кластеризации структуры марганец-цинковых ферритов в рассеянии рентгеновских лучей // *Изв. АН СССР. Неорганические материалы*, **27**(10), сс. 2184-2187(1991).
- [3] А.В. Копаев. Исследование распада марганец-цинковых ферритов при окислении // *Вісник Прикарпатського університету. Серія Математика. Фізика*, (2), сс.146-152(2001).
- [4] H. Igarashi, K. Okazaki. Effects of Porosity and Grain Size on the Magnetic Properties of NiZn Ferrite // *J.Amer. Ceram.Soc.*, **60**(1-2), pp. 51-54(1977).
- [5] В.П. Пашенко, А.А. Хорьяков, А.В. Пашенко, А.А. Шемяков, С.И. Захарченко, А.В. Копаев. Дефектность наноструктуры и магниторезистивные свойства марганец-цинковых ферритов // *Металлофиз. новейшие технол.*, **31**(2), сс. 249-261 (2009).

A.V. Kopayev

Demagnetizing Action of Macroscopic Pores and Nanoclusters on Manganese-Zinc Ferrites

Vasil Stefanyk Prekarpathian University, Ivano-Frankivsk, Ukraine

The picture is expounded of demagnetizing action of unmagnetic defects in magnetic material. The formulas of dependence of maximal induction of manganese-zinc ferrites are shown out from porosity and concentration of unmagnetic clusters. The theoretical computations are confirmed experimentally on the ferrite of composition Fe_2O_3 : MnO : ZnO : NiO = 53 : 31.5 : 14.0 : 1.5 mol%.

УДК 548.73/.75+621.315.592

ISSN 1729-4428

Б.К. Остафійчук, І.М. Будзуляк, Б.І. Рачій, Я.Т. Соловко, В.І. Мандзюк,
Р.П. Лісовський, Р.І. Мерена, І.В. Урубков

Структурні перетворення нанопористого вуглецю при температурній та хімічній модифікаціях

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76025, Україна

В даній роботі досліджені структурні зміни активованого вуглецевого матеріалу (АВМ) при температурній та хімічній модифікаціях. Встановлено, що дані матеріали володіють каркасною структурою. Показано, що термічна та хімічна модифікації сприяють очищенню каркасної структури, а також існують оптимальні режими термообробки вихідних АВМ, які визначають максимальні ємнісні характеристики даних матеріалів. Досліджено особливості утворення включень на поверхні вихідних зразків та встановлено їхню природу.

Ключові слова: активований вуглецевий матеріал, нанопори, фрактальна перебудова, мас-спектрометрія.

Стаття поступила до редакції 21.04.2009; прийнята до друку 15.09.2009.

Вступ

Одним із сучасних напрямків в області розробки перезаряджуваних електрохімічних джерел електроенергії є дослідження по розробці конденсаторів з високим значенням питомої ємності, в яких використовуються процеси заряд/розряд подвійного електричного шару на поляризованих електродах з великою питомою площею [1]. Як правило, електроди виготовляються із активованого нанопористого вуглецю з питомою площею поверхні більшою $1000 \text{ м}^2/\text{г}$.

Основним методом отримання активованого вуглецевого матеріалу (АВМ) є карбонізація вихідної сировини при різних температурах з подальшою газовою активацією. В якості вихідної сировини використовують різні сорти деревини, шкаралупу та кісточку фруктів, кокс, смоли, цукор, натуральні та синтетичні тканини і т.д. [2,3]. У результаті карбонізації отримується матеріал, який містить до 90 % вуглецю. Тому як правило карбонізований матеріал перед активацією піддають хімічній обробці (відмивці) для видалення неконтрольованих домішок та зміни структури, оскільки ступінь графітизації, аморфності, пористості та стану поверхні АВМ у значній мірі залежить від режимів такої обробки [4]. Крім того, властивості отриманого АВМ залежать і від ряду інших чинників, наприклад, сорту вихідної вуглецевмісної сировини, середовища в якому відбувається карбонізація та активація (газ, рідина),

умов і режимів наступної обробки [5].

Суть нашого дослідження полягала у вивченні особливостей внутрішньої мікро- і наноструктури АВМ, з'ясування причин утворення пор відповідних розмірів, встановленні закономірностей розподілу пор та фрактальної перебудови структури пор, встановленні ролі домішок, що завжди присутні в природній сировині, і, таким чином, виясненні можливості формування внаслідок термічної і хімічної обробки нанопористого вуглецю з наперед заданими властивостями. На даний момент більшість із перерахованих проблем залишаються не вирішеними.

І. Експеримент

АВМ отримано із сировини природного походження шляхом карбонізації й активації подрібненої сировини при тиску 5-10 атм та температурі 1110-1150 К. Одержаний матеріал відмивався від золи в 63 % водному розчині HNO_3 протягом 3 год з наступною промивкою в киплячій дистильованій воді до нейтрального рН. Промитий, таким чином, активований вуглець сушили при температурі 373 К протягом 3 год. Подальша температурна модифікація АВМ проводилася в потоці гарячого повітря в діапазоні температур 370-870 К при швидкості потоку 1-3 л/с. Для досліджень відбиралися зразки з найбільшою питомою ємністю електрохімічних конденсаторів сформованих на їх

основі. В свою чергу дана ємність істотно залежить від форми, розмірів і типу мікро- та нанопор, які утворюються в даних матеріалах внаслідок технологічних операцій при їх отриманні та модифікації. Аналіз структури розвинутої поверхні здійснювався на основі даних скануючої електронної мікроскопії. Дослідження елементного складу приповерхневого шару проводилося методом вторинної мас-спектрометрії.

Мікроскопічні дослідження поверхні вуглецевих частинок здійснено за допомогою скануючого електронного мікроскопу JSM-6490LV виробництва компанії JEOL Ltd. (Японія), обладнаного енергодисперсійним мікроаналізатором INCA Energy 350 Premium із кремнієвим дрейфовим детектором, спектрометром із хвильовою дисперсією INCA Wave 500 та детектором дифракції зворотно відбитих електронів HKL Channel 5 EBSD виробництва OXFORD Instruments Analytical Ltd. (Великобританія). Прискорююча напруга становила 20 кВ, струм пучка 7 нА. Для вивчення морфології зразка реєструвалося зображення у режимі вторинних електронів. Реєстрація зображення у відбитих електронах дозволяла оцінити однорідність АВМ за хімічним складом. Аналіз елементного складу проводився за допомогою енергодисперсійного мікроаналізатора.

Розрахунок концентрацій елементів за отриманими спектрами проводився методом матричних виправлень (XPP-метод, розроблений компанією OXFORD Instruments Analytical Ltd.).

Дослідження елементного складу виконано на мас-спектрометрі MS-7201 з іонним джерелом типу Пеннінга, яке забезпечує первинний іонний струм іонів Ag^+ з енергією 3-5 кеВ та густиною $\sim 5 \text{ мкА/мм}^2$ і менше. Діаметр плями травлення становив 1-3 мм. Кут падіння первинних іонів відносно нормалі до поверхні зразків становив 45° . Тиск залишкових газів в камері об'єкту не перевищував $(7+8) \cdot 10^{-6}$ Па, парціальний тиск робочого газу при працюючому джерелі іонів – $(4+12) \cdot 10^{-5}$ Па. Аналізатор вибраний на базі монопольного мас-фільтру.

II. Результати та обговорення

На рис. 1 представлено електронно-мікроскопічні зображення поверхні карбонізованого вуглецевого матеріалу при різних збільшеннях. Аналіз зображень вказує на наявність поверхневих мікротріщин та круглих або овальних транспортних пор із розмірами $\sim 0,4 - 4 \text{ мкм}$, які, як правило, заповнені фрагментами з осколків вугілля. По всій поверхні спостерігаються включення світлого кольору, основним джерелом яких є метал (Fe) – в середньому 1,6 ат. %, кисень і залишки золи.

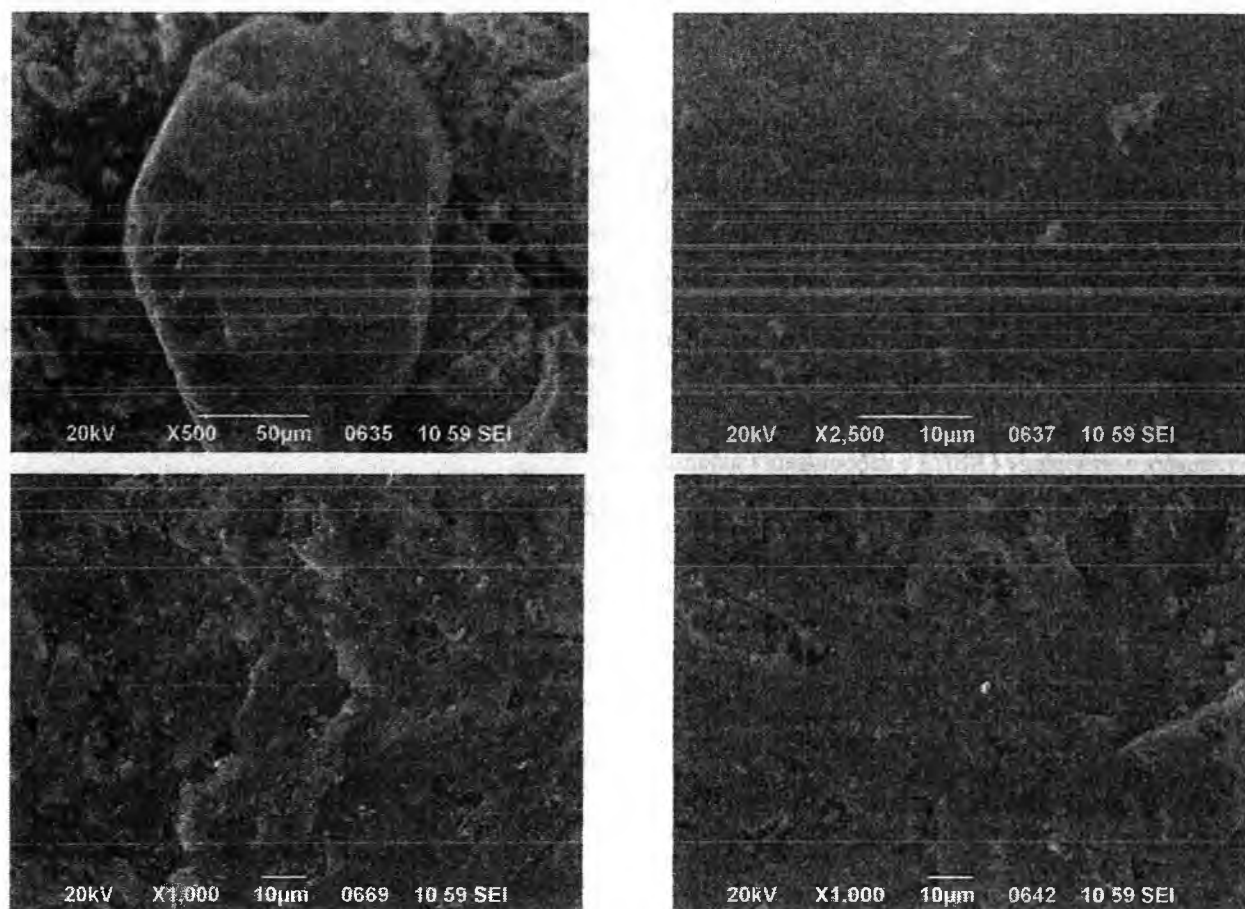


Рис. 1. РЕМ зображення поверхні карбонізованого вуглецевого матеріалу.

Дані поелементного точкового аналізу, зроблені за допомогою енергодисперсійного мікроаналізатора, представлені в табл. 1, на рис. 2. зображені точки аналізу, кожний спектр в табл. 1 відповідає вибраним точкам на поверхні АВМ.

Таблиця 1
Точковий кількісний аналіз поверхні карбонізованого вуглецю

Спектр №	C ат. %	O ат. %	Na ат. %	Mg ат. %	Si ат. %	K ат. %	Ca ат. %	Fe ат. %
1	92,8	6,8	0,1	-	-	0,2	0,1	-
2	91,9	7,4	0,2	-	-	0,3	0,1	-
3	89,8	9,6	0,2	-	-	0,2	0,1	-
4	93,4	6,3	0,1	-	-	0,2	0,0	-
5	85,4	12,1	0,2	0,2	0,1	0,2	0,2	1,6
6	78,3	18,6	0,3	0,1	0,1	0,4	0,1	2,1
7	81,4	16,3	0,2	0,1	0,1	0,2	0,3	1,3
8	85,4	12,1	0,2	0,1	0,1	0,3	0,2	1,6

З табл. 1 бачимо, що дані включення містять велику кількість кисню. Крім того, спостерігається наявність Na, Mg, Si, K, Ca, що також підтверджується мас-спектрометричним аналізом. Наявність даних елементів у АВМ зумовлена його органічним походженням.

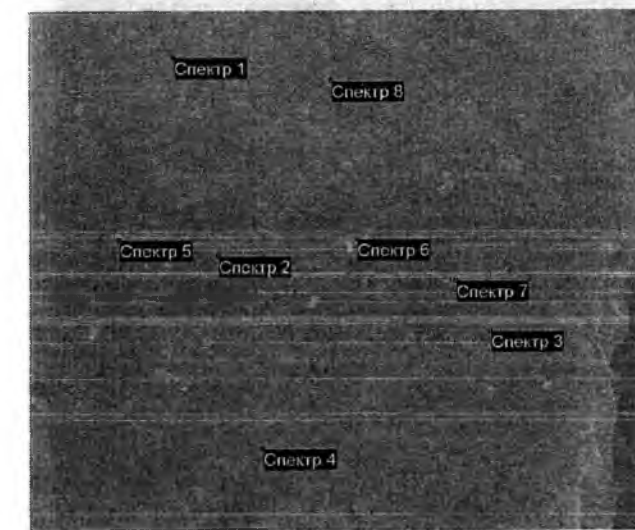


Рис. 2. Мікрозондовий елементний аналіз карбонізованого АВМ.

Аналіз елементного складу приповерхневого шару товщиною 100-150 нм карбонізованого вуглецю проводився методом вторинної іонної мас-спектрометрії (ВІМС). Мас-спектри елементів представлено у табл. 2.

Як видно з табл. 2 на поверхні вуглецевого матеріалу є адсорбовані комплекси, які можна ідентифікувати, як CH_4 , OH , C_2H_4 , C_3H_8 , $COOH$, C_4H_8 . Крім того, були виявлені сполуки сірки SO , CH_3SH .

Після проведеної термічної модифікації в діапазоні температур (670-770 К) в АВМ виявлено чітку каркасну структуру, яка до обробки не

спостерігалася. У вихідному АВМ каркасної структури із мікропор не видно, поверхня закрита «огороджувальною оболонкою» і має тільки окремі виходи мікропор. Найбільш ймовірно, утворення такої «огороджувальної оболонки» на поверхні відбувається внаслідок вигорання органіки і міграцією золи по каналах (порах) із зерен на поверхню під дією тиску пари.

Таблиця 2
Мас-спектр карбонізованого вуглецю

m/z	I, %	Можливий склад (структура) іонів
7	11	Li, O (двохзарядний іон)
12	8,2	C
16	0,6	O, CH_4
17	0,6	OH
22	15	Ca (двохзарядний іон)
23	12,2	Na
24	11	Mg
28	10,8	Si, CO , C_2H_4
44	2	CO_2 , C_3H_8
45	1,5	$COOH$, CH_3SH
48	1	SO , CH_3SH
56	3,2	Fe, C_4H_8

Після проведеної термічної модифікації в діапазоні температур (670-770 К) в АВМ виявлено чітку каркасну структуру, яка до обробки не спостерігалася. У вихідному АВМ каркасної структури із мікропор не видно, поверхня закрита «огороджувальною оболонкою» і має тільки окремі виходи мікропор. Найбільш ймовірно, утворення такої «огороджувальної оболонки» на поверхні відбувається внаслідок вигорання органіки і міграцією золи по каналах (порах) із зерен на поверхню під дією тиску пари.

Для очистки поверхні та внутрішніх пор, а також утворення нових пор проводили термічний відпал хімічно обробленого АВМ. Температура і час термічної модифікації підбирався таким чином, щоб сприяти максимальному відкриттю мікропор і мінімальному вигоранню вуглецю.

З рис. 3 видно, що після хімічної обробки та температурної модифікації поверхня АВМ очищається від органічних та адсорбованих решток, що призводить до збільшення пористості та утворення нових пор.

Механізм утворення такої структури пов'язаний із термічним стисненням частинок внаслідок зовнішнього обгару, при якому відбувається злиття двох або декількох пор в одну, а частина мікропор за рахунок об'єднання переходить в мезопори, змінюючи поверхню та об'єм пор. Після термообробки АВМ структура стає більш дрібнозернистою, тобто утворюється велика кількість дрібних уламків.

Наявність каркасної структури АВМ свідчить, що існує зв'язок між розмірами мікропор на поверхні і всередині структури вуглецевого матеріалу. Тому РЕМ зображення можуть слугувати для визначення

оптимальних розмірів мікропор на поверхні і, відповідно, структурних характеристик, які ставляться до АВМ як конденсаторного матеріалу.

При розгляді внутрішньої поверхні мікропори видно, що вона пронизана великою кількістю

конусоподібних нанорозмірних пор, середні розміри основи яких становлять в середньому 40 - 60 нм (рис. 3).

З отриманих даних можна зробити висновок, що АВМ володіє кількарівневою фрактальною структурою, яка характеризується розвиненою обочою активною поверхнею всередині частинок вуглецю.

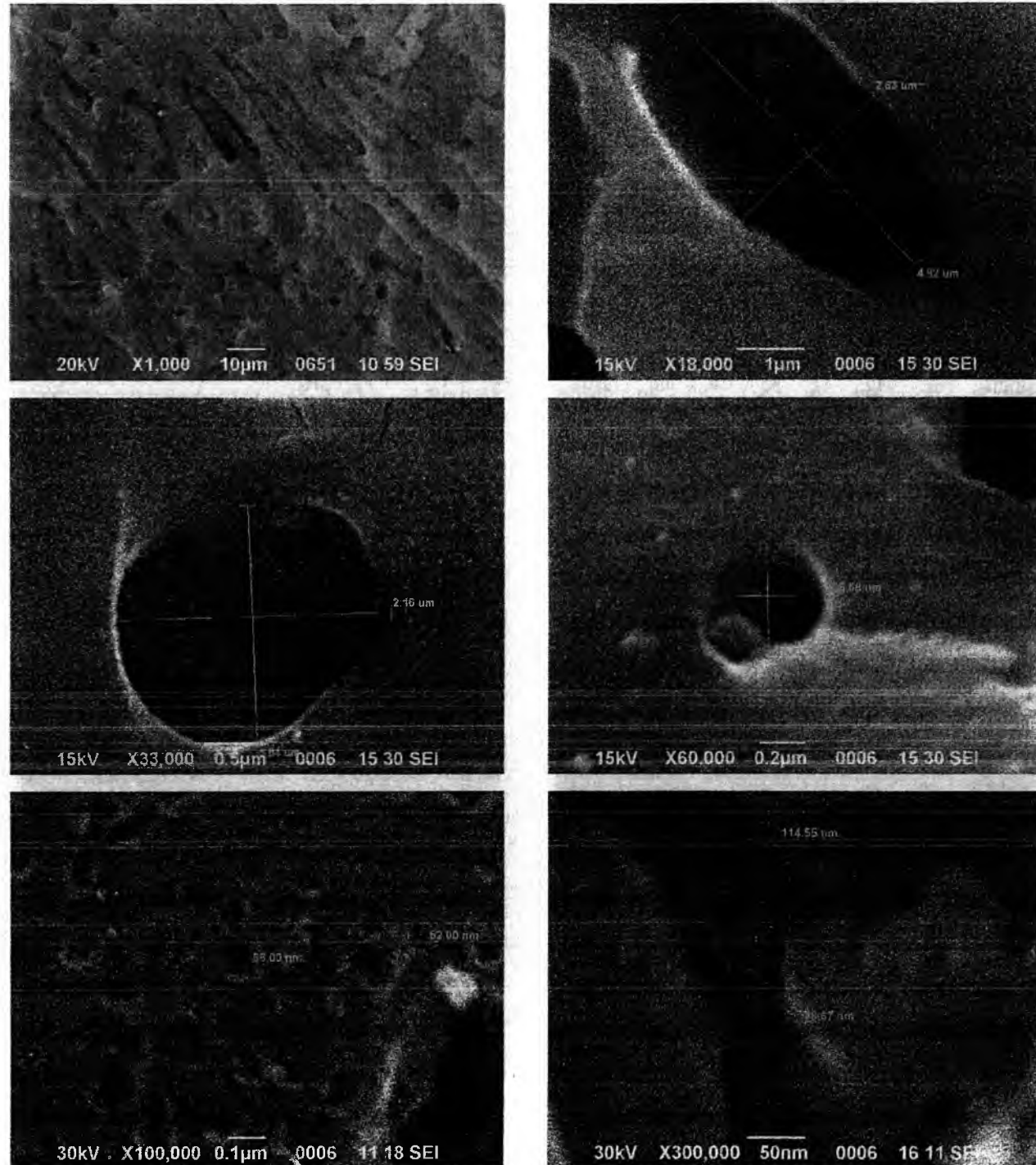


Рис.3. РЕМ зображення поверхні АВМ після хімічної обробки та температурної модифікації.

Інформація про елементний склад поверхні модифікованого АВМ (рис. 4, табл.3), отримана за допомогою енергодисперсійного мікроаналізу,

свідчить про зменшення наявності поверхневого кисню і видалення неконтрольованих домішок (Mg, K, Ca), які присутні в АВМ.

Таблиця 3
Точковий кількісний аналіз поверхні модифікованого вуглецю

Спектр	C ат. %	O ат. %	Na ат. %	Si ат. %	Fe ат. %
Спектр 1	93,8	6,1	-	-	-
Спектр 2	94,1	5,9	-	-	-
Спектр 3	93,6	6,3	-	-	-
Спектр 4	93,4	6,6	-	-	-
Спектр 5	89,9	9,8	0,1	0,1	0,1
Спектр 6	89,4	10,2	0,1	0,1	0,1
Спектр 7	90,4	9,2	0,1	0,1	0,1

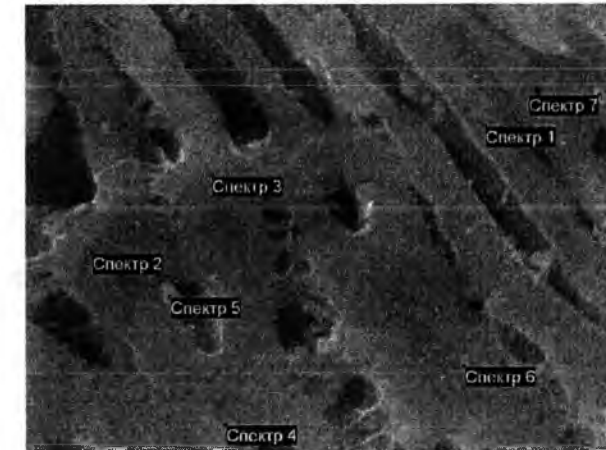


Рис. 4. Мікрзондовий елементний аналіз модифікованого АВМ.

За даними дисперсійного мікроаналізу кисень, в основному, розміщується біля металевих включень, а також на стінках мікропор. Залізо після обгару залишилося в мінімальних кількостях, максимум Fe (0,1 ат. %) виявлено на включеннях; наявність інших елементів на рівні фону.

Таблиця 4
Мас-спектр термічно модифікованого вуглецю

m/z	I, %	Можливий склад (структура) іонів
12	8,2	C
13	10	CH
18	0,2	S, H ₂ O, NH ₄
22	1,6	Ca (двохзарядний іон)
23	1,2	Na
41	1,4	C ₃ H ₅
45	0,9	CHS, COOH
53	13,8	C ₄ H ₅
54	4,2	C ₄ H ₆

Порівнюючи мас-спектрометричні результати вуглецевого матеріалу до та після термічної модифікації видно, що структура поверхні дещо видозмінюється, про що свідчить утворення груп CH. При термічній обробці (табл. 4) також виявлено перехід сірки S в інший стан (частина сірки повністю відновлюється, а інша частина, ймовірно, перебуває в кластерах типу CHS). Після модифікацій не вдалося зафіксувати заліза Fe (56 а.о.м.), мабуть із-за того, що воно присутнє в малій кількості і окислилося при

температурній обробці. Крім Fe з 56 а.о.м., присутні структури C₄H₈, про що свідчить утворення після обгару C₄H₅ (53 а.о.м.) і C₄H₆ (54 а.о.м.). Після термообробки зменшується число груп COOH (45 а.о.м.), що видно по зменшенню інтенсивності мас-ліній.

Таблиця 5
Мас-спектр АВМ після обробки HNO₃

m/z	I, %	Можливий склад (структура) іонів
12	8,2	C
13	10	CH
14	6	CH ₂
16	0,4	O, NH ₂ , CH ₄
17	2	OH
28	8	Si, N ₂ (повітря), CO
29	11	CHO, C ₂ H ₅
30	0,3	NO
46	5	NO ₂

З табл. 5 видно, що після відмивки азотною кислотою HNO₃, всі метали вимиваються повністю, їхніх слідів не зафіксовано. Але при цьому утворюється велика кількість азотних залишків - NH₂ (16 а.о.м.), NO (30 а.о.м.) та NO₂ (46 а.о.м.). Структура поверхні дещо по іншому видозмінюється, ніж при термообробці, що підтверджується додатковим утворенням груп CH₂. Хоча на поверхні виявлено велику кількість азотних залишків при такій обробці, вона сприяє покращенню емнісних характеристик АВМ, що, найімовірніше, пов'язане з кращим очищенням внутрішніх пор, утворенням нових пор та формуванням відповідних каналів пор.

Висновки

Внаслідок проведених експериментів встановлено, що дані матеріали володіють каркасною структурою. У вихідних АВМ дана структура закрита характерною "оболонкою", яка утворюється при отриманні даних матеріалів.

Термічна та хімічна модифікації сприяють очищенню каркасної структури. Існують оптимальні режими термообробки вихідних АВМ, які визначають максимальні емнісні характеристики даних матеріалів.

Досліджено особливості утворення включень на поверхні вихідних зразків та встановлено їхню природу.

Встановлено відмінності, позитивні та негативні сторони між хімічною та термічною модифікаціями.

Робота виконана за фінансової підтримки фонду CRDF(USAID) в рамках проекту UKX2-9200-IF-08 та МОН України.

Остафійчук Б.К. – доктор фізико-математичних наук, член кор. НАНУ, професор;
Будзуляк І.М. – доктор фізико-математичних наук, старший науковий співробітник;
Рачій Б.І. – старший лаборант;
Соловко Я.Т. – кандидат фізико-математичних наук, директор СНДЦ “Мікроелектроніка”;
Мандзюк В.І. – кандидат фізико-математичних наук, доцент;
Лісовський Р.П. – кандидат фізико-математичних наук, молодший науковий співробітник;
Мерена Р.І. – кандидат фізико-математичних наук, молодший науковий співробітник;
Урубков І.В. – кандидат фізико-математичних наук

[1] В.Е. Conway, *Electrochemical Supercapacitors. Scientific Fundamentals and Technological Applications*. N.Y.: Kluwer Academic Plenum Publishers, 1999.

[2] Г.М. Бутырин, *Высокопористые материалы*. Москва: «Химия», 1976. С.192.

[3] Л.И. Фридман, С.Ф. Гребенников, *Теоретические аспекты получения и применения волокнистых адсорбентов*. // Хим. Волокна. 1990. №6. С.10-13.

[4] И.М. Будзуляк, Р.П. Лисовский, Р.И. Мерена, И.Ф. Миронюк, Б.К. Остафійчук, Я.Т. Соловко. Модификация свойств активированного углерода, используемого в конденсаторостроении // *Электрохимическая энергетика*. – 2005. – Т. 6, № 2. – С. 97-101.

[5] Отримання та модифікація нанопористого вуглецю для молекулярних накопичувачів електричної енергії / [А.П.Шпак, І.М.Будзуляк, Р.І.Мерена та ін.] – К.: ІФМ НАН України, 2006. – 82 с.

B.K. Ostafiychuk, I.M. Budzulyak, B.I. Rachiy, Ya.T. Solovko, V.I. Mandzyuk,
R.P. Lisovskiy, R.I. Merena, I.V. Urubkov

The Structural Transformation of Nanoporous Carbon at Thermal and Chemical Modifications

*Prekarpathion national University named after V.Stefanyk,
57 Shevchenko St., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine*

The structural changes of activated carbon material (ACM) at thermal and chemical modifications are investigated in the article. It is set, that given materials have a sceleton structure. It is shown, that thermal and chemical modifications promote the purifying of the structure. There are also optimal regimes of thermal treatment of initial ACM, which determine the maximal capacitive characteristics of materials. The peculiarities of inclusions formation on surface of initial samples are investigated and their nature is set.

Key words: activated carbon material, nanopores, fractal reconstruction, mass-spectroscopy.

УДК 621.315.592

ISSN 1729-4428

М.П. Киселюк¹, О.І. Власенко¹, П.О. Генцарь¹, М.В. Вуйчик¹, М.С. Заяць¹,
І.В. Кругленко¹, О.С. Литвин¹, Ц.А. Криськов²

Оптичні властивості і морфологія поверхні плівок GaSe та Ga₂Se₃ вирощених методом термічного напилення на p-Si (100)

¹Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є.Лашкарьова НАН України
03028, м. Київ, проспект Науки, 41, gentsar@isp.kiev.ua

²Кам'янець-Подільський національний університет, кафедра фізики
32300, м. Кам'янець-Подільський, вул. І.Огієнка, 61

Отримано плівки A₃B₆ (GaSe, Ga₂Se₃) на підкладках із монокристалічного кремнію товщиною 0,8-1,2 мкм методом термічного напилення. Проведено морфологічні та оптичні (еліпсометричні виміри, відбивання в діапазоні 400-750 нм, пропускання та відбивання плівок в діапазоні 1,4-25 мкм) дослідження даних плівок. В діапазоні довжин хвиль 400-750 нм експериментально підтверджено, що кристалічна та енергетична зонна структура вирощених плівок A₃B₆ подібна до монокристалів. Показано, що дані плівки виконують функцію антивідбиваючого покриття в діапазоні 400-750 нм та провітлюючого покриття в інфрачервоному діапазоні довжин хвиль.

Ключові слова: GaSe, Ga₂Se₃, атомно-силова мікроскопія, еліпсометрія, оптичне відбивання.

Стаття поступила до редакції 15.09.2008; прийнята до друку 15.09.2009.

Вступ

Матеріали A₃B₆ являються типовими представниками шаруватих матеріалів, легко сколюються по площинам спаяності перпендикулярно оптичній осі *c*, утворюючи тонкі плоскопаралельні кристали товщиною до $\geq 10^{-7}$ м (100 нм) [1]. В площині шару хімічні зв'язки являються ковалентними, а міжплощинні зв'язки – слабкими і по міцності наближаються до Ван-дер-Ваальсових. Існування слабого зв'язку між шарами і відсутність обірваних зв'язків, практично виключають можливість утворення поверхневих рівнів, концентрація яких на два порядки менша, ніж в звичайних напівпровідниках робить можливим простим сколюванням шарів виготовлення оптично однорідних зразків товщиною до майже 1 мкм з природною дзеркальною поверхнею. Дані матеріали характеризуються великою нелінійною сприйнятливістю, наявністю екситонного поглинання з великою енергією зв'язку (~ 20 меВ) і великою різноманітністю механізмів нелінійності показника заломлення і коефіцієнта поглинання. Завдяки порівняно невеликому значенню коефіцієнта поглинання ($\alpha \sim 10^3$ см⁻¹) можливе більш глибоке проникнення падаючого випромінювання в зразок. Оптичні ширини заборонених зон даних матеріалів наступні: GaSe – E_g = 2,0 еВ [2]; Ga₂Se₃ – E_g = 1,9 еВ [2]. Викладені вище фактори дозволяють

використовувати дані матеріали для виготовлення детекторів оптичного випромінювання у видимій і ближній інфрачервоній області спектру, у квантовій електроніці, для створення високоефективних фотовольтаїчних перетворювачів, газових сенсорів та термоелектричних перетворювачів, ефективних джерел терагерцового лазерного випромінювання [3], яке займає проміжне положення між діапазонами радіо і світлових хвиль далекої інфрачервоної області (100 ГГц-10 ТГц). Разом з тим, актуальною є проблема отримання високоякісних тонких плівок A₃B₆, що за своїми фізичними параметрами та характеристиками аналогічні до монокристалів [3,4]. Тому в даній роботі представлені результати дослідження морфології поверхні та дослідження оптичними методиками фізичних властивостей тонких плівок A₃B₆, вирощених методом термічного напилення.

1. Методика експерименту

Плівки A₃B₆ (GaSe, Ga₂Se₃) на підкладках із монокристалічного кремнію (p-Si (100)) з питомим опором 2-10 Ом·см були отримані методом термічного напилення на вакуумній установці ВУП-5 М. Товщину вирощених плівок контролювали в процесі їх одержання та за допомогою інтерферометра МІІ-4.

Тонкі плівки GaSe та Ga₂Se₃ синтезували із окремих елементів високого ступеня чистоти (не нижче 99,9999 % основного компоненту) у вакуумованих (10⁻⁴-10⁻³ Па) кварцових ампулах [5, 6]. При використанні коміркової технології, як правило, у випарник, що підігрівається, засипається свіже приготовлений синтезований порошок. Підкладку поміщали у тримач, на відстані 0,20 м від джерела, що підігрівається і вся система при цьому відкачувалась. Випарник і підкладка попередньо розділені заслінкою. Температура випарника складала 1070 К. Заслінка використовується для усунення матеріалу початкової фази та після утворення шару необхідної товщини заслінка закривається.

В даній роботі були проведені дослідження морфології поверхні, еліпсометричні дослідження (еліпсометр ЛЕФ 3М) та помірні спектри відбивання в діапазоні 400-750 нм (дифракційний ґратковий монохроматор МДР-23) та спектри пропускання і відбивання в діапазоні 1,4-25 мкм (інфрачервоний Фур'є-спектрометр Spectrum ВХІІ) вирощених плівок А₃В₆, товщина яких в залежності від циклу отримання складала 0,8-1,2 мкм. Всі оптичні дослідження проведені при кімнатній температурі.

II. Результати і обговорення

На рис. 1 показано типові тривимірні зображення

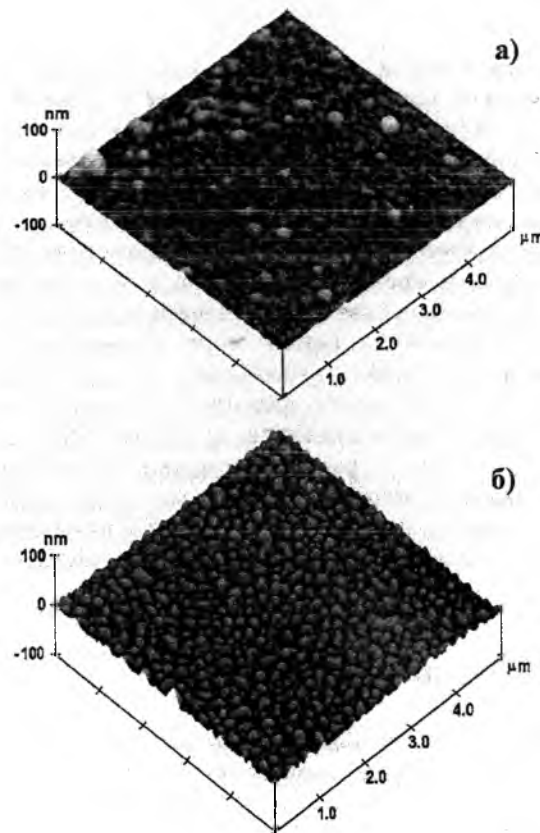


Рис. 1. Зображення поверхні плівки GaSe (а) та поверхні плівки Ga₂Se₃ (б), отримані за допомогою мікроскопії атомних сил.

Таблиця
Результати еліпсометричних досліджень плівок А₃В₆

Зразок	n	d, нм
GaSe	3,28	939,7
Ga ₂ Se ₃	2,62	1202

(n – показник заломлення, d – товщина плівки)

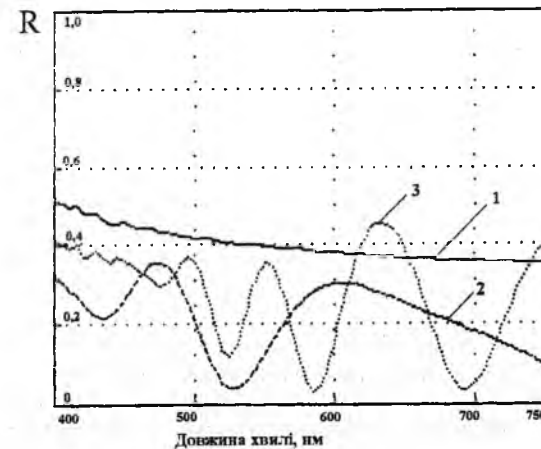


Рис. 2. Спектри відбивання плівок GaSe/p-Si(100) – крива 2, Ga₂Se₃/p-Si(100) – крива 3 та підкладки p-Si(100) – крива 1.

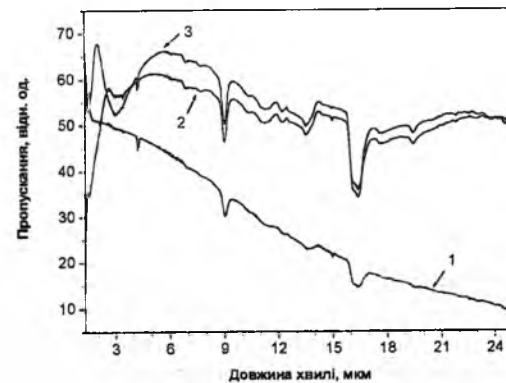


Рис. 3. Спектри пропускання плівок GaSe/p-Si(100) – крива 2, Ga₂Se₃/p-Si(100) – крива 3 та підкладки p-Si(100) – крива 1.

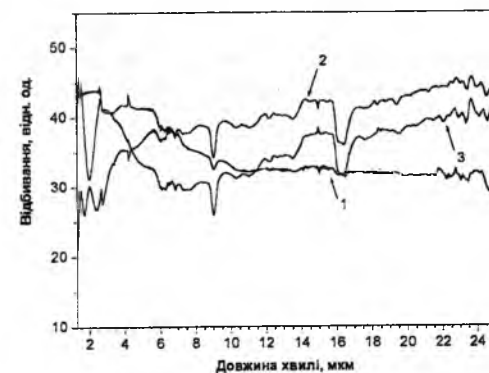


Рис. 4. Спектри відбивання плівок GaSe/p-Si(100) – крива 2, Ga₂Se₃/p-Si(100) – крива 3 та підкладки p-Si(100) – крива 1.

поверхонь плівок GaSe (рис. 1а) та Ga₂Se₃ (рис. 1б). Морфологія поверхні плівок досліджувалась на атомно-силовому мікроскопі (АСМ) Nanoscope IIIa Dimension 3000 (Digital Instruments, США) в режимі періодичного контакту. Вимірювання проведені в центральній зоні зразків з використанням серійних кремнієвих зондів TESP із номінальним радіусом заокруглення вістря до 10 нм (Veeco.ЛТС). Дослідження морфології поверхні плівок GaSe показали, що поверхня плівки GaSe містить зерна з нечіткими границями діаметром 150-300 нм та висотою 10-30 нм, відповідно. Сереньоквадратична шорсткість складає 2,9 нм. Зображення поверхні плівки Ga₂Se₃ (рис. 1б) суттєво відрізняється від зображення поверхні плівки GaSe. Кількість зерен, при таких же діаметрах та висотах, значно зростає – середньоквадратична шорсткість цієї плівки складає 7,6 нм.

Еліпсометричні методи дослідження дозволяють одержати інформацію про тонкі плівки на поверхні підкладки. Даний метод не впливає на поверхню плівки і дуже чутливий до слабких ефектів на границі поділу зовнішнє середовище-плівка та плівка-підкладка [7]. Еліпсометричні параметри визначались на довжині хвилі λ = 632,8 нм при куті падіння світла 70°. В даному методі використовується зміна поляризації, яка має місце, коли промінь поляризованого світла відбивається від границі поділу або поверхневого шару об'єктів, що досліджуються. Результати еліпсометричних вимірювань вирощених методом термічного наплення плівок А₃В₆ приведені в таблиці.

Дисперсійна залежність показника заломлення n(λ) описується за допомогою полінома [8]:

$$n = \frac{A}{\lambda^6} + \frac{B}{\lambda^4} + \frac{C}{\lambda^2} + D,$$

де λ виражено в мкм.

Використавши дані [8] для ε-GaSe отримуємо для довжини хвилі 632,8 нм значення показника заломлення для даного матеріалу, який дорівнює 2,91. Значно більше значення показника заломлення приведеного в таблиці пояснюються анізотропними властивостями даного матеріалу.

На рис. 2 добре видно максимуми відбивання для плівок GaSe та Ga₂Se₃, які відповідають довжинам хвиль 605 нм та 635 нм відповідно. Енергії, що відповідають даним довжинам хвиль дорівнюють 2,05 eV та 1,95 eV відповідно. Це означає, що дані енергії відповідають оптичним ширинам заборонених зон даних плівок, оскільки максимуми підсилені не тільки інтерференцією світла внаслідок відбивання променів від границь зовнішнє середовище – плівка та плівка – підкладка, а і зона-зонними переходами підсилені екситонною взаємодією внаслідок відбивання від тильної сторони зразка. Таким чином,

експериментальні спектри відбивання в діапазоні довжин хвиль 400-750 нм показують, що кристалічна та енергетична зонна структура вирощених плівок А₃В₆ подібна до монокристалів. Спектри відбивання плівок А₃В₆ (GaSe, Ga₂Se₃) на підкладках із монокристалічного кремнію p-Si (100) (рис. 2) показали, що дані плівки виконують роль антивідбиваючого покриття в діапазоні 400-750 нм.

Спектри пропускання плівок А₃В₆ (GaSe, Ga₂Se₃) на підкладках із монокристалічного кремнію p-Si (100) (рис. 3) свідчать, що дані плівки виконують функцію просвітлюючого покриття в інфрачервоному діапазоні довжин хвиль 1,4-25 мкм для плівки Ga₂Se₃, а для плівки GaSe з 2,2 мкм, що може бути використано для виробництва електронних приладів.

На рис. 4 показано спектри відбивання даних плівок в діапазоні довжин хвиль 1,4-25 мкм. Відбивання плівок GaSe та Ga₂Se₃ (рис. 3) показує, що плівка GaSe покращує відбивання системи з 4,4 мкм, а Ga₂Se₃ – з 11,5 мкм. Існує повна кореляція між відбиванням та пропусканням в інфрачервоному діапазоні довжин хвиль. Оптичні дослідження даних плівок пояснюються нелінійністю показника заломлення та показника поглинання даних плівок.

Таким чином, проведені морфологічні та оптичні дослідження (еліпсометрія, спектри відбивання в діапазоні 400-750 нм, спектри пропускання і відбивання в діапазоні 1,4-25 мкм) плівок А₃В₆ (GaSe, Ga₂Se₃) на підкладках із монокристалічного кремнію p-Si (100) вирощених методом термічного наплення показали, що дані плівки виконують функцію антивідбиваючого покриття в діапазоні 400-750 нм та просвітлюючого покриття в діапазоні 1,4-25 мкм, кристалічна та енергетична зонна структура аналогічна до об'ємних кристалів і тому можуть ефективно використовуватись в тонкоплівковій технології для виготовлення сучасних мікро- і оптоелектронних приладів.

Киселюк М.П. – аспірант;
Власенко О.І. – зав. відділом, професор, доктор фізико-математичних наук;
Генцарь П.О. – докторант, кандидат фізико-математичних наук;
Вуйчик М.В. – науковий співробітник, кандидат фізико-математичних наук;
Зяць М.С. – старший науковий співробітник, кандидат фізико-математичних наук;
Кругленко І.В. – старший науковий співробітник, кандидат фізико-математичних наук;
Литвин О.С. – старший науковий співробітник, кандидат фізико-математичних наук.

- [1] В.А. Тягай, О.В. Снитко. *Электроотражение света в полупроводниках*. Наукова думка, К. 302 с. (1980).
- [2] *Физико-химические свойства полупроводниковых веществ. Справочник*. Наука, М. 340 с. (1979).
- [3] Y. Oyama, T. Tanabe, F. Sato, A. Kenmochi, J. Nishizawa, T. Sasaki, K. Suto. Liquid-phase epitaxy of GaSe and potential application for wide frequency-tunable coherent terahertz-wave generation // *J. Cryst. Grow.*, 310, pp. 1923-1928 (2008).

- [4] H.F. Jurca, I. Mazzaro, W.H. Schreiner, D.H. Mosca, M. Eddrief, V.H. Etgens. Highly oriented star-like patterns observed on GaSe epilayers grown on Si(111) // *Thin Solid Films*, **515**, pp. 1470-1474 (2006).
- [5] В.М. Шперун, Д.М. Фреїк, Р.І. Запужляк. *Термоелектрика телуриду свинцю та його аналогів*. Плай, Івано-Франківськ. 250 с. (2000).
- [6] *Теорія росту и методи выращивания кристаллов*. Под ред. К. Гурмана. Мир, М. 362 с. (1977).
- [7] П. Ю., М. Кардона. *Основы физики полупроводников*. Физматлит. М. 506 с. (2002).
- [8] В.И. Гавриленко. А.М. Грехов, Д.В. Корбутяк, В.Г. Литовченко. *Оптические свойства полупроводников. Справочник*. Наукова думка. К. 608 с. (1987).

М.Р. Kysselyuk¹, О.І. Vlasenko¹, Р.О. Gentsar¹, М.В. Vuichyk¹, М.С. Zayats¹,
I.V. Kruglenko¹, О.С. Lytvyn¹, Ts.A. Kryskov²

Optical Properties and Surface Morphology of the GaSe and Ga₂Se₃ Films Grown on p-Si(100) by the Thermal Evaporation Method

V. Lashkaryev Institute of Semiconductor Physics NAS of Ukraine
03028, Kyiv, pr. Nauky, 41, gentsar@isp.kiev.ua
*Kamyanets-Podolsky National University, Physical Department
32300, Kamyanets-Podolsk, str. I. Ogienko, 61

The A₃B₆ films (GaSe, Ga₂Se₃) on bulk Si substrates with depth 0.8-1.2 micrometers are received by the thermal evaporation method. The morphological and optical investigations (ellipsometer study, reflection in the range of 400-750 nanometers, transmittance and reflection of the films in the range 1.4-25 micrometers) are carried out. It is experimentally verified the similarity of the crystal structure and energy structure of the A₃B₆ films and monocrystals. It is shown that the films act as an antireflecting coating in the range of 400-750 nanometers and antireflection layer in the infrared spectrum.

УДК 537.533.2

ISSN 1729-4428

П.В. Галій¹, Т.М. Ненчук¹, О.Р. Дверій¹, О.П. Поплавський², Я.М. Фіяла¹
Нановимірні дослідження поверхні (100) шаруватого кристалу In₄Se₃

¹Факультет електроніки Львівського національного університету імені Івана Франка,
вул. Драгоманова, 50, Львів, 79005, Україна,
E-mail: galiv@electronics.wups.lviv.ua

²Фізико-технічний факультет Прикарпатського національного університету
імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76000, Україна

Кристалографія та топографія (100) поверхонь сколювання кристалів шаруватих напівпровідників In₄Se₃ досліджені методами дифракції повільних електронів (ДПЕ), скануючої тунельної та атомно силової мікроскопії (СТМ, АСМ) у надвисокому вакуумі. Структура рефлексів ДПЕ, форма і характерні розміри в одержаних СТМ- та АСМ-профілях поверхонь сколювання добре відповідають структурі і параметрам ґратки, одержаних для кристалів In₄Se₃ орторомбічної структури методом дифракції X-променів. Локальна густина електронних станів і ширина забороненої зони для поверхонь сколювання (100) In₄Se₃, яка отримана методом скануючої тунельної спектроскопії (СТС) вказують на інтегральну її величину таку ж як для "об'єму" кристалів, хоча локальна густина електронних станів зазнає значних флуктуацій в атомному масштабі. Результати ДПЕ, СТМ/АСМ вказують на стабільність міжшарових поверхонь сколювання та перспективність використання слабо провідних борознистих анізотропних сколів в якості матриць/шаблонів для формування поверхневих нанодотів та наногетероструктур.

Ключові слова: Поверхні шаруватих напівпровідників; низьковимірні структури; дифракція повільних електронів; скануючі тунельна мікроскопія і спектроскопія; атомно силова мікроскопія.

Стаття постуила до редакції 01.06.2009; прийнята до друку 15.09.2009.

Вступ

Структуру шаруватого кристалічного напівпровідника In₄Se₃ представляють за допомогою щільно упакованих шарів, які містять складні зв'язки In-Se, із слабкою Ван-дер-Ваальсівською взаємодією між шарами [1]. Останнє дозволяє отримувати досконалі поверхні сколювання, зокрема, в умовах надвисокого вакууму (НВВ) [2]. Визначною особливістю поверхні (100) In₄Se₃ є борознистий і ланцюжково подібний рельєф, судячи із дослідження об'ємної та енергетичної структури кристалу [3]. Ці двомірно подібні поверхні сколювання (100) шаруватих кристалів In₄Se₃ притягують увагу завдяки можливості їхнього потенційного застосуванню як матеріалів для виготовлення приладів нанометрових розмірів, наприклад, нанодотів [2,4]. У даній роботі ми застосували дифракцію повільних електронів (ДПЕ), скануючу тунельну та атомно силову мікроскопію (СТМ, АСМ) і скануючу тунельну спектроскопію (СТС) для дослідження НВВ сколів (100) In₄Se₃.

I. Умови експерименту

Досліджувані шаруваті кристали In₄Se₃ (зразки 3×6×4 мм³ спеціальної форми, зручної для сколювання *in situ*) були вирощені методом Чохральського. У всіх ДПЕ, СТМ/СТС та АСМ дослідженнях зразки були сколені *in situ* при кімнатній температурі у НВВ камері за допомогою низькопрофільного нержавіючого сталюого леза мікротом (ДПЕ) та нержавіючого вістря (СТМ/СТС, АСМ). Використовувалася установка Omicron NanoTechnology STM/AFM System з НВВ атмосферою (3×10⁻¹¹ Тор). За допомогою СТМ/СТС-дослідження поверхонь (100) In₄Se₃ отримано топографічні зображення, а також залежності I-V, dI/dV і нормалізовані dI/dV від V. Топографічні зображення СТМ отримані у режимі постійного струму тунелювання. АСМ зображення отримували у контактному режимі із постійною силою з використанням коромисла із Si, застосовуючи мінімальну контактну силу (до 3-6 нН) для уникнення пошкоджень поверхні кристалу. Для

візуального відображення вимірних STM та АСМ даних, використано комп'ютерну програму WSxM v.2.2, розроблену Nanotec Electronica (WSxM© ; <http://www.nanotec.es>).

II. Результати

ДПЕ, STM/СТС дослідження. Сколи, отримані у НВВ та на повітрі одразу перед поміщенням у НВВ (так звані, "свіжі") вказують на періодичні борознисті структури, що добре узгоджуються з ґратковими константами, отриманими за допомогою дифракції Х-променів (ДХП). Методи ДПЕ та STM (рис. 1-3) і АСМ (рис. 4) свідчать щодо порядку на поверхні (100) In_4Se_3 . Структура поверхні є стабільною і не перебудовується після сколювання і експозиції у НВВ [5]. В загальному, узір поверхні є злегка відмінним у досліджуваній області, але Фур'є фільтровані зображення таких областей виявляють однорідні періодичні узори. Виміряні методами ДПЕ, STM та АСМ постійні ґратки поверхневої кристалічної структури добре узгоджуються з об'ємними ґратковими константами $x = 4,0810(5) \text{ \AA}$ (вздовж напрямку c , паралельному борознам), $y = 12,308(1) \text{ \AA}$ (вздовж напрямку b , перпендикулярному борознам чи ланцюжкам), z

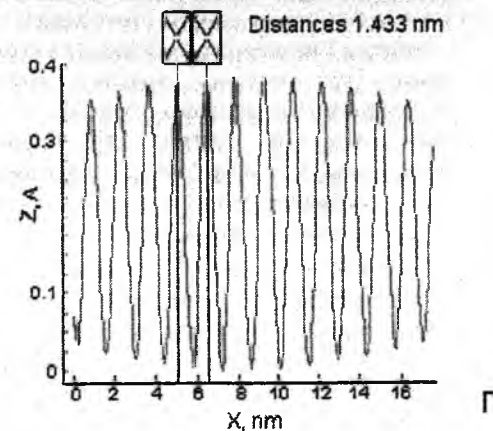
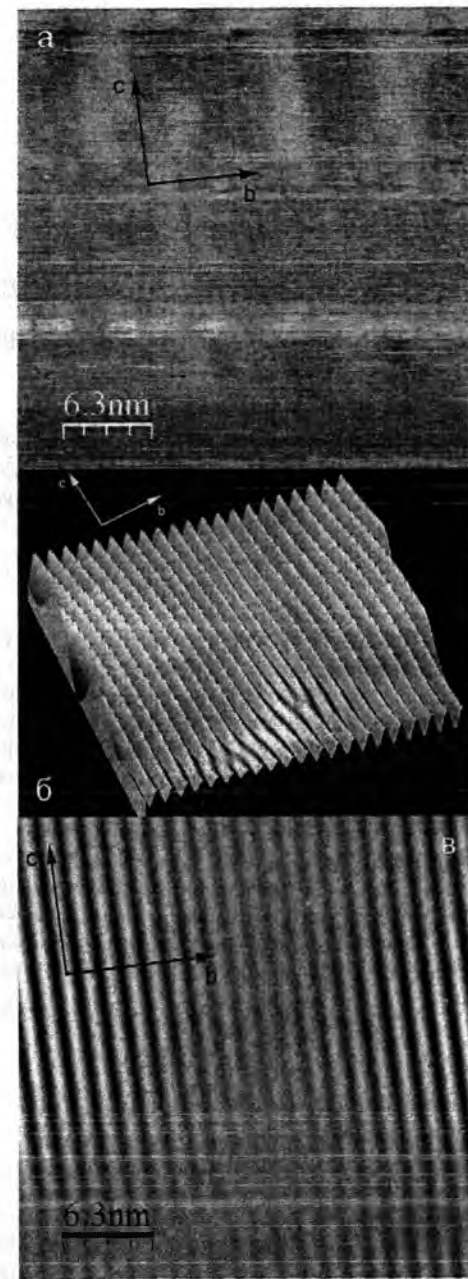
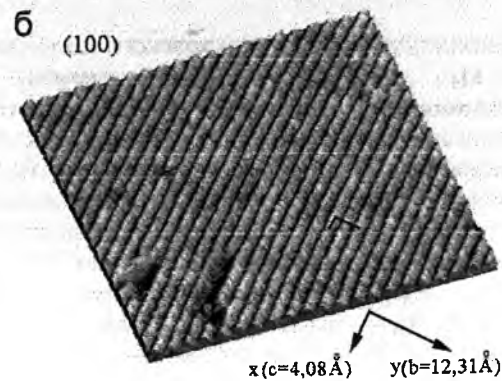


Рис. 1. а) ДПЕ рефлекси при 76 еВ з НВВ сколу поверхні (100) In_4Se_3 (b^* (коротший) та c^* (довший) – параметри оберненої ґратки); б) 3D STM зображення фрагменту структури In_4Se_3 (100) розміром $36 \times 36 \text{ nm}^2$ показує ланцюжки вздовж напрямку x (c). STM зображення отримано при зміщенні $V_b = 2 \text{ В}$ і струмі тунелювання $I_t = 150 \text{ пА}$.

Рис. 2. STM результати: а) STM зображення НВВ сколу поверхні (100) In_4Se_3 розміром $30 \times 30 \text{ nm}^2$ зняте в режимі постійного струму; б, в) Відповідні 2D та 3D зображення, оброблені Фур'є фільтром; г) виміряні періодичні віддалі вздовж осі b на 2D FFT профілі.

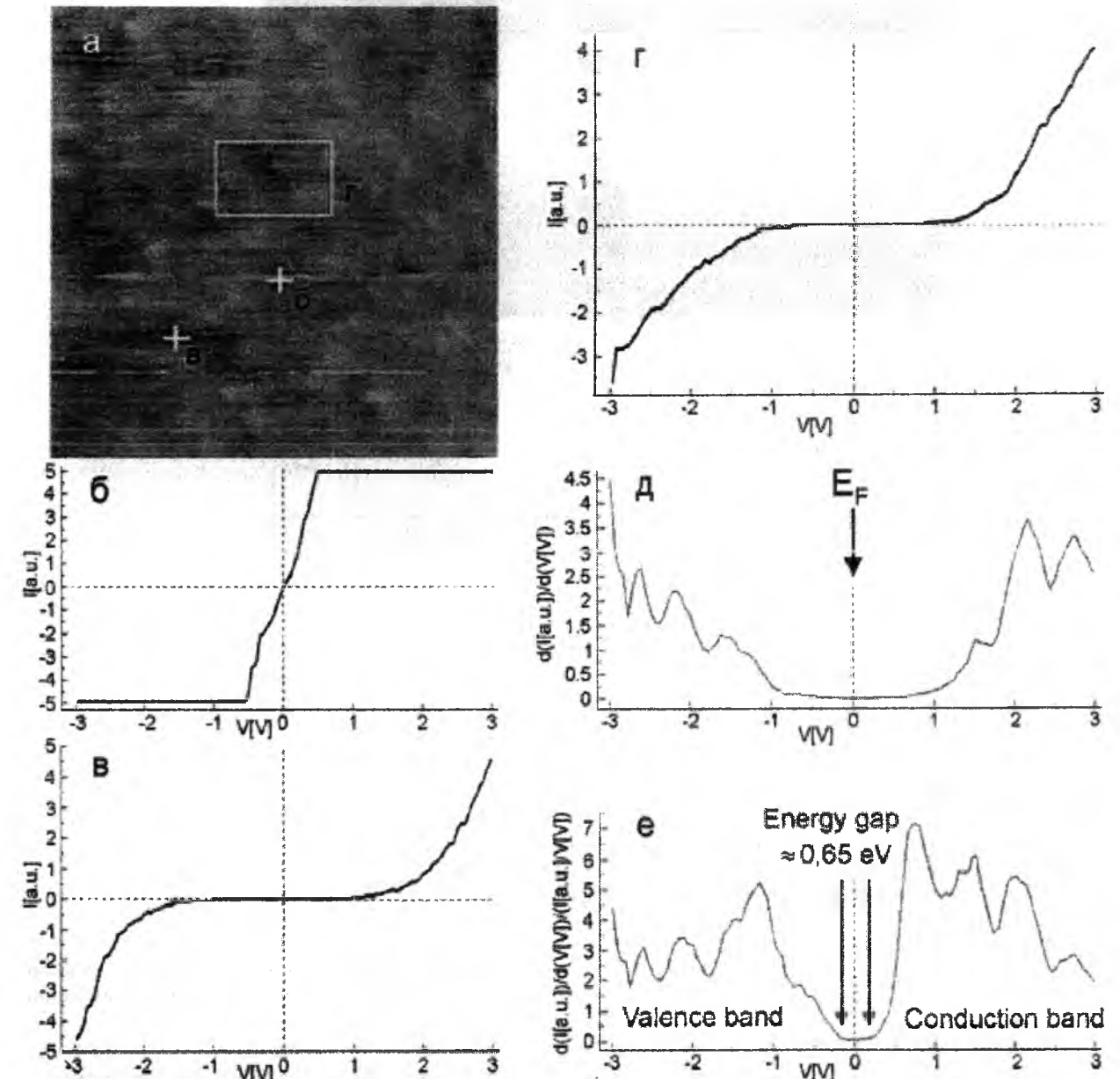


Рис. 3. STM/СТС дослідження НВВ сколу поверхні (100) In_4Se_3 : а) STM зображення розміром $50 \times 50 \text{ nm}^2$; б, в) – Локальні $I = f(V)$ криві, виміряні у різних точках в межах зображення розміром $50 \times 50 \text{ nm}^2$; б) I-V крива, виміряна в точці, відміченій хрестиком на рис. 3а, характерна для металу; в) напівпровідникова I-V крива. г) Типові I-V криві як результат усереднення у позначеній прямокутником ділянці на Рис. 3а (усереднені $I = f(V)$ криві для 100 точок); д) диференційовані просторово усереднені dI/dV спектри; е) пронормовані dI/dV спектри.

орторомбичній просторовій групі P_{nm} , отриманими за допомогою ДХП (рис. 4б).

Дослідження сколів *in situ* (100) In_4Se_3 методами STM/СТС є цікавим не лише з огляду оцінки імовірності фазової негомogeneousності, але також через можливість отримання локальної густини станів (ЛГС) – $N_S(E)$ поверхні і локальної енергетичної структури.

Як правило, струм тунелювання I_t , що протікає між STM зондом та поверхнею зразка, розділених відстанню S , є приблизно рівним

$$I_t \propto \exp(-\alpha S \sqrt{\Phi}) \times \int_0^{eV} N_S(E) \times N_t(eV - E) dE, \quad (1)$$

де $\alpha = \sqrt{2m/\hbar}$, S – віддаль тунелювання зонд-поверхня зразка; Φ – робота виходу; E – енергія електрона відносно рівня Фермі кристалу E_F ; V – напруга зміщення зразка; $N_t(E)$ і $N_S(E)$ – відповідні ЛГС для вершини зонда та поверхні зразка під зондом. Якщо зразок заряджений позитивно, електрони протікають від STM зонда до вакантних станів зразка понад E_F . Якщо зразок заряджений негативно, то зайняті стани зразка емітують електрони. Звичайно, тунелюючий зонд є металічний (наприклад, з вольфраму) з $N_t(E)$ майже плоским біля E_F . Відповідно рівняння (1) може бути спрощене до

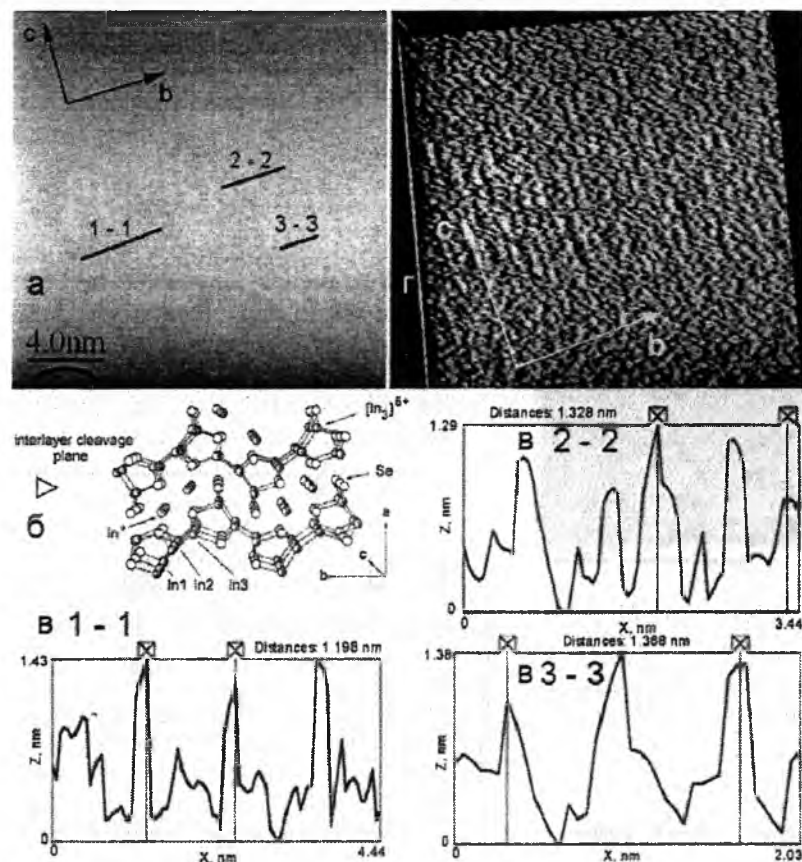


Рис.4. а) АСМ зображення (100) поверхні НВВ поверхні сколу кристалу In_4Se_3 розміром $20 \times 20 \text{ nm}^2$; б) фрагмент структури In_4Se_3 [4] (проекція на площину (001)). Трикутник вказує напрям сколювання. $[\text{In}_3]^{5+}$ – полікатион індію ($\text{In}_1, \text{In}_2, \text{In}_3$); In^+ – катіон індію (In_4). Поверхня сколу (100) є нормальною до осі росту кристалу а; в) Профілі, отримані уздовж відповідних слідів на АСМ зображенні. Мітки вказують типові відстані в періодичній поверхневій структурі; г) 3D АСМ зображення.

$$I_t \propto \exp(-\alpha S \sqrt{\Phi}) \times \int_0^{eV} N_S(E) dE \cong \exp(-\alpha S \sqrt{\Phi}) \times N_S(E) \times eV \quad (2)$$

Таким чином, СТС є чутливою до ЛГС в околі eV. Якщо робоча область на поверхні зразка має відносно високу $N_S(E)$ для $0 \leq E \leq eV$, то СТС зображення у градаціях сірого кольору буде яскравіше для неї.

Таким чином, СТС є безпосереднім методом дослідження ЛГС [6]. Для отримання кривих СТС, в процесі запису СТС зображення, позиційне коло зворотнього зв'язку затримується на короткий час (1 мс-1 с), протягом якого напруга зміщення V швидко зростає і записується зміна струму тунелювання. Залежність dI_t/dV від напруги зміщення V ($dI_t/dV = f(V)$) співвідноситься із $N_S(eV)$ як функція енергії E і є пропорційною до ЛГС, і для $V=0$ відповідні $N_S(E_F)$ дають ЛГС біля рівня Фермі. Звідси,

$$dI_t/dV \propto N_S(E) \quad (3)$$

Потім зонд сканує знову для продовження процесу створення СТС зображення. Повторення таких процесів дозволяє отримати топографічне зображення та багато локальних спектрів тунелювання з відзначенням позицій вимірювання на

зображенні [5]. Якщо атомне розділення є досягнене на СТС зображенні, локальні спектри тунелювання є чутливими до атомних вузлів (рис. 3).

Результат СТС також може бути представлений як просторова карта $dI_t(V)/dV$ при фіксованій V – “карта провідності”. Остання може вважатися представлення зонної структури у реальному просторі, традиційно зрозумілої у просторі імпульсів [5]. Очевидно, що дослідження зонної структури у реальному просторі надає важливу інформацію, зокрема, стосовно результатів дослідження (100) поверхонь In_4Se_3 [2-5], тому що, вони тісно пов'язані із локальною електронною структурою у атомному масштабі.

Рефлекси ДПЕ підтверджують досконалість структури сколу кристалу у макроскопічному масштабі. Результати ДПЕ та СТС вказують на відсутність перебудови структури поверхонь сколювання (100) In_4Se_3 . На Рис.2 наведено СТС-зображення ділянки $30 \times 30 \text{ nm}^2$ НВВ сколу поверхні In_4Se_3 (100) в режимі постійного струму тунелювання та відповідні Фур'є фільтровані 2D та 3D зображення, а також виміряні періодичні віддалі вздовж осі b на 2D профілі. Виміряні постійні ґратки для поверхневої кристалічної структури (див. Рис. 2г) узгоджуються з об'ємними постійними ґратки

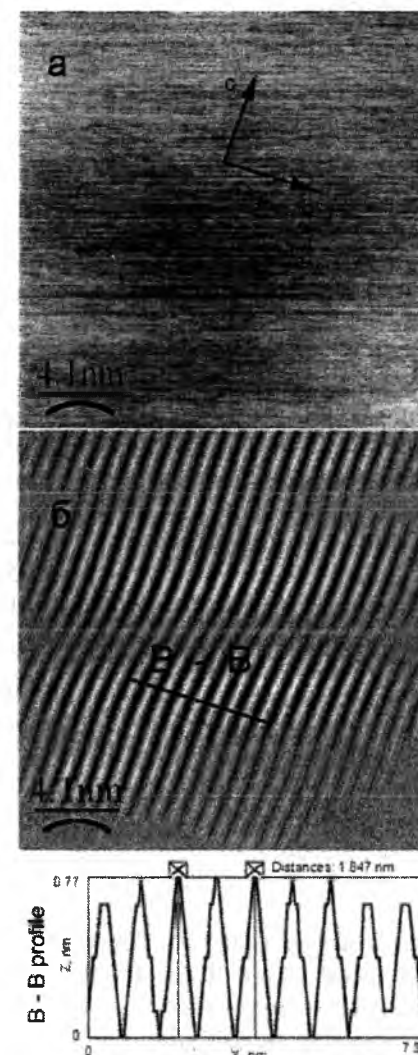


Рис.5. а) АСМ зображення “свіжого” сколу поверхні (100) кристалу In_4Se_3 розміром $20 \times 20 \text{ nm}^2$; б) Відповідне 2D зображення “свіжого” сколу, оброблене Фур'є фільтром. Профіль, отриманий уздовж відповідної сліду на 2D FFT зображенні. Мітки вказують типові відстані в періодичній поверхневій структурі.

$u = 12,308(1) \text{ \AA}$ – вздовж напрямку b, перпендикулярному до борозн чи ланцюжків.

Результати СТС/СТС вказують на локальну енергетичну та фазову негомогенності in situ сколів (100) In_4Se_3 (див. рис. 2, 3). Деякі точки на поверхні (розміром $\cong 10 \text{ \AA}$) показують метал подібні I_t -V характеристики (рис. 3б). Виявлено, що ізольовані нано області поведуть себе як метал. Вище наведені результати можуть бути обговорені у рамках присутності нестехіометричного індію (In) на сколах, що випадає в міжшаровий простір як результат власної інтеркаляції кристалу індієм. Проте усереднення по невеликих ділянках площі (див. прямокутник на рис.3а) дає I_t -V характеристики, притаманні напівпровідникам (рис. 3г). Таким чином, розширення досліджуваної області призводить до зміни поведінки тунелювання від металічної до напівпровідникової, що характеризується зростанням нелінійності I_t -V кривих.

Методом СТС отримано величину зонної щільності $\sim 0,65 \text{ eV}$, що вказує на в цілому напівпровідникову природу поверхні (100) In_4Se_3 і, також, можна виявити присутність поверхневих станів у зонній щільності (рис. 3). Одержана методом СТС величина зонної щільності $E_g \sim 0,65 \text{ eV}$ для In_4Se_3 (n-тип провідності, $n \cong 5 \times 10^{15} - 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, при 300 K) добре узгоджується з величиною зонної щільності для об'єму шаруватого напівпровідникового кристалу In_4Se_3 , $E_g \cong 0,62 - 0,67 \text{ eV}$, отриманої іншими експериментальними та теоретичними методами [7-8]. Зокрема, така подібність корелює із стабільністю та відсутністю реконструкції поверхневої структури (100) In_4Se_3 після сколу та експозиції у НВВ.

АСМ дослідження. АСМ дозволяє отримати високу роздільну здатність, як по поверхні, так і по висоті, для достатньо плоских у атомному масштабі поверхонь напівпровідників [9]. Ми застосували 2D АСМ зображення поверхонь сколювання In_4Se_3 для кількісної характеристики морфології поверхні (100). На Рис.4а наведено АСМ топографію поверхні сколювання (100) шаруватого напівпровідникового кристалу In_4Se_3 у НВВ розміром $20 \times 20 \text{ nm}^2$.

Це 2D зображення відображає періодичну борознисто-ланцюжково подібну структуру, яка відповідає поверхневій кристалічній ґратці. Борозни є паралельні до осі c і перпендикулярні до осі b (див. фрагмент структури кристалу на Рис.4б). З метою визначення періодів для такої поверхневої структури, проводили лінії профілювання вздовж напрямів b і c. На рис.4в наведені профілі такої борознисто-ланцюжковоподібної структури, отримані вздовж осі b. Відомо, що дані, отримані безпосередньо з АСМ зображень, перебільшують площинні розміри, внаслідок того, що отримане зображення є результатом взаємодії зонда і зразка.

Таким чином, ефект уширення зонда і неточності вимірювань шорсткості поверхні є очевидними для АСМ поверхонь. Проте у нашому випадку отримані зображення задовільні. Вони містять більшість особливостей структури поверхні (100) In_4Se_3 , яку підтверджує дифракція X-променів. Представлені періодичні відстані для кожного профілю задовільно узгоджуються із значенням $b = 12,3 \text{ \AA}$. Проте аналіз АСМ профілів вздовж напрямку c не дозволив передати правильну періодичність, вочевидь, через низьку роздільну здатність.

На рис.4г наведено 3D зображення тієї ж поверхні. Борозниста структура сколів (100) In_4Se_3 добре простежується у певних досліджуваних ділянках. Проте, чіткість періодичних особливостей, що представляють борознистість структури НВВ сколу поверхні (100) In_4Se_3 , є досить слабка. Відношення сигналу до шуму є незначним. Тому, окрім профілювання АСМ зображень НВВ сколів, з аналізом b і c поверхневих ґраткових розмірів, застосовано двовимірне Фур'є-фільтрування. Однорідні періодичні узорі спостерігалися при перетворенні АСМ зображень НВВ сколів у Фур'є-простір із використанням 2D FFT фільтрування. В обидвох випадках, як нефільтрованих і, в більшій

мірі, фільтрованих АСМ зображеннях спостерігається борознистість структури сколотої поверхні, з дещо піднятими атомами In у положенні In4 (In⁷).

Також були отримані АСМ зображення поверхонь (100) In₄Se₃ “свіжих” сколів. На Рис. 5а наведено відповідне 2D АСМ зображення розміром 20×20 нм². Такі зображення є більш зашумленими порівняно з in situ сколами, і 2D FFT зображення (рис. 5б) виявляють періодичну структуру, що, правда, із збільшеним періодом ~16 Å. Очевидно, такі зміни зумовлені осадженням адсорбату на поверхнях сколювання [9,10] і змінами у взаємодії зонд-поверхня зразка [9].

Висновки

У роботі застосовані методи ДПЕ, СТМ, АСМ для одержання ґраткового розділення для поверхонь сколювання (100) шаруватих напівпровідників In₄Se₃ та метод СТС для отримання поверхневої локальної електронно-енергетичної структури і якісних характеристик локальної густини станів.

Для сколів, отриманих у НВВ та на повітрі, одразу перед поміщенням у НВВ камеру, виявлено періодичні борознисті структури, які співмірні з постійними ґратки, які отримані з дифракції Х-променів. Результати ДПЕ, СТМ, АСМ також

підтверджують, що борозниста та ланцюжковоподібна поверхнева структура (100) In₄Se₃ є стабільною – не перебудовується після сколювання та експозиції у НВВ і може бути застосована як анізотропна, слабо провідна матриця/підкладка для створення поверхневих провідних нано дротів або нано гетероструктур.

Результати СТМ/СТС вказують на локальну енергетичну та фазову негомogeneousності сколів поверхні (100) In₄Se₃ у атомному масштабі. ЛГС і зонна щільність для (100) In₄Se₃ одержані за допомогою методу СТС, і отримане інтегроване по досліджуваній області поверхні значення ширини забороненої зони таке ж саме, як і для об'єму кристалу.

В цілому, спостережувані узорі на поверхні незначно відрізняються по всій досліджуваній поверхні, але при розгляді зображень, оброблених Фур'є-фільтрацією, вирізняються однорідні періодичні узорі, однак, спостерігається зростання періодів у напрямі нормальному до ланцюжків починаючи від НВВ і до поверхонь “свіжого” сколу.

Автори висловлюють подяку працівникам Вроцлавського університету професору А. Ціжевському і докторам С. Зуберу та П. Мазуру за допомогу у проведенні досліджень скануючими зондовими методами.

- [1] U. Schwarz, H. Hillebrecht, H.J. Deiseroth, R. Walther, *Zeitschrift fur Kristallographie*, **210**, 342 (1995).
- [2] P.V. Galiy, A.V. Musyanovych, Ya.M. Fiyala, *Phys. E. Low-Dim. Sys. & nanostruct*, **35**, 88 (2006).
- [3] Ya. Losovyj, L. Makinistian, E. Albanesi, P. Galiy et al., *J. Appl. Phys.*, **104**, 083713 (2008).
- [4] P.V. Galiy, T.M. Nenchuk, Ya.B. Lozovyj, Ya.M. Fiyala, *Functional materials*, **15**, 68 (2008).
- [5] Ya.B. Losovyj, M. Klinke, En Cai, P.V. Galiy et al., *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 122107 (2008).
- [6] W. Jaegermann, A. Klein, C. Pettenkofer, in: *Phys. and Chem. of Mater. with Low-Dim. Struct.*, V. 24, Eds. H.P. Hughes and H.I. Starnberg (Kluwer Acad. Publ., Dordrecht, 2000), pp. 317-402.
- [7] D.M. Bercha, L.Yu. Kharkhalis, A.I. Bercha, M. Shnajder, *Phys. Stat. Sol.* **B203**, 427 (1997).
- [8] M. Sznajder, K.Z. Rushchanskii, L.Yu. Kharkhalis et al., *Phys. Stat. Sol.* **B243**, 592, (2006).
- [9] P.V. Galiy, T.M. Nenchuk, O.R. Dveriy, A. Ciszewski et al., *Phys. E. Low-Dim. Sys. & nanostruct.*, **41**, 465, (2008).
- [10] P.V. Galiy, A.V. Musyanovych, T.M. Nenchuk, *J. El. Spectr. Rel. Phen.*, **142**, 121 (2005).

P.V. Galiy¹, T.M. Nenchuk¹, O.R. Dveriy¹, O.P. Poplavskiy², Ya.M. Fiyala¹

Nanodimensional Researches of Surface (100) Stratified the Crystal of In₄Se₃

¹Faculty of electronics of the Lviv national university of the name of Ivan Franko,
50, Dragomanova, Str., Lviv, 79005, Ukraine,

²Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, 57 Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine, ndlfmp@pu.if.ua

The crystallography, topography and local density of states the (100) cleavage surfaces of layered semiconductor In₄Se₃ crystal obtained in ultrahigh vacuum (UHV) were analysed by low energy electron diffraction (LEED), scanning tunnelling and atomic force microscopy (STM, AFM) in situ. The “structure” of surface LEED patterns, shape and dimensions of subsequent STM- and AFM-profiles well correspond to the lattice parameters derived from the bulk crystal structure obtained by X-ray diffraction (XRD). The local density of states and band gap for (100) In₄Se₃ have been obtained by scanning tunnelling spectroscopy (STS) and gave the gap value the same as for bulk crystal. STM/STS results show on local energetic and phase non-homogeneity of (100) In₄Se₃ cleavage surfaces in atomic scale. Studies confirm that (100) In₄Se₃ furrowed and chainlike surface structure is stable and non reconstructed under the cleavage and might be suitable as anisotropy, low conductive matrix/template for surface conductive nanowires or nano heterostructures fabrication.

УДК 621.315.592.

ISSN1729-4428

Ю.В. Кланічка

Розмірні ефекти в електричних властивостях тонких плівок плумбум халькогенідів

Фізико-хімічний інститут Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76000, Україна, E-mail: fcss@pu.if.ua

Досліджено залежності електричного опору (електропровідності) тонких плівок PbTe різної структурної досконалості (монокристал, полікристал) від їх товщини та температури. У рамках наближення середнього вільного пробігу носіїв заряду розраховано кінетичні параметри плівок. Встановлено, що для монокристалічних плівок середня довжина вільного пробігу на порядок величини перевищує її значення для полікристалу.

Ключові слова: тонкі плівки, плумбум халькогеніди, розмірний ефект, електричні властивості.

Стаття поступила до редакції 11.12.2008; прийнята до друку 15.09.2009.

Вступ

Обмеженість розмірів тонких плівок в одному напрямку, їх товщина (d), та величина кристалічних зерен (D) обумовлюють зменшення середньої довжини вільного пробігу (l₀) носіїв електричного струму. Останнє впливає на розмірну і температурну залежності електричного опору (ρ) [1-5]. Розрізняють зовнішній (ЗРЕ) та внутрішній (ВРЕ) розмірні ефекти [3]. Якщо у першому випадку домінує вплив товщини плівки, то у другому – поряд із ЗРЕ суттєву роль відіграє розсіювання носіїв електричного струму на межах кристалітів. Теорія ЗРЕ вперше була розроблена Фуксом (Fucks) (1938 р.) та Зондгеймером (Sondheimer) (1950-1952 рр.) для монокристалічної плівки з використанням поняття коефіцієнт дзеркальності [6]. Пригадаємо, що за визначенням цей параметр дорівнює відношенню кількості носіїв електричного струму (електронів і дірок), які відбилися від поверхні плівки, до загальної кількості, які попали на поверхню. У тому випадку, коли змінюється величина імпульсу носія струму (у моделі Фукса-Зондгеймера – вільні електрони), мова йде про дифузне відбивання (0 ≤ ρ ≤ 1). Якщо ж імпульс змінює лише напрямом, то це відповідає дзеркальному відбиванню (ρ = 1). Маядас і Шацкес (Mayadas and Satzkes) (1970 р.) запропонували модель провідності для полікристалічних плівок, яка приймає до уваги домішкове і ґраткове розсіювання, поверхневе розсіювання і розсіювання на межах зерен [8, 9]. Так як вираз для розмірного ефекту у цій моделі достатньо ускладнений і важко зв'язується з експериментом Тейлер (Tellier) (1977 р.) успішно

запропонував модель ефективного середнього вільного пробігу, яка подібна до опису Фукса-Зондгеймера і дає можливість експериментальної перевірки [10]. Що стосується тонких плівок халькогенідів, то розмірні ефекти вивчаються у ряді робіт [11-14]. Однак залишаються поза увагою дослідження стосовно впливу структурного стану плівок на їх кінетичні параметри.

У даній роботі зроблена спроба систематизації результатів досліджень впливу товщини плівок PbTe різної структурної досконалості на їх електропровідність та середню довжину вільного пробігу носіїв заряду.

1. Методика експерименту

З метою отримання тонких плівок із різною структурною досконалістю використовували як різні технології, так і різні підкладки для їх осадження. Так, зокрема, монокристалічні зразки вирощували методом гарячої стінки [15], який забезпечує найбільш рівноважні умови. При цьому є можливість створювати значні тиски пари поблизу підкладки, отримувати як тонкі, так і товсті плівки, підтримувати постійний склад пари у зоні осадження при незначній різниці температур випаровування наважки і осадження (підкладки). Підкладками були сколи по площині (100) кристалів KCl.

Полікристалічний конденсат формували випаровуванням наважки із синтезованої сполуки PbTe і осадженням пари у відкритому вакуумі [16] на скляні підкладки при температурі T_п = 470 К із наступним відпалом у вакуумі при ~400 К на

протязі 2 год.

Крім того реалізували технологію трьох температур [16]. Синтез плівок PbTe здійснювали із окремих компонентів – свинець, телур, – на скляних підкладках при $T_p = 370$ К. Нерівноважні умови осадження пари і низькі температури підкладок забезпечували дрібнодисперсний кристалічний стан плівок.

Товщину плівок задавали часом осадження пари, її варіювали у межах 0,1 – 7 мкм при постійних технологічних факторах – температура випаровування та осадження.

Електричні властивості плівок визначали компенсаційним потенціометричним методом у постійних електричних і магнітних полях. Омичними контактами були тонкі срібні плівки отримані випаровуванням у вакуумі через спеціальні маски. Температурні залежності опору плівок різних товщин визначали в інтервалі (77-450) К.

II. Розрахунок кінетичних параметрів

Згідно моделі Тейлера [10] розсіювання носіїв заряду на межах зерен описується часом релаксації τ_0 таким чином, що $l_0 = \tau_0 v$, де l_0 – ефективний середній вільний пробіг носіїв заряду у нескінченно товстій плівці, v – швидкість носіїв. Тоді

$$\rho = \rho_0 \left[1 + \frac{3}{8} l_0 \frac{(1-P)}{d} \right] \quad (1)$$

або

$$\sigma = \sigma_0 \left[1 - \frac{3}{8} l_0 \frac{(1-P)}{d} \right]. \quad (2)$$

Тут $\rho_0(\sigma_0)$ – питомий опір (електропровідність) у нескінченно товстій плівці. Рівняння (1) і (2) виражають пряму лінію $y = A \pm Bx$ у координатах $\rho(\sigma) \sim d^{-1}$:

$$\rho = \rho_0 + \frac{3}{8} \rho_0 l_0 (1-P) \frac{1}{d}; \quad (1')$$

$$\sigma = \sigma_0 - \frac{3}{8} \sigma_0 l_0 (1-P) \frac{1}{d}. \quad (2')$$

Тут $A = \rho_0(\sigma_0); \quad B = \frac{3}{8} \rho_0 l_0 (1-P)$ або

$$B = -\frac{3}{8} \sigma_0 l_0 (1-P).$$

Із рівнянь (1') і (2') випливає, що пряма лінія пересікає вісь ординат при $d^{-1} \rightarrow 0$ у точці, що визначає ρ_0 чи σ_0 . Тангенс кута нахилу прямої визначає величину в яку входить l_0 . Якщо розглядати дифузне розсіювання (тобто $P=0$), то можна легко визначити l_0 і $\rho_0(\sigma_0)$.

III. Результати дослідження та їх аналіз

Деякі із результатів експериментальних досліджень та проведених розрахунків наведено на рис. 1-6 та табл. 1-3. Зразу відзначимо, що для всіх

досліджуваних плівок характерним є розмірний ефект у електричному опорі (рис. 2, 6) чи електропровідності (рис. 4). У першому випадку має місце зростання питомого опору із зменшенням товщини (зростання $1/d$) (рис. 1,6), а у другому – зменшення питомої електропровідності (рис. 4). Останнє вказує на те, що міжфазні межі “плівка – підкладка”, “плівка – вільна поверхня” та міжкристалічні межі впливають на транспортні процеси. У першу чергу це пов'язано із зміною середньої довжини вільного пробігу носіїв заряду. Звертає на себе увагу співвідношення між значенням ефективних середніх довжин вільного пробігу носіїв заряду l_0 для плівок, отриманих за різних технологічних умов (табл. 1-3). Так, зокрема, для монокристалічних плівок (табл. 1) вона на два порядки величини більша ніж для полікристалічних дрібнодисперсних плівок (табл. 3). Це дає можливість стверджувати, що міжкристалічні межі є ефективними місцями розсіювання носіїв заряду, а середня зовнішня довжина вільного пробігу співрозмірна із розмірами кристалітів (D). Для монокристалічних плівок l_0 на порядок величини перевищує її товщину (d) при 300 К (табл. 1).

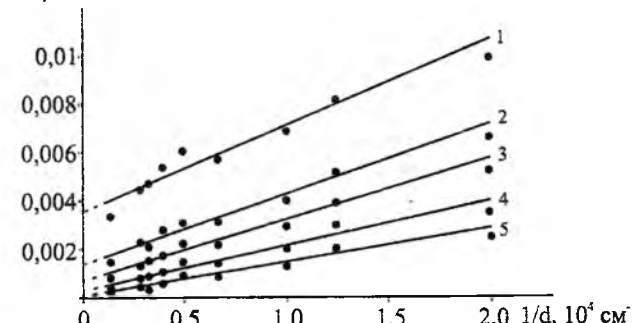
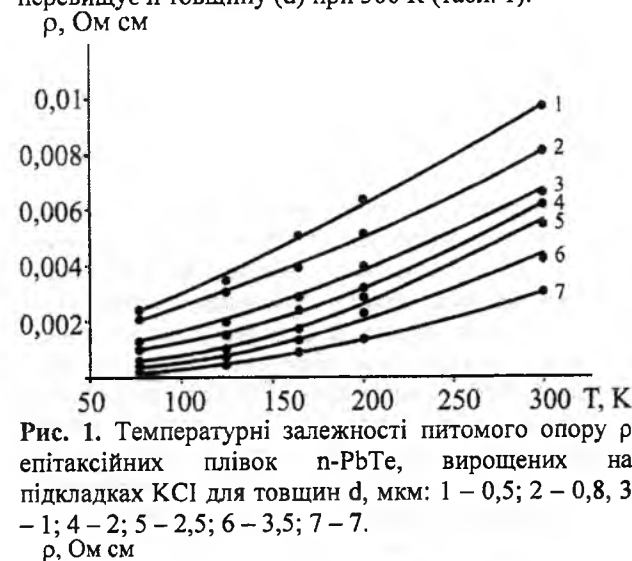


Рис. 1. Температурні залежності питомого опору ρ епітаксійних плівок n-PbTe, вирощених на підкладках KCl для товщин d, мкм: 1 – 0,5; 2 – 0,8, 3 – 1; 4 – 2; 5 – 2,5; 6 – 3,5; 7 – 7.

Рис. 2. Залежності питомого опору ρ від оберненої товщини $1/d$ епітаксійних плівок n-PbTe, вирощених на підкладках KCl для температур T, К: 1 – 300; 2 – 200, 3 – 165; 4 – 125; 5 – 77.

Ефективна середня довжина вільного пробігу носіїв заряду залежить і від температури. Як для монокристалічних, так і полікристалічних плівок l_0 зростає із зменшенням температури (табл. 1-3).

Особливо суттєве її збільшення характерне для структурно досконалого конденсату, осадженого у рівноважних умовах на сколи монокристалів KCl (табл. 1). Так, якщо при 300 К $l_0 = 2,73$ мкм, то вже при 77 К вона на півтора порядки більша і складає $l_0 = 43,3$ мкм (табл. 1-3). Для полікристалічних плівок домінуючим залишається все таки розсіювання на межах кристалітів (табл. 3).

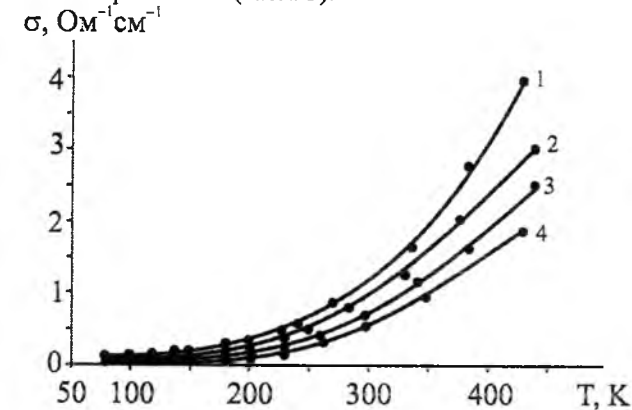


Рис. 3. Температурні залежності питомої провідності σ полікристалічних плівок p-PbTe, вирощених на скляних підкладках для товщин d, мкм: 1 – 7,69; 2 – 5,56, 3 – 3,46; 4 – 2,75. (Відкрите випаровування).

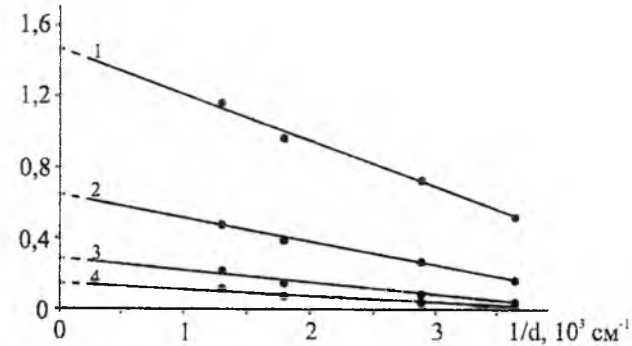


Рис. 4. Залежності питомої провідності σ від оберненої товщини $1/d$ полікристалічних плівок p-PbTe, вирощених на скляних підкладках для температур T, К: 1 – 300; 2 – 230, 3 – 150; 4 – 77. (Відкрите випаровування).

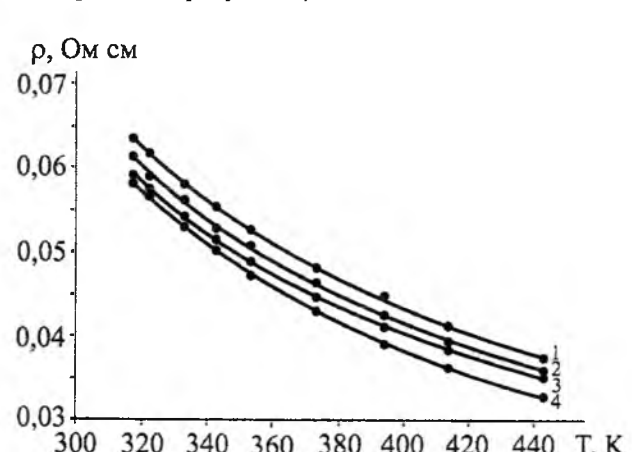


Рис. 5. Температурні залежності питомого опору ρ полікристалічних плівок p-PbTe, вирощених на скляних підкладках для товщин d, мкм: 1 – 0,1; 2 – 0,15, 3 – 0,2; 4 – 0,25. (Метод трьох температур).

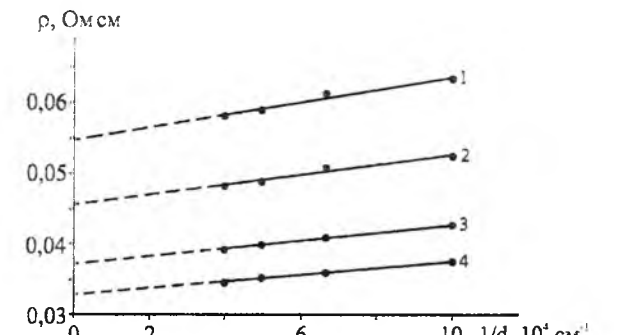


Рис. 6. Залежності питомого опору ρ від оберненої товщини $1/d$ полікристалічних плівок p-PbTe, вирощених на скляних підкладках для температур T, К: 1 – 317; 2 – 353, 3 – 403; 4 – 443. (Метод трьох температур).

Таблиця 1
Кінетичні характеристики монокристалічних плівок n-PbTe на підкладках KCl (метод гарячої стінки)

T, K	$\rho_0, 10^{-3}$ Ом см	B, 10^{-7} Ом см ²	$l_0, 10^{-4}$ см
77	0,08	1,3	43,3
125	0,31	1,9	16,8
165	0,73	2,5	9,51
200	1,35	2,9	5,94
300	3,51	3,6	2,72

Таблиця 2
Кінетичні характеристики полікристалічних плівок p-PbTe на скляних підкладках (метод відкритого випаровування)

T, K	$\rho_0, 10^{-2}$ Ом см	B, 10^{-4} Ом см ²	$l_0, 10^{-4}$ см
77	0,15	0,35	6,47
150	0,29	0,69	6,39
230	0,65	1,32	5,45
300	1,49	2,61	4,71

Таблиця 3
Кінетичні характеристики полікристалічних плівок p-PbTe на скляних підкладках (метод трьох температур)

T, K	$\rho_0, 10^{-2}$ Ом см	B, 10^{-8} Ом см ²	$l_0, 10^{-4}$ см
317	5,47	8,92	0,0435
353	4,54	7,22	0,0424
403	3,71	5,72	0,0411
443	3,27	4,84	0,0395

На кінець зупинимось ще на одній відмінності між монокристалічними і полікристалічними плівками. Вона пов'язана із різним характером температурної залежності провідності (рис. 1,3,5). Якщо для монокристалів із підвищенням температури опір для плівок різної товщини має металічний характер зміни – він зростає (рис. 1.), то для полікристалів характерний напівпровідниковий – провідність зростає (рис. 3), опір зменшується (рис. 5).

У монокристалах PbTe від майже 4 К до початку домішкової провідності (450 К) коефіцієнт Холла не змінюється що вказує на сталі значення концентрації

Y.V. Klanichka

Size Effects in Electric Properties of Thin-Films Lead of Chalcogenides

Vasyl Stefanyk PreCarpathian National University

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

Electric resistance dependences (electric conductivity) of thin-films PbTe different structural perfection (monocrystal, polycrystal) on their thickness and temperature are research. In the network approximation carrier middle free run the kinetic parameters of thin-films are count. It is set that for monocrystal films middle length of free run on the order exceeds its value for polycrystal.

носіїв [13]. Це пов'язано з тим, що як донорні, так і акцепторні енергетичні рівні знаходяться в зоні провідності і валентній зоні відповідно і тому не виморожуються. У нашому випадку спостережуваний ріст питомого опору з температурою у монокристалічних плівках (рис. 1) пов'язаний, в основному, із розсіюванням носіїв на коливаннях кристалічної ґратки.

Активаційний характер провідності для полікристалічних плівок (рис. 3, 5) можна пов'язати із енергетичними бар'єрами на міжзеренних межах.

Визначені значення енергії активації із температурних залежностей $\lg \rho(\sigma) \sim \frac{1}{T}$ для

полікристалічних плівок різної товщини (рис. 5, 6) складають від 0,08 до 0,11 еВ. Відзначені енергетичні бар'єри у полікристалічних плівках можуть бути зумовлені, зокрема, акцепторним впливом атмосферного кисню.

Висновки

1. Досліджено розмірні ефекти електропровідності у тонких плівках PbTe, вирощених із парової фази методом гарячої стінки та відкритого випаровування у вакуумі.

2. У рамках моделі Тейлера, за умови дифузного відбивання, визначено середню довжину вільного пробігу носіїв заряду.

3. Показано, що, якщо у монокристалічних плівках переважає розсіювання носіїв заряду на поверхні і фононах, то для полікристалічних – на міжзеренних межах.

4. Встановлено, що середня довжина вільного пробігу носіїв заряду у монокристалічних плівках на один – два порядки (у залежності від температури) переважає відповідні значення для полікристалічних плівок, а підвищення температури, за рахунок впливу розсіювання на коливаннях кристалічної ґратки, зумовлює її зменшення.

Автор висловлює вдячність проф. Д.М.Фрейку за постановку задачі дослідження, обговорення результатів, к.ф.-м.н., Б.С. Дзундзі за допомогу при виконанні роботи.

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

Кланічка Ю.В. – науковий співробітник.

- [1] Поверхностные свойства твердых тел: [под. ред. М. Грина]. – М.: Мир. 432 с (1972).
- [2] Коник Ю.Ф. Физика металлических пленок. Размерные и структурные эффекты. Атомиздат. М. 264 с. (1979).
- [3] Проценко И.Ю. Технология та фізика тонких металічних плівок. Вид. Сум ДД. 148 с. (2000).
- [4] Stasyuk Z.V. Quasiclassical models of electron transport phenomena in thin metal films // *Journ. Phys. Studies.* – 1999. – V. 3, № 1. – P. 102-106.
- [5] Панченко О.А., Сологуб С.В. Розмірні явища і поверхневе розсіювання носіїв струму в металах (огляд) // *Фізика і хімія твердого тіла.* 4(1), С. 7-42 (2003).
- [6] Fuks K. The Conductivity of thin metallic films according to the electron theory of metals // *Proc. Cambridge Phil. Soc.* 34. pp. 100-108 (1938).
- [7] Sondheimer E.H. The mean free path of electrons in metals // *Adv. Phys.* 1. pp. 1-41 (1952).
- [8] Mayadas A.F., Shatzkes M. // *Appl. Phys. Lett.* 14. 345 (1969).
- [9] Mayadas A.F., Shatzkes M. // *Phys. Rev.* B 1. 1382 (1970).
- [10] Tellier C.R., Tosser A.J., Boutrix C. // *Thin Solid Films* 44. 201 (1977)
- [11] Damodara Das, K. Seetharama. Electrical conductivity of air-exposed and unexposed lead selenide thin films: temperature and size effects // *Phys. Rev.* 40(11), P. 7696-7703 (1989).
- [12] Khairnar U.P., Pawar P.H., Bhavsar G.P. Study of transport properties co – evaporated lead telluride (PbTe) thin films. // *Cryst. Res. Technol* 37(12) pp. 1293 – 1302 (2002).
- [13] P.R. Vaya, J. Majht, B.S.V. Gopalam, C. Dattatrepan. Thickness Dependence of Hall Mobility of HWE Grown PbTe Films // *Phys. Stat. Sol. (a)*, 87(341), pp 341-350 (1985).
- [14] A. B. Mandale. Transport Properties of Lead Telluride Films // *Thin solid films* 195, pp. 15-21 (1991).
- [15] Фреик Д.М. Получение слоев соединений AIVBVI с заданными параметрами методами квазизамкнутого объема // *Неорганические материалы.* – 1982. – Т. 18, № 8. – С. 1237–1248.
- [16] Фреик Д.М. Галушак М.А., Межиловская Л.И. Физика и технология полупроводниковых пленок. Львов: Изд-во Львовского университета. 152 с. (1988)

УДК 548.73

ISSN 1729-4428

С.М. Самсоненко, М.Д. Самсоненко

Електрична провідність тонких нелегованих алмазних плівок

Донбаська національна академія будівництва і архітектури
Україна, 86123, Донецька обл., м. Макіївка, вул. Державіна 2.
E-mail: snsamsonenko@mail.ru

В роботі було показано зв'язок електронних властивостей синтетичних алмазних плівок (АП) з їх внутрішньою структурою. Експериментально було одержано, що в тонких нелегованих монокристалічних гомоепітаксіальних алмазних плівках (ГЕАП) і в полікристалічних алмазних плівках (ПАП) на підкладках із кремнію їх питомий опір являється функцією густини дислокацій, які утворюють малокутові межі в мозаїчних ГЕАП і в мозаїчних кристалах ПАП. Вперше одержано співвідношення між електричним питомим опором і густиною дислокацій в синтетичних АП. Характери вище зазначених залежностей близькі між собою як в зразках ГЕАП, так і в зразках ПАП.

Одержані результати співставляються з впливом дислокаційної структури на формування електронних властивостей природних напівпровідникових алмазів типу Ib і Ic.

Одержані результати дозволяють обґрунтованіше вести пошук процесів формування електронних властивостей алмазу для потреб сучасної електроніки.

Ключові слова: алмазні плівки, дислокаційна провідність, дислокації, питомий опір, густина дислокацій.

Стаття постуила до редакції 14.06.2008; прийнята до друку 15.09.2009.

Вступ

Алмаз з його унікальними електронними властивостями є перспективним матеріалом електронної техніки. Синтез алмазних плівок з метан-водневої газової фази при низькому тиску [1] зробив алмаз доступним для систематичних досліджень його електронних властивостей.

У даному повідомленні ми наводимо результати дослідження зв'язку електричної провідності нелегованих монокристалічних гомоепітаксіальних і полікристалічних алмазних плівок з їх внутрішньою структурою. Оскільки алмазні плівки є високоомними, то для зручності ми в роботі визначали для всіх зразків не електропровідність, а обернену величину електропровідності, тобто питомий опір.

I. Тонкі монокристалічні гомоепітаксіальні алмазні плівки (ГЕАП)

Тонкі зразки ГЕАП завтовшки $1 \div 10$ мкм, вирощені в Інституті фізичної хімії РАН, були надані нам для досліджень. Ці зразки мали внутрішню кристалічну структуру близьку до внутрішньої

структури природних напівпровідникових алмазів типу Ib, в яких, як і в алмазах типу Ic, згідно з нашими даними, акцепторними центрами є ненасичені вуглецеві зв'язки в ядрі часткових дислокацій з красвою компонентою. Відмінність полягає у тому, що хімічно активний водень з метан-водневої суміші ефективно з'єднується з ненасиченими вуглецевими зв'язками в ядрі таких дислокацій, які утворюють малокутові дислокаційні межі між блоками мозаїки (БМ). У алмазі БМ близькі за своїми розмірами до областей когерентного розсіювання (ДКР) рентгенівських променів через малу анізотропію. Унаслідок вище сказаного число дислокаційних акцепторних центрів (ДАЦ), оцінено нами за величиною питомого опору зразків ГЕАП, зменшується до значень $10^2 \div 10^6$ см⁻³.

У природних напівпровідникових алмазах типу Ib ДАЦ є одночасно і парамагнітними центрами. Їх концентрація перевершує 10^{13} см⁻³, і тому метод електронного парамагнітного резонансу (ЕПР) є ефективним методом дослідження в таких алмазах зв'язку електропровідності з дислокаціями.

Але, з одного боку, в алмазних плівках концентрація акцепторних центрів ($10^2 \div 10^6$ см⁻³) менша ніж чутливість ЕПР-спектрометра ($\sim 3 \cdot 10^{10}$ спинів). Ця обставина виключає метод ЕПР для контролю концентрації ДАЦ в алмазних плівках. З іншого боку, інтенсивність рентгенодифракційних

відбиттів від атомних площин в тонких зразках ГЕАП ($1 \div 10$ мкм) в сотні раз слабкіша, ніж інтенсивність відповідних відбиттів від підкладок завтовшки $0,8 \div 1,0$ мм, виготовлених із монокристалів природного алмазу. Практично рентгенодифракційні відбиття від алмазних підкладок маскують відбиття від ГЕАП. Відповідно до цього не представляється можливим визначення параметрів їх внутрішньої структури звичайним рентгенівським методом. Для вирішення подібних задач створюються спеціальні нестандартні рентгенодифракційні пристрої. Тому ми використали інший непрямий метод оцінки густини дислокацій в ГЕАП. Цей метод заснований на вимірюванні концентрації N_{sv} парамагнітних центрів HI (вакансії, пов'язані з воднем $(V+H)^*$ [2]), локалізованих в околиці дислокацій [3]. Їх концентрація в тонких зразках ГЕАП ($1 \div 10$ мкм) пропорційна густині дислокацій на лінеаризованій початковій ділянці залежності N_{sv} від товщини h . На цій ділянці товщини ГЕАП процеси утворення дислокацій і утворення термодинамічно рівноважних вакансій тісно зв'язані між собою. Наші оцінки показали, що при температурах синтезу алмазних плівок до 90 % термодинамічно рівноважних вакансій локалізується в околиці дислокацій за рахунок меншої енергії їх утворення. Отже, можна вважати, що концентрація вакансій приблизно пропорційна густині дислокацій Γ , які утворюють межі між БМ. Звичайно вакансії в ґратках алмазу діамантні, але при з'єднанні з атомарним воднем вони стають парамагнітними. Їх концентрація досягає значення $10^{17} \div 10^{19}$ см⁻³. Тому для вимірювання їх концентрації використовується метод ЕПР. Одержаний нами зв'язок концентрації парамагнітних центрів HI з густиною дислокацій наведений на рис. 1.

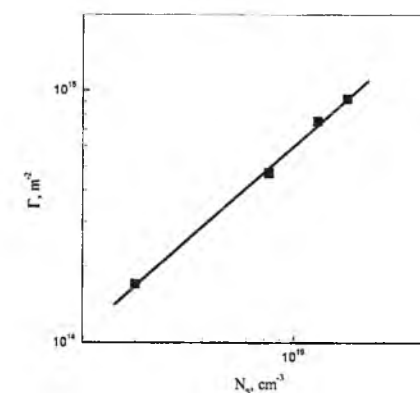


Рис. 1. Зв'язок між густиною дислокацій і концентрацією парамагнітних водень-споріднених дефектів типу $(V+H)^*$, які переважно локалізуються уподовж дислокацій.

Питомий опір зразків ГЕАП визначався на основі зміряних значень струму та напруги електрометричним підсилювачем У2-7 і вольтметром В7-40/5 при кімнатній температурі. Електричними

контактами до плівок служили контакти з аквадагу. Такі контакти були омичними. Залежність питомого опору ρ від густини дислокацій Γ приведена на рис. 2 (залежність 1).

На основі методу феноменологічної параметризації експериментальної залежності питомого опору нами одержаний опис питомого опору ρ як функції локальної густини дислокацій:

$$\rho = \frac{\rho_0}{(\Gamma/\Gamma_0)^n}, \quad (1)$$

де $\rho_0 \approx 3,9 \cdot 10^{53}$ Ом·см - питомий опір ГЕАП при $\Gamma = \Gamma_0$, $\Gamma_0 \approx 10^8$ м⁻² - середня густина дислокацій в природних ізолюючих алмазах, Γ - локальна густина дислокацій досліджуваних зразків, $n = 6,5$. Ми припускаємо, що чисельні значення ρ_0 і n визначаються випадковими процесами переносу зарядів в АП.

II. Тонкі полікристалічні алмазні плівки (ПАП)

Нелеговані зразки ПАП вирощувалися нами методом високоградієнтної хімічної транспортної реакції (ВХТР) [1] з газової фази на підкладках з монокристалічного кремнію. У цьому експерименті зразки ПАП ми одержували із газової суміші водню з метаном (98% водню і 2% метану). Температура підкладок підтримувалася при значеннях 1073 К,

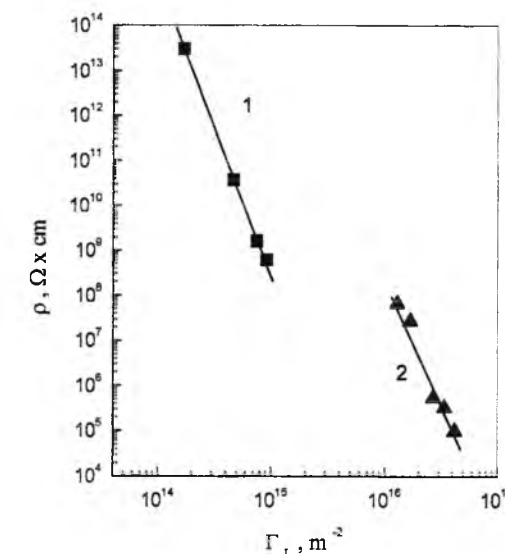


Рис. 2. Залежність питомого опору в зразках ГЕАП і ПАП від густини дислокацій, які створюють межі між блоками мозаїки в монокристалічних ГЕАП і в мозаїчних кристалах ПАП.

1173 К і 1273 К. Робочий тиск газової суміші складав 80 Торр, 160 Торр і 240 Торр. Активатор з графіту нагрівався до температур ~ 2273 К. Досліджувані нами алмазні плівки мали товщину від 4 мкм до 6 мкм.

Внутрішня структура ПАП нами розглянута у ряді робіт [4,5]. Вона вивчалася за допомогою скануючого електронного мікроскопа, електронного просвічу вального мікроскопа, методом рентгенівської дифракції і методом ЕПР.

Згідно дослідженням внутрішньої структури ПАП під поняттям «кристаліти» ми розуміємо крупні дезорієнтовані зерна алмазу з лінійними розмірами близькими до товщини алмазних плівок (декілька мікрон). Межі між кристалітами представляють не алмазну (алмазоподібну) [4, 5] фазу вуглецю з властивостями відмінними від властивостей кристалітів. Самі ж кристаліти є мозаїчними і складаються з БМ. Рентгено-дифракційний метод дозволив нам визначити розміри БМ і мікровикривлення, на основі яких була оцінена густина дислокацій Γ в досліджених зразках ПАП. Методика оцінки Γ достатньо повно описана в наших роботах [6, 7].

Питомий опір зразків ПАП визначався за даними вимірювання струму і напруги цифровими вимірювальними приладами В7-40/5, В7-49, В7-22А. На Рисунку 2 наведена функціональна залежність питомого опору ПАП від густини дислокацій (2), яка описується також виразом (1), але з $\rho_0 \approx 3,2 \cdot 10^{55}$ Ом·см і $n = 5,8$. З цього рисунка видно, що характер залежності питомого опору від густини дислокацій в тонких зразках ГЕАП і ПАП практично близький. Але для зразків ПАП залежність $\rho(\Gamma)$ зміщена до більших значень Γ . Це можна пояснити таким чином. На основі виразу для $\sigma = e n \mu$ і відмінності внутрішньої структури тонких зразків ГЕАП і ПАП зсув залежності $\sigma(\Gamma)$ у бік більших значень Γ обумовлений зменшенням інтегральної рухливості носіїв заряду в ПАП, оскільки дірки долають алмазоподібні межі між кристалітами з меншою дрейфовою рухливістю, ніж вони рухаються в дислокаційних зонах уздовж дислокацій мозаїчних кристалітів.

Добре відомо, що лінії дислокацій не є прямими тому, що дислокації, як правило, звиваються між сусідніми площинами ковзання і носії струму при

своєму русі повинні здійснювати стрибки з однієї ділянки дислокації на іншу. Механізм такої провідності навіть в ГЕАП підпадає під стрибковий механізм Мотта [8], що описує провідність в неупорядкованих напівпровідниках.

Висновок

У приведеній роботі експериментально встановлено, що електрична провідність нелегованих монокристалічних ГЕАП і зразків ПАП визначається дислокаціями, які виникають в процесі їх синтезу і утворюють межі дислокацій між БМ. Характер залежності електричної провідності від густини дислокацій в монокристалічних ГЕАП і в ПАП близький. Відмінність полягає у тому, що в ПАП для однієї і тієї ж провідності потрібна густина провідних дислокацій приблизно на порядок більше, ніж в ГЕАП. Цю відмінність можна пояснити відмінністю інтегральних рухливостей носіїв заряду в ГЕАП і ПАП.

Таким чином, одержані експериментальні результати дослідження електропровідності синтетичних алмазних плівок свідчать про те, що в нелегованих синтетичних алмазних плівках електропровідність обумовлена дислокаціями так само, як і в монокристалічних природних алмазах типу IIb і Ic.

А це якраз відкриває більш обґрунтований шлях для досліджень процесів керування електронними властивостями алмазних матеріалів на потребу сучасної мікроелектроніки, силової електроніки та електроенергетики.

Автори виражають подяку Спіцину Б.В. (ІФХ РАН) за надання для дослідження зразків ГЕАП і Гонтарю О.Г. (ІНМ АН України) за допомогу в роботі. Ця робота виконана при фінансовій підтримці наукових досліджень Міністерством освіти і науки України.

[8] Н.Мотт, Э.Девис. Электронные процессы в некристаллических веществах. Мир, М. 472с. (1974).

S.N. Samsonenko, N.D. Samsonenko

Electrical Conductivity of Thin Non-Doped Diamond Films

Ukraine, 86123, Donetsk Region, Makeevka, 2 Derzhavin St.

It was showed in this paper that the electrical properties of the synthetic diamond films (DF) are connected with their internal structure. It was experimentally got that specific resistance is function of the dislocation density in the thin monocrystalline non-doped homoepitaxial diamond films (HEDF's) and in polycrystalline diamond films (PDF's) on the silicon substrates. It is well-known that dislocations form the small-angle dislocation boundaries in mosaic crystallites of PDF's. Correlation is got between specific resistance and dislocation density in synthetic DF's. Characters of the higher noted dependences are near between itself both in the HEDF samples and in samples of PDF.

The got results were compared with influence of dislocation structure on forming of electronic properties in natural semiconductor type IIb and type Ic diamonds.

- [1] B.V.Spitsyn, L.L.Bouilov, A.E.Alexenko. Origin, state of the art and some prospects of the diamond CVD // *Braz. J. Phys.* **30** (3), pp.471-481 (2000).
- [2] K.M.McNamara Rutledge, G.D.Wotkins, X.Zhou, K.K. Gleason. Magnetic resonance studies of solid-state hydrogen and hydrogen-related defects // *Diamond Based Composites and Related Materials. NATO ASI Series 3 High Technology*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht / Boston / London. **38**, pp. 241-259 (1997).
- [3] Н.Д.Самсоненко, С.Н.Самсоненко. Природа ростовых дефектов в эпитаксиальных алмазных пленках // *Вісник ДонДУ (сер.А: природничі науки)*, в.1, сс.78-83 (2001).
- [4] Н.Д.Самсоненко, С.Н.Самсоненко, Г.С.Олейник и др. Ростовые дефекты и структурные модели поликристаллических алмазных пленок // *Вісник ДонДУ (сер.А: природничі науки)*, в.2, сс.104-109 (2001).
- [5] Н.Д. Самсоненко, С.Н. Самсоненко, З.И. Колупаева и др. Поликристаллические алмазные пленки, выращиваемые методом химической транспортной реакции на чужеродных положениях. // *Proceedings of 11th International Symposium «Thin Films in Electronics»*, 2000, Kharkov, pp. 63-67.
- [6] N.D.Samsonenko, S.N.Samsonenko, V.N.Varyukhin and Z.I.Kolupaeva. Investigation of the unit cell parameter and dislocation structure of polycrystalline diamond films // *J. Phys.: Condens. Matter*, **18**, 5303–5312 (2006).
- [7] S.N.Samsonenko, N.D.Samsonenko, Z.I.Kolupaeva. Internal structure parameters and synthesis conditions of polycrystalline diamond films // *Functional materials*. **14**(2), pp.212-217 (2007).

Е.Г. Манойлов

Імпульсне лазерне осадження наноструктур золота з локальними поверхневими плазмонами

Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є.Лашкарьова НАН України
Пр. Науки, 41, Київ, 03028, Україна E-mail: dept_5@isp.kiev.ua

Визначені умови формування методом імпульсного лазерного осадження в вакуумі плівок золота та композитних плівок складу наночастки золота / матриця оксиду алюмінію, в спектрах екстинкції яких спостерігаються смуги локального поверхневого плазмонного резонансу. Показано, що прояв плазмонів в оптичних спектрах пов'язаний з шорсткістю та пористістю плівок золота, осаджених відповідно з прямого та зворотного потоків часток ерозійного факела та з наночастками золота в композитних плівках. Встановлено, що поглинання плазмонами в композитних плівках відбувається тільки при концентраціях золота в мішені, які перевищують 20%. Обговорюється зв'язок між оптичними та фотолюмінесцентними властивостями плівок.

Ключові слова: імпульсне лазерне осадження, наночастки золота, локальний поверхневий плазмонний резонанс.

Стаття постуила до редакції 01.03.2009; прийнята до друку 15.09.2009.

Вступ

Характерною особливістю оптичних властивостей наноструктур благородних металів є резонансні смуги поглинання, що пов'язані з локальними поверхневими плазмонами (ЛПП) – колективними коливаннями електронів провідності. Інтерес до цих наноструктур обумовлений, з одного боку, вивченням впливу зменшення об'єктів до нанорозмірів на їх оптичні властивості, з другого – практичним їх використанням в нелінійній оптиці, сенсоріці, в підсиленні комбінаційного розсіяння світла, інфрачервоного поглинання, флуоресценції, фотолюмінесценції.

Підсилення оптичних переходів пов'язують з підсиленням електромагнітного поля поблизу наночасток (НЧ) золота та срібла. Механізм підсилення поля – резонансне збудження ЛПП. Частота ЛПП резонансу визначається розміром, формою НЧ та їх діелектричним оточенням, а також умовами збудження – поляризацією електромагнітної хвилі. Амплітуда і ширина смуги поглинання залежить від механізмів затухання плазмонів, таких як непружне розсіяння електронів на поверхні, тунелювання осцилюючих електронів на поверхневі стани границі розділу, Ландау-затухання, яке описує генерацію електронно-діркових пар та до якого додають внесок міжзонні та внутризонні переходи. Саме з міжзонними переходами – випромінювальною рекомбінацією електронів зони провідності бр

нижче за рівень Фермі та дірок 5d зони пов'язують природу фотолюмінесценції (ФЛ) Au НЧ. І хоча, протягом тривалого часу не вдавалося підвищити квантову ефективність ФЛ вище за 10^{-10} навіть на шорстких плівках золота, ситуація різко змінилась, коли об'єктом дослідження стали НЧ золота. Квантова ефективність зросла на п'ять – шість порядків за величиною; положення піків ФЛ перекрило широкий діапазон довжин хвиль від видимої до ближньої інфрачервоної області спектра [1-9].

Не дивлячись на значні досягнення в дослідженні Au НЧ багато питань про механізми формування, процеси, що контролюють їх оптичні та фотолюмінесцентні (фл) властивості продовжують дискутуватися та ще далекі від кінцевого встановлення. Для дослідження ЛПП та фл спектроскопії наноструктур золота їх одержували у вигляді вільних кластерів, острівцевих (гранульованих) плівок, композитних плівок, що містять Au НЧ в оксидних матрицях, тощо. Але серед різноманітних методів формування наноструктур золота методу імпульсного лазерного осадження (ІЛО) у вакуумі приділено недостатньо уваги, хоча він має ряд переваг і успішно використовувався в рідині [10]. Мета даної роботи – дослідити умови формування та розробити методом ІЛО в вакуумі нанотехнологію тонких плівок золота та оксиду алюмінію з наночастками золота, в спектрах екстинкції яких спостерігаються смуги ЛПП

резонансу.

I. Методики експерименту

Наноструктури золота формували методом ІЛО в вакуумі з прямого високоенергетичного потоку часток ерозійного факела та із зворотного низькоенергетичного потоку. Скляні, кварцові та кремнієві підкладки розташовували при осадженні з прямого потоку часток перпендикулярно до осі факела на відстані 20-25 мм від мішені, а при осадженні із зворотного потоку – в площині мішені. В останньому випадку плівки мали форму клину по товщині, відбувалась сепарація НЧ за розмірами, більші НЧ осаджувались поблизу осі факела, менші – на віддалі. Мішень являла собою кусочки золота, або кусочки золота та алюмінію з відносною долею 1-100%. Промінь лазера ІАГ:Nd³⁺ (довжина хвилі 1.06 мкм, енергія в імпульсі 0,2 Дж, тривалість імпульсу 10 нс і частота повторення імпульсів 25 Гц) сканував мішень у вакуумній камері з тиском аргону 10-20 Па. Щільність енергії опромінення варіювали в діапазоні значень 5-20 Дж/см².

Попередніми дослідженнями методом скануючої атомно-силової мікроскопії в режимі періодичного контакту було встановлено, що поверхня плівок золота, осаджених з прямого потоку часток, шорстка, розміри зерен лежать в діапазоні значень до 100 нм, розподіл зерен за розмірами широкий. Поверхня плівок золота та композитних плівок Au НЧ / Al₂O₃, осаджених із зворотного потоку часток, гладка, однорідніша, прослідковується наявність великого числа пор. Метод скануючої електронної мікроскопії показав, що розміри зерен складають до 10-20 нм. За даними рентгенофазного аналізу в плівках Au НЧ / Al₂O₃ присутня аморфна фаза оксиду алюмінію, разом з рентгеноаморфною і кубічна фаза золота.

Спектри пропускання одержаних плівок вимірювали за допомогою спектрофотометра СФ-26 в діапазоні довжин хвиль 340-1000 нм. Деякі плівки були піддані термообробці на повітрі при температурі 400-900°C протягом 10-60 хвилин. Спектри ФЛ з часовим розділенням (ЧР) вимірювали в діапазоні енергій 1,4-3,2 еВ при збудженні випромінюванням азотного лазера (довжина хвилі 337 нм, тривалість імпульсу 8 нс) і стробоскопічній реєстрації сигналу в режимі рахунку фотонів. Ширина стробу складала 250 нс.

II. Результати та їх обговорення

На рис.1 представлені спектри пропускання плівок золота, одержаних із прямого потоку часток, що відрізняються товщиною і щільністю енергії опромінення мішені в процесі осадження. На спектрах видно характерні широкі смуги поглинання, пов'язані з ЛПП. Положення мінімумів кривих пропускання лежать в діапазоні довжин хвиль 620-700 нм. Зі зменшенням товщини плівки та зменшенням енергії опромінення мішені положення

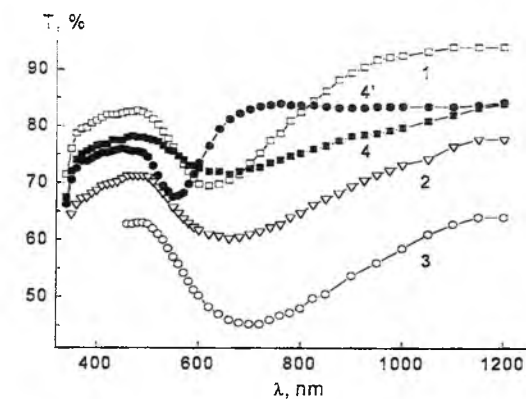


Рис. 1. Спектри пропускання плівок золота, одержаних із прямого потоку часток ерозійного факела, що відрізняються товщиною d, нм: кр. 1, 4 – 5, кр. 2 – 10, кр. 3 – 20 та щільністю енергії опромінення мішені j, Дж/см²: кр. 1, 2, 3 – 5, кр. 4 – 20. Кр 4' – для відпаленої плівки 4.

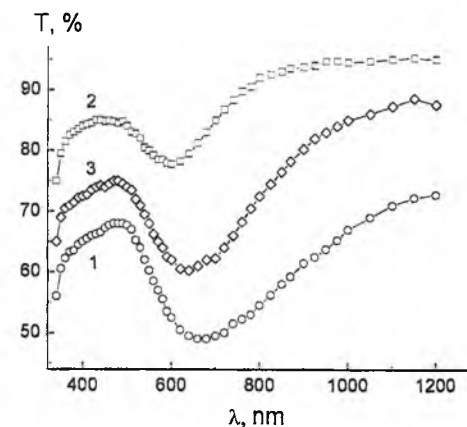


Рис. 2. Спектри пропускання плівок золота, одержаних зі зворотного потоку часток факела, що відрізняються умовами осадження (j, Дж/см²: кр. 1, 2 – 5, кр. 3 – 20 та відстанню підкладки від осі факела l, мм: кр. 1 – 5, кр. 2, 3 – 15). P_{Ar} = 13.5 Па.

мінімумів смуг зміщуються в блакитну область спектра. Закономірності, що спостерігаються, відповідають очікуванню, враховуючи, що об'єктом дослідження є шорстка поверхня золота, а не сферична наночастка і що зі зменшенням товщини плівки та енергії опромінення мішені зменшуються шорсткість плівок, розмір кластерів на їх поверхні. Відомо (див., наприклад, [1-3]), що зі зменшенням розмірів Au кластерів мінімум смуги пропускання, пов'язаний з ЛПП резонансом, зміщується в блакитну область спектра та розширюється. Певна частка розширення обумовлена і дисперсією розмірів кластерів на поверхні плівок. Підтвердженням сказаному вище слугує і додатковий дослід, в якому мінімум спектра пропускання відпаленої плівки золота зміщувався в короткохвильову область (550 нм) і смуга поглинання згасувалась (рис.1, кр.4'). Дійсно, було встановлено, що відпал призводить до

рекристалізації кластерів, в даному режимі відпалу

наближенням їх форми до сферичної.

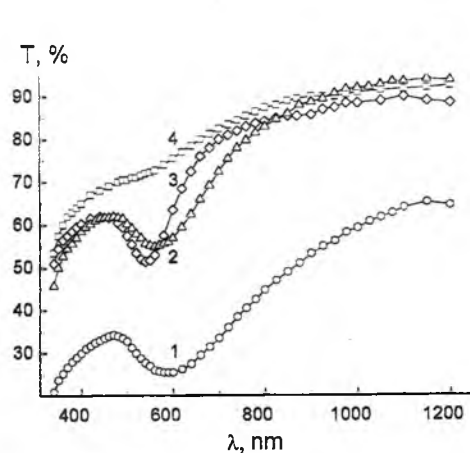


Рис. 3. Спектри пропускання плівок Al_2O_3 з наночастками золота, одержаних при $j = 20$ Дж/см², концентрації золота в мішені $C_{\text{Au}} = 25\%$, що відрізняються значенням l , мм: кр. 1 – 5, кр. 2 – 15. Кр. 4, 3 – для плівок, одержаних при $j = 5$ Дж/см², $C_{\text{Au}} = 50\%$, $l = 15$ мм до і після відпалу відповідно.

до деагрегації, до зменшення розмірів кластерів, до згладжування рельєфу поверхні плівки.

На рис. 2 дано спектри пропускання плівок золота, одержаних зі зворотного потоку часток ерозійного факела, які відрізняються товщиною плівок, розмірами кластерів і щільністю енергії опромінення мішені. Такі плівки, що характеризуються значною пористістю, але однорідністю поверхні, також мають спектри, характерні для прояву ЛПП. З рис. 2 видно, що зі зменшенням розмірів кластерів внаслідок віддалення підкладки від осі факела, зі зменшенням енергії опромінення мішені мінімуми смуг пропускання зміщуються в блакитну область спектра. Значним розширенням характеризуються смуги для плівок більшої товщини з більшими розмірами кластерів та їх дисперсією.

На плівках Al_2O_3 з Au НЧ, одержаних при щільностях енергії опромінення 20 Дж/см², плазмонний резонанс спостерігали лише при концентраціях золота в мішені більше 20 % (рис. 3). З рис. 3, кр. 1, 2 видно, що положення мінімумів смуг пропускання лежали в області 550-580 нм, тобто в більш короткохвильовій області спектра, ніж для плівок золота. Зі зменшенням розмірів Au НЧ, як і очікувалось, положення мінімуму пропускання зміщується в короткохвильовий бік. При концентраціях золота в мішені менше 20 % розміри Au НЧ малі для спостереження ЛПП. Вони були малі і при щільностях енергії опромінення мішені менше 20 Дж/см² (див. рис. 3, кр. 4). Але для останніх смуги плазмонного резонансу з'являлись після відпалу. Причому положення мінімуму смуги не перевищувало 540 нм, смуга була симетричною та вузькою (див. рис. 3, кр. 3). Це пов'язано з коалісценцією, із збільшенням розмірів НЧ Au та

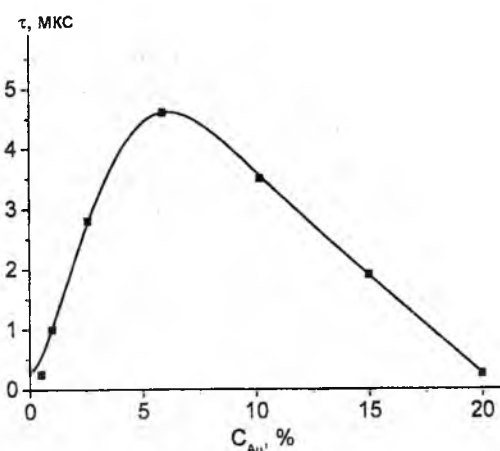
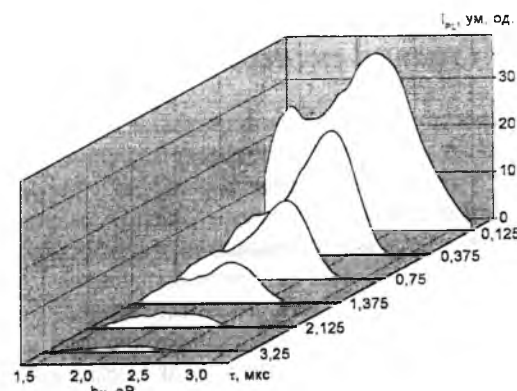


Рис. 4. Спектри ФЛ з ЧР плівок Al_2O_3 з Au НЧ, одержаних при $C_{\text{Au}} = 5\%$ (а) та залежність інтегрального часу релаксації ФЛ від концентрації золота в мішені (б), $P_{\text{Ar}} = 13.5$ Па, $j = 20$ Дж/см².

ФЛ не спостерігали на тонких плівках золота, отриманих як із прямого, так і зворотного потоку часток ерозійного факела. Цей факт збігається з існуючими відомостями (див. напр. [6]) про те, що дуже мала інтенсивність ФЛ, яку зазвичай не вдається виміряти, пояснюється безвипромінювальною релаксацією енергії при кулонівському електрон-електронному розсіюванні, процесі більш швидкому, ніж випромінювальна рекомбінація електрон-діркових пар при міжзонних переходах sp-d в золоті.

Навпроти, ми спостерігали інтенсивну ФЛ при введенні Au НЧ у плівки Al_2O_3 . Вже при концентрації золота в мішені в кілька відсотків різко зростали інтенсивність ($I_{\text{ФЛ}}$) і часи релаксації (τ) ФЛ. Квантова ефективність ФЛ досягала декількох відсотків, а значення τ 5-6 мкс. Аналіз кінетики ФЛ (рис. 4а) показує, що якщо в діапазоні часів $0 < \tau < 250$ нс присутнє високоенергетичне плече при 2,9 еВ та низькоенергетичне – при 1,6-1,8 еВ, то із збільшенням значення τ інтенсивності зменшуються, плечі зникають і залишається тільки смуга з максимумом при 2,2-2,4 еВ. Залежності значень $I_{\text{ФЛ}}$ та τ від концентрації золота в мішені (C_{Au})

немонотонні (рис. 4б). На ФЛ впливав і режим опромінення мішені. Так, при C_{Au} у кілька відсотків зі зменшенням щільності енергії опромінення мішені (j) від 20 до 5 Дж/см² значення τ зменшувалися від 4-6 мкс до значень менше 250 нс. Якщо при $j = 20$ Дж/см² ФЛ інтенсивна при C_{Au} не більше 15 – 20%, то при $j = 5$ Дж/см² ФЛ слабка вже при C_{Au} у кілька відсотків. Якщо при $j = 20$ Дж/см² ФЛ не спостерігалася при $C_{\text{Au}} > 75\%$, то при $j = 5$ Дж/см² вона зникла вже при $C_{\text{Au}} > 20\%$.

Той факт, що плівки Au НЧ/ Al_2O_3 з концентрацією золота менше 20 % мали ФЛ при відсутності ЛПП резонансу пояснюється тим, що вільні електрони брали участь, в основному, в міжзонному переході з енергією ~2,4 еВ. Завдяки тому, що для енергій, менших 2,06 еВ вклад міжзонних переходів в уявну частину діелектричної проникності золота не великий, тому маловірогідне, що низькоенергетичне плече ФЛ з максимумом при 1,6-1,8 еВ може бути пов'язано з міжзонним переходом. Високоенергетичне плече ФЛ з максимумом при 2,9 еВ можливо обумовлюють агрегати дефектів оксиду алюмінію, до складу яких входять вакансії кисню. Скорельовані залежності інтенсивності значень $I_{\text{ФЛ}}$ та τ , що спостерігаються від умов формування, вказують на відсутність підсилення ФЛ локальними полями плазмонів. З іншого боку, залежності цих параметрів ФЛ, що спостерігаються, свідчать на користь існування оптимальних розмірів Au НЧ, які відповідають найбільшій ефективності ФЛ. Збуджені в Au НЧ носії заряду беруть участь у двох конкуруючих процесах: першому – випромінювальній рекомбінації в одних Au НЧ та другому – витоку з фл Au НЧ і розсіюванні

на інших Au НЧ. Враховуючи, що електронна структура НЧ залежить не тільки від розмірів, але і від стану окислення атомів металу [9], можна припустити, що характеристики ФЛ можуть бути обумовлені переносом заряду між Au НЧ та донорними частками оточення чи між іонами золота. Встановлення природи ФЛ потребує подальших досліджень.

Висновки

Встановлені умови та розроблені способи формування імпульсним лазерним осадженням плівок золота та композитних плівок складу наночастки золота в Al_2O_3 матриці, в спектрах оптичного пропускання яких спостерігаються смуги екстинкції, що обумовлені локальним поверхневим плазмонним резонансом. Прояв плазмонів в оптичному спектрі пов'язаний з шорсткістю та пористістю плівок золота, сформованих відповідно осадженням із прямого та зворотного потоків часток ерозійного факела, та для плівок Au НЧ/ Al_2O_3 з розмірами, формою Au НЧ та їх оточенням. Встановлено, що в плівках золота та композитних плівках, що одержані при концентрації золота в мішені більшій за 20 %, в яких спостерігаються плазмонні смуги поглинання, ФЛ відсутня. Визначені умови формування Au НЧ/ Al_2O_3 плівок з ФЛ в діапазоні 1,4-3,2 еВ з максимумами при 2,2-2,4 еВ та часами релаксації ФЛ до 5-6 мкс. Природа ФЛ пов'язана з міжзонними переходами в Au НЧ.

- [1] V. Kreibig. *Optics of Nanosized metals*, Chapter 7, "Handbook of optical properties", v.2, "Optics of small particles, interfaces, and surfaces", Edited by R.E. Hummel, P. Wißmann. CRC Press (1997).
- [2] B. Palpant, B. Prevel, J. Lerme et al. Optical properties of gold clusters in the range 2-4 nm // *Phys. Rev. B*, **57** (3), pp. 1963-1970 (1998).
- [3] D. Dalacu, L. Martinu, Optical properties of discontinuous gold films: fine size effects // *JOSA* **18** (1), pp. 85-92 (2001).
- [4] A. Mooradian, Photoluminescence of metals // *Phys. Rev. Lett.*, **22**, pp. 185-187 (1969).
- [5] G.T. Boyd, Z.H. Yu, and Y.R. Shen. Photoinduced luminescence from the noble metal and its enhancement on roughened surfaces // *Phys. Rev. B*, **33**, pp. 7923-7936 (1986).
- [6] L. Khriachtchev, L. Heikkilä, and T. Kuusela, Red photoluminescence of gold island films // *Appl. Phys. Lett.*, **78**, pp. 1994-1996 (2001).
- [7] C.L. Yuan, P.S. Lee, S.L. Ye, Formation, photoluminescence and charge storage characteristics of Au nanocrystals embedded in amorphous Al_2O_3 matrix // *EPL*, **80**, pp.67003(4) (2007).
- [8] H. Liao, W. Wen, K.L. Wong, Photoluminescence from Au nanoparticles embedded in Au: oxide composite films // *JOSA B* **23** (12), pp. 2518-2521 (2006).
- [9] J. Zheng. *Fluorescent noble metal nanoclusters*, Ph. D. Thesis, Georgia Institute of Technology, 2005.
- [10] A.V. Kabashin, M. Meunier, Laser ablation-based synthesis of nanomaterials, in *Recent advances in laser processing of materials* Edited by J. Perriere, E. Millon and E. Fogarassy, Elsevier Ltd (2006).

E.G. Manoilov

**Pulsed laser Deposition of Gold Nanostructure
with Local Surface Plasmons***Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics NAS of Ukraine, Pr. Nauki, Kyiv 03028, Ukraine,
E-mail: dept_5@isp.kiev.ua*

The conditions of forming by pulsed laser deposition in vacuum of gold films and composite films gold nanoparticles / matrix of aluminium oxide, in the extinction spectra of which there are bands of local surface plasmon resonance, have been determined. It was shown that the display of plasmons in optical spectra was related to the roughness and porosity of gold films deposited accordingly from the direct and reverse flow of particles of erosive torch and to the gold nanoparticles in composite films. It was established that plasmon absorption in composite films took place only at the concentration of gold in target which exceed 20%. The relations between optical and photoluminescent properties of films are discussed.

Key words: pulsed laser deposition, gold nanoparticles, local surface plasmon resonance.

УДК 546.28:544.18

ISSN 1729-4428

А.Г. Гребенюк, А.А. Кравченко, В.В. Лобанов

**Моделювання структури кремнезему методами
квантової хімії (огляд)***Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України,
вул. Ген. Наумова, 17, 03164, Київ, Україна
тел. (044)422-96-35, kravchenko@zeos.net*

Наведено огляд робіт, які присвячені моделюванню структури кремнезему та його поверхні, виконаних в останні роки. Розглянуто різні способи побудови моделей поверхні та об'ємної фази кремнезему і результати розрахунків їхніх властивостей неемпіричними та напівемпіричними методами квантової хімії, а також методами молекулярної динаміки.

Ключові слова: кремнезем, кристалічна структура, поверхня, квантова хімія, кластер.

Стаття постуила до редакції 07.05.2009; прийнята до друку 15.09.2009.

Зміст**Вступ**

1. Структура кристалічних фаз кремнезему. Тетра- та гексаоксосилікати
2. Сучасні уявлення про структуру аморфного кремнезему
3. Структура поверхні кремнезему. Активні центри
4. Золь-гель процеси синтезу кремнезему
5. Квантовохімічні підходи до моделювання оксидів. Періодичні та кластерні моделі
6. Теоретичний аналіз термодинаміки та кінетики золь-гель процесів за участю кремнезему
7. Моделювання аморфного кремнезему
8. Молекулярні моделі об'єму кристалічних фаз кремнезему
 - 8.1. Острівкові структури. Нанотрубки та фулерени
 - 8.2. Ланцюгові та кільцеві структури
 - 8.3. Каркасні та щільно упаковані структури. Кліткові структури та комплекси
 - 8.4. Моделювання стишовіту та гексаоксосилікатів
9. Моделі поверхні кремнезему:
 - 9.1. Гідроксильно-гідратний шар поверхні. Негідроксильні центри адсорбції
 - 9.2. Адсорбційні комплекси на поверхні
 - 9.3. Дефектні структури
 - 9.4. Хімічно модифіковані структури
 - 9.5. Моделювання взаємодії поверхні з агресивними середовищами

Висновки**Вступ**

Кремнезем, як сорбент або наповнювач, використовується в різних галузях промисловості, сільського господарства тощо. Існує велика кількість експериментальних робіт, присвячених особливостям просторової будови його кристалічних модифікацій та гідратно-гідроксильного покриття поверхні. Однак

побудова моделей кремнезему, здатних точно передавати його властивості, залишається складною справою. Нижче представлено огляд існуючих моделей, які використані для передбачення властивостей кремнезему в різноманітних хімічних реакціях та при адсорбції.

1. Структура кристалічних фаз кремнезему. Тетра- та гексаоксосилікати

Відомо декілька кристалічних модифікацій кремнезему, що значною мірою різняться між собою. Найбільш поширеними серед них є кварц (α -форма – ромбодричний або тригональний, β -форма – гексагональний), тридиміт (α -форма – орторомбічний, β -форма – гексагональний), китит (тетрагональний) та кристобаліт (α -форма – тетрагональний, β -форма – кубічний), в яких тетраедри SiO_4 об'єднані по вершинам, коесит (моноклінний), а також стишовіт (тетрагональний), що містить октадрично координований силіцій. Яка саме кристалічна структура із названих утворюється в конкретних умовах, залежить від термодинамічних характеристик (тиск та температура), структури вихідних матеріалів, кислотності середовища та наявності домішок. Ще одна форма (нестійка) чистого кремнезему з ланцюгами, що складаються із тетраедрів, об'єднаних по ребрах – ромбодипірамідальний "волокнистий кремнезем", може бути синтезована при нагріванні суміші SiO_2 з силіцієм в присутності кисню.

При зміні зовнішніх умов, зокрема тиску та температури, можливі фазові переходи між різними модифікаціями кремнезему [1,2]. З підвищенням температури при нормальному тиску відбуваються такі перетворення: α -кварц \leftrightarrow β -кварц (575°C) \leftrightarrow β -тридиміт (870°C) \leftrightarrow β -кристобаліт (1470°C). Поліморфні перетворення кварцу, тридиміту та кристобаліту супроводжуються зміною об'єму. Кристалічні форми кремнезему побудовані з тетраедрів SiO_4 , α - і β -форми, відрізняються невеликим зсувом і поворотом тетраедрів. У природі зустрічається також кубічна модифікація SiO_2 – меланофлогіт. Стишовіт – єдина модифікація кремнезему, побудована з октаедрів SiO_6 . Крім кристалічних, для кремнезему характерні і інші форми існування [3]. Приховано-кристалічні форми (халцедони) за структурою аналогічні кварцу. При екстрагуванні кислотою катіонів з деяких силікатів одержують гідратовані форми кристалічного кремнезему. Вони успадковують текстуру вихідних мінералів, утворюючи волокнисті, лускаті (лепідоподібні) і листові шаруваті структури. Відомі аморфні анізотропні й ізотропні (опал) утворення, тонкодисперсний природний кремнезем (трепел, синтетичний колоїдний кремнезем і кремнеземні порошки). Гідратований аморфний кремнезем, що осаджують з розчинів лужних силікатів, полімеризований до сферичних частинок діаметром менш 100 нм. Одержано аморфний кремнезем у формі лусочок, стрічков і волокон. При високих температурах з газової фази виділяються тонкодисперсні порошки безводного кремнезему – аеросил та ін.

На повітрі кремнезем кристалізується із водних розчинів в гідротермальних умовах у вигляді кварцу,

кристобаліту, кититу або коеситу. В присутності молекул деяких неорганічних і органічних сполук за рахунок конденсації низькомолекулярних форм силікатної кислоти можуть утворюватись так звані клатрасили (сполуки включення). В цих кристалічних фазах нейтральні молекули перебувають всередині полідрічних порожнин каркасів тетрадричного кремнезему [2].

2. Сучасні уявлення про структуру аморфного кремнезему

Діоксид силіцію SiO_2 існує в кристалічному та аморфному станах [3]. Кристалічні форми форми кремнезему можуть перебувати як в безводному, так і в гідратованому стані. Аморфний кремнезем має безводні форми з мікропористою ізотропною будовою, але може також містити воду (зокрема золі, гелі та тонкодисперсні порошки). Крім того, аморфний кремнезем може існувати у вигляді масивного кварцового скла.

Із природних аморфних кремнеземів найбільш відомі мінерал обсидіан і кремнеземи біогенного походження (діатоміт, трепел, опока). Із синтетичних форм кремнезему з аморфною структурою особливе місце посідає силікагель, що являє собою ксерогель полісилікатної кислоти, частинки якого мають глобулярну будову. Інший найважливіший аморфний різновид SiO_2 – пірогенний кремнезем. Його одержують високотемпературним гідролізом тетрахлориду або метилтрихлориду силіцію в полум'ї водневого пальника. До аморфних форм кремнезему, що мають лабораторне застосування, належить порувате скло. Певне технічне використання переважно як наповнювача полімерних матеріалів має так звана біла сажа – дисперсний аморфний продукт гідролізу рідкого скла.

Пірогенний кремнезем (аеросил, аморфний, високодисперсний), має значну питому поверхню (50-600 $\text{m}^2/\text{г}$) і середній діаметр первинних частинок 5-50 нм. Первинні частинки утворюють досить стабільні агрегати (100-500 нм).

Аморфний кремнезем, так само як і його кристалічні форми, складається з тетраедрів SiO_4 , але вони орієнтовані в просторі випадковим чином [4].

Валентно-ненасичені атоми свіжоутвореної поверхні діоксиду силіцію є центрами хемосорбції різних молекул, в результаті якої поверхня набуває функціональний (найчастіше гідроксильний) покрив. Його топографія визначається, звичайно, структурою поверхні, деталізація якої в повному обсязі поки що не є можливою. Експериментальні дослідження та числове моделювання невпорядкованої поверхні дозволяють одержати лише деяке приблизне уявлення про її будову. Можна, однак, констатувати, що для опису будови поверхневого шару кристалічного та аморфного кремнезему придатні близькі структурні моделі. Різниця між ними полягає в тому, що поверхні кожної грані кристала відповідає одна ідеалізована структура, тоді як поверхню

аморфного об'єкта того ж складу слід моделювати набором кристалографічних граней різних кристалічних модифікацій. В оглядовій роботі [5] проаналізовано результати досліджень поверхні високодисперсного кремнезему та його взаємодії з водою та іншими адсорбатами, одержаних з використанням експериментальних та теоретичних методів.

3. Структура поверхні кремнезему. Активні центри

Утворення поверхні оксидних матеріалів завжди є наслідком порушення цілісності об'єму кристала з розривом хімічних зв'язків та появою неповно координованих атомів, які можуть виступати активними центрами у різноманітних процесах адсорбції на межі поділу фаз тверде тіло – газ та тверде тіло – рідина [6].

Зазвичай поверхню дисперсних кремнеземів представляють у вигляді контактуючих фрагментів, кожному з яких приписують структуру однієї з граней найбільш розповсюджених кристалічних модифікацій діоксиду силіцію. Співвідношення цих фрагментів може змінюватися в залежності від різновиду кремнезему та біографії його зразків [4, 7]. Структурну відповідність ділянок невпорядкованої поверхні дисперсного зразка і конкретних граней обраної модифікації кремнезему виявляють на основі даних про концентрацію і розподіл поверхневих функціональних, передусім гідроксильних груп. Отже, топографія гідроксильного покриву дисперсних кремнеземів являє собою важливе джерело інформації про будову їхньої поверхні. У роботі [8] дійшли висновку, що гідроксильовані атоми силіцію випадковим чином розподілені на поверхні.

Згідно із сучасними уявленнями, на поверхні кремнезему присутні декілька типів термінальних гідроксиль: ізольованих одиничних, подвійних або гемінальних в силандіольних групах, сусідніх або віцинальних. Деталізація взаємного розміщення і типу гідроксильних груп можлива шляхом введення їх в хімічні реакції з реагентами, молекули яких мають різну просторову будову і можуть відігравати роль структурних зондів. Аналіз продуктів реакцій і структури модифікованої поверхні допомагає з'ясувати топографію гідроксильного покриву кремнезему [9].

Ще один можливий вид структурних поверхневих елементів – напружені дисилоксанові містки. Циклічні структури такого типу утворюються з'єднанням ребер двох силіцій-кисневих тетраедрів і повинні мати високу реакційну здатність [3]. Їх утворення на поверхні частково дегідратованих зразків SiO_2 повинне супроводжуватися різким зростанням хемосорбційної активності поверхні, чого насправді не відбувається.

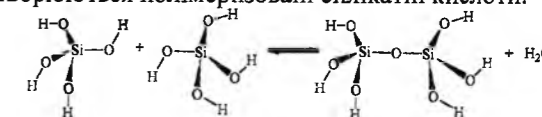
Хоча дослідження структури поверхневого шару різних аморфних кремнеземів методами ЯМР [10]

дозволили зробити висновок про присутність певних граней кристалічних модифікацій SiO_2 (переважно граней (111) та (100) β -кристобаліту), питання про ступінь рівномірності розподілу ОН-груп на поверхні залишалося б відкритим без її цілеспрямованого зондування з використанням активних молекул з варіюваними лінійними розмірами. Топографію гідроксильного покриву кремнезему, що не піддавався термообробці, деякі дослідники пов'язують з розподілом ОН-груп по вузлах контактуючих мікро-фрагментів ґратки з структурою граней (111) та (100) β -кристобаліту. Разом з тим висловлюються сумніви про належність аморфного кремнезему лише одній конкретній кристалічній модифікації діоксиду силіцію. Як приклад можна навести дані роботи [11], що свідчать про те, що об'ємна структура аеросилу приблизно в рівній мірі представлена мотивами на лише кристобаліту, але й кварцу.

4. Золь-гель процес синтезу кремнезему

Поняття «нанодисперсний кремнезем» охоплює багато форм (золі, гелі, суспензії, пасти), що зустрічаються в природі (кварц, опал, халцедон) або створені людиною в процесі технологічної діяльності (аеросил, гідрозолі, силікагелі тощо). Найбільш цікавими і важливими представниками нанодисперсного кремнезему є золі. Гідрозолі кремнезему – представники нанодисперсних оксидних систем, широке застосування яких обумовлене полімерною природою частинок, наявністю високорозвиненої поверхні і функціональних груп, що забезпечують високу реакційну здатність частинок і можливість адсорбційного модифікування поверхні. Основним хімічним процесом при одержанні золів є реакція поліконденсації силанольних груп. В результаті поліконденсації силікатних кислот у водному середовищі утворюється зародковий золь, відбувається зростання розмірів його частинок. Кінетика поліконденсації визначає утворення міжфазної поверхні при переході справжніх розчинів в золі, визначаючи вплив початкових умов на властивості гелів та структуру кінцевих матеріалів.

Мономерну силікатну кислоту можна одержати шляхом гідролізу галогенідів, складних ефірів, алкоксидів силіцію, а також силікатів лужних металів. Моносилікатна кислота слабка і може існувати лише в розведеному розчині при концентраціях $< 0,011$ г/л в області рН от 1,0 до 8,0. Силікатна кислота $\text{Si}(\text{OH})_4$, що виділяється в результаті гідролізу, містить в своєму складі силанольні групи, здатні до конденсації з утворенням силікоксанових зв'язків. В процесі поліконденсації утворюються полімеризовані силікатні кислоти:



При збільшенні $pH > 9,0$ розчинність аморфного кремнезему зростає, тому в розчині разом з молекулами недисоційованої силікатної кислоти $Si(OH)_4$, присутні силікатні аніони [12].

Силікатна кислота має чотири рівноцінні функціональні групи, що забезпечують можливість утворення полісилікатних кислот різноманітної структури (лінійної, розгалуженої, циклічної, змішаної). На основі великої кількості досліджень встановлено, що швидкість поліконденсації дуже залежить від pH системи, однак експериментальні дані щодо впливу pH на цей процес суперечливі. Мінімальне значення швидкості поліконденсації відповідає області $pH 2,0 \div 3,0$, причому при $pH < 2,0 \div 3,0$ реакція прискорюється іонами H^+ , а при $pH > 2,0 \div 3,0$ – іонами OH^- [13]. За даними робіт [14, 15], швидкість процесу при $pH 1,0$ приблизно в 10 разів більша, ніж при $pH 2,0$, тобто поліконденсація в кислому середовищі каталізується іонами водню. Каталізатором поліконденсації в області $pH 3,0 \div 7,0$ є гідроксил-іони: швидкість процесу при $pH 6,0$ приблизно в 100 разів більша, ніж при $pH 4,0$. Дані про залежності швидкості реакції від pH в лужній області неоднозначні, так як при $pH > 9,0$ розчинність аморфного кремнезему помітно зростає, що зменшує швидкість поліконденсації.

Кінетичні закономірності, одержані в роботі [16] при вивченні процесу поліконденсації силікатної кислоти методами гель-хроматографії і калориметрії, привели авторів до висновку, що його можна розділити на три етапи: 1 – реакція між моносилікатними кислотами, 2 – реакція між моносилікатними та полісилікатними кислотами, 3 – реакція між полісилікатними кислотами. Згідно даних цих авторів, величина pH для максимальних швидкостей процесів при різних типах реакцій складає відповідно 9,3, 8,5 та 6,8.

Полімергомологічний склад силікатних кислот в водних розчинах залежить від багатьох факторів: часу старіння і концентрації вихідного розчину силікату натрію, pH і способу одержання розчину силікатної кислоти та температури. Це вказує на складність та статистичний характер процесів поліконденсації.

5. Квантовохімічні підходи до моделювання оксидів. Періодичні та кластерні моделі

Моделювання хімічних процесів на поверхні твердих тіл не лише складає суто академічний інтерес, але є практично важливим для багатьох промислових процесів [17]. Будь-яка модель взаємодії молекули з газової фази чи розчину з поверхню твердого тіла повинна задовольняти ряд вимог: передавати локальну природу адсорбційних процесів; враховувати специфіку впливу об'ємної фази твердого тіла; описувати перенесення заряду між адсорбатом і поверхню; правильно відтворювати електростатичний вплив поверхні на

адмолекулу; дозволяти розгляд релаксації та реконструкції поверхні під впливом фізичної адсорбції та хемосорбції; приймати до уваги взаємодію між адсорбованими молекулами [18].

При теоретичному дослідженні оксидів велику увагу приділяють вибору моделі та методу розрахунку. Вибір моделі визначається поставленою задачею, а також можливістю порівняти з експериментом результати розрахунків.

Найбільш поширеними на сьогодні є два методи теоретичного опису адсорбції на поверхні твердого тіла, це методи зонної теорії твердого тіла та кластерні методи. Кластерна модель використовується для дослідження ряду явищ, які складно описати за допомогою методу зонної теорії: адсорбція на поверхні твердих тіл, електронна структура аморфних систем, каталітичні властивості металів тощо [19].

Використання кластерного наближення передбачає виділення частини кристалічної ґратки з накладанням певних граничних умов на атоми поверхні, оскільки їхнє найближче координаційне оточення істотно відрізняється від такого, притаманного внутрішнім атомам. Такі об'єкти можна досліджувати за допомогою стандартних квантово-хімічних методів, розроблених для аналізу молекул. Навіть якщо виділена частина кристала дуже велика, її можна розглядати як гігантську молекулу. Властивості оксидів, на відміну від властивостей металів, досить добре описуються кластерами порівняно невеликого розміру. Умовою при виборі моделі для опису властивостей твердого тіла, є збереження при розширенні кластера розподілу заряду на атомах, положення енергетичних рівнів, структури верхнього заповненого і нижнього вільного рівнів та їхнє розщеплення, що відтворює ширину забороненої зони твердого тіла [20].

Переваги та недоліки кластерного підходу детально розглянуті в монографії [21]. Основним його недоліком є розрив валентних зв'язків граничних атомів, що призводить до нерівномірного розподілу електронної густини на поверхні та в об'ємі кластера. Розрив зв'язків в кластерах оксидів можна компенсувати шляхом замикавання кожного атома кисню на атом водню. В роботі [22] запропоновано спосіб врахування граничних умов за допомогою псевдоатомів, що замикають розірвані зв'язки на межі кластера та імітують граничні атоми силіцію або кисню.

Логічним продовженням розвитку моделей поверхні є побудова структур адсорбційних комплексів. У випадку переважання фізичного характеру сил адсорбції, актуальним є адекватний опис ван-дер-ваальсової взаємодії [23].

Періодичні моделі кремнезему [24] виявились дуже зручними для розрахунків низки властивостей об'ємної фази та поверхні кремнезему. Утворення поверхні потребує невеликої енергії і відбувається без реконструкції із незначною релаксацією, причому найпростіші двовимірні структури містять лише п'ять груп SiO_2 на елементарну комірку і можуть розраховуватись з порівняно невеликими

обчислювальними зусиллями. Будівельні блоки двовимірної періодичної структури легко поставити у відповідність стандартним кластерним моделям кремнезему. Розподіл поверхневих гідроксильних груп є близьким до відповідних експериментальних даних для дегідратованого кремнезему, а частота валентного OH -коливання відтворює результати, одержані з експерименту для ізольованих гідроксилів на поверхні аморфного кремнезему та з розрахунків кластерних моделей.

В роботі [25] теоретично обрховано трансформацію кремнезему під дією негідростатичного тиску. Розрахунки методом молекулярної динаміки показують, що при високому тиску відбувається перетворення α -кварцу на кристалічну фазу, що має п'ятикоординовані атоми силіцію. Така структура має просторову групу симетрії $P3_221$.

Використання кластерного наближення для моделювання кремнезему та інших оксидів, а також змішаних оксидних систем висвітлено у низці оглядів, зокрема в роботах [26, 27] проведено дослідження просторової будови та спектрів порівняно невеликих молекул, що можуть слугувати моделями об'єму та поверхні твердих силікатів.

Результати періодичних та кластерних розрахунків електронної структури α -кварцу [28] свідчать, що кластер складу $H_6Si_2O_7$ досить точно відтворює розподіл електронної густини навколо місткового атома кисню, а оптимізація геометрії цієї моделі призводить до реалістичних значень довжини зв'язку $Si-O$ та кута $Si-O-Si$. В роботі [29] в рамках кластерного підходу методом Хартрі-Фока-Рутана проведено квантовохімічні розрахунки цієї молекули і зроблено висновок, що для молекули дисилікатної кислоти найбільш ймовірне існування двох конфігурацій з валентними кутами $Si-O-Si$ $141,5$ та $128,3^\circ$. Локальний мінімум на поверхні потенціальної енергії, що відповідає просторовій структурі з меншим кутом, одержано за рахунок утворення подвійних водневих зв'язків між групами OH , які належать окремим тетрадрам. При цьому частота валентних коливань $O-H$ зменшується більш ніж на 100 cm^{-1} .

Для надійного визначення просторової будови систем на основі кремнезему можна використовувати економний базисний набір, тоді як розрахунок енергетичних характеристик з одержаною таким чином геометрією вимагає застосування більш широкого базисного набору [30]. Такий підхід дозволяє виконувати високоточні розрахунки з використанням помірних обчислювальних ресурсів.

6. Теоретичний аналіз термодинаміки та кінетики золь-гель процесів за участю кремнезему

Механізм утворення силікатних зв'язків багатьма авторами розглядається з врахуванням

донорно-акцепторних властивостей силікатної кислоти та фізико-хімічних особливостей зв'язків $Si-O-Si$ та $Si-OH$. В роботах [31–34] виконано детальний квантовохімічний аналіз елементарних стадій реакцій гідролізу та конденсації за участю силікатних зв'язків. Ігнат'єв із співавторами [35] розглянули комплекси, утворені молекулами силікату та води. Результати розрахунків методами функціоналу густини з обмінно-кореляційним функціоналом B3LYP та методом теорії збурень MP2 свідчать, що циклічні структури є більш стабільними, ніж лінійні, але ця різниця ($10-30 \text{ кДж/моль}$) може частково компенсуватися за рахунок утворення слабкого міжмолекулярного зв'язку силіцій – кисень. Ця взаємодія сприяє конденсації і істотно зменшує активаційні бар'єри реакції.

Дослідження елементарних актів гелеутворення має велике значення, оскільки формування макромолекул визначає структуру та кінцеві властивості гелю. Для опису механізму полімеризації силікатної кислоти необхідно дослідити стадії збільшення її молекулярної маси при агрегації частинок або невеликих полімерних утворень. У роботі [36] методом СУП МО ЛКАО виконано неемпіричні та напівемпіричні квантово-хімічні розрахунки рівноважної просторової будови та електронної структури молекулярних моделей гелів силікатної кислоти. Досліджено пружні властивості невалентних та водневих зв'язків в асоціатах ортосилікатної кислоти та її олігомерів, що моделюють структуру гелю (рис. 1, а). Результати

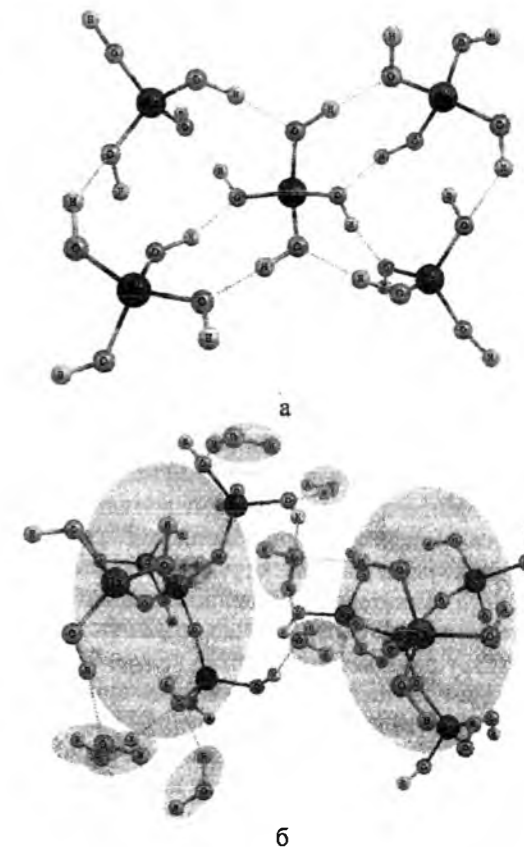


Рис. 1. Просторова структура моделей фрагментів гелю силікатної кислоти: а) асоціат ортосилікатної кислоти; б) гідратований асоціат двох молекул

розрахунків свідчать, що склад та будова кластерів, що моделюють гелі силікатної кислоти, істотно впливають на їхні пружні властивості. Зокрема, введення молекул води та утворення олігомерів приводить до зменшення пружності цих моделей. Робота [37] присвячена теоретичному дослідженню просторової структури та енергетики утворення комплексів, що складаються з двох молекул пента- та гексасилікатних кислот в газовій фазі та розділені молекулами води. Із результатів розрахунків випливає, що при взаємодії частинок кремнезему в газовій фазі найбільш ймовірно утворення двох типів водневих зв'язків: між атомами водню силанольної групи однієї молекули та атомами кисню силанольної групи або силосанового зв'язку іншої молекули. Молекули води виступають як інтермедіати між частинками кремнезему у водному середовищі (рис. 1, б).

Авторами [38] виконано квантово-хімічні розрахунки структури і властивості кілець та ланцюгів, що містили до шести силіцій-кисневих тетраедрів, використовуючи напівемпіричний метод часткового нехтування диференційним перекриттям (INDO). Різниця в енергіях між кільцями та ланцюгами стає дуже малою, коли кількість силіцій-кисневих тетраедрів досягає 5, а далі знову зростає. На думку авторів, ця обставина пояснює обмеження зростання частинок в золі, що передусе гелеутворенню. Зміни в структурі та повній енергії чотиричленних кілець при адсорбції чи десорбції води вказують на можливий механізм золь-гель процесів.

В роботі [39] досліджено вплив різноманітних геометричних параметрів, таких як довжини зв'язків, валентні та двогранні кути на енергетичні параметри силікатних структур. Висвітлено вплив двогранних кутів, зокрема, на переважну конформацію і енергію силіцій-кисневих структурних блоків. Можливість формування кільцевих структур та діаметри кілець залежать від валентних Si–O–Si та двогранних O–Si–O–Si кутів. Різні конформації одержано для моделі дисилікатної кислоти варіюванням двох типів двогранних кутів, а їхня відносна стабільність досліджена з використанням квантовохімічних розрахунків. Вплив цих параметрів на стійкість силікатних структур далі вивчався на більшшх кластерних моделях.

Моделювання фрагментів гелів силікатної кислоти можливе з використанням силосанових кластерів нерегулярної структури. Авторами [40] виконано квантово-хімічне дослідження чотирьох ізомерів складу Si₉O₂₅H₁₄, що моделюють локальну структуру кремнеземного скла. Енергії деформації дво-, три- та чотиричленних кілець оцінені шляхом порівняння величин повної енергії цих ізомерів з відповідними значеннями для структур, які містять лише ненапружені п'яти – та шестичленні кільця. Виявлено, що енергія напруження чотиричленного кільця складає лише 2 кДж/моль. Для більш напружених дво- та тричленних кілець ця величина складає відповідно 179 та 25 кДж/моль.

У роботі [41] за допомогою неемпіричних

квантовохімічних розрахунків досліджено механізми та енергетику конденсації двох мономерів ортосилікатної кислоти в водному середовищі. Обчислені величини енергії активації елементарних стадій конденсації добре узгоджуються з відповідними значеннями, одержаними вимірюванням кінетичних параметрів гелеутворення.

7. Моделювання аморфного кремнезему

Найбільше визнання у дослідженнях поверхні кремнезему отримав квантовохімічний розрахунок кластерних моделей, вибір яких базується головним чином на даних про їхні коливальні спектри, спектри ЯМР та хімічний склад [42]. Успіх моделювання аморфного кремнезему залежить від декількох факторів, обумовлених вибором квантовохімічного методу розрахунку багатоатомних кластерів нанометрового розміру та способу реалізації розрахунків на доступних потужних швидкодіючих комп'ютерах, структурно-чутливого експериментального методу для перевірки достовірності одержаних результатів та адекватного експериментального об'єкта, що забезпечить встановлення зворотного зв'язку між розрахунками і реальним експериментом. Правдоподібні моделі аморфного кремнезему можна побудувати за умови об'єднання достатньої кількості силіцій-кисневих тетраедрів у тривимірну структуру [43]. Так, в роботі [44] викладено результати дослідження будови низки промислових аморфних, високодисперсних кремнеземів (аеросил, силікагель, аерогель) методом непружного розсіяння нейтронів. Обговорено виявлене явище так званого «технологічного поліморфізму» (автори мають на увазі залежність атомної структури одержуваного зразка матеріалу від технологічних умов його синтезу) і результати квантовохімічного моделювання структур та розрахунку коливальних спектрів відповідних модифікацій.

Напівемпіричним методом MINDO/3 виконано розрахунки кластера ((OH)₃–Si–O)₃–Si–O–Si–(O–Si–(OH)₃)₃ [45]. Встановлено, що поблизу верхньої частини валентної зони електронні стани обумовлені не лише незв'язуючими 2p_π (O)-станами, але й атомними орбіталями силіцію, що взаємодіють з 2p-орбіталями кисню. З точки зору одержаних результатів проаналізовано явище транспорту електронів і дірок в SiO₂.

Представлено широке молекулярно-динамічне дослідження поверхні аморфного кремнезему, призначене для встановлення зв'язку між його структурними та хімічними властивостями [46]. Спочатку моделювалась гідроксилізована поверхня β-кристобаліту, а для визначення шляху, що веде до формування двочленного силікатного кільця при дегідроксилуванні, були використані структурні мотиви грані (111).

8. Молекулярні моделі об'єму кристалічних фаз кремнезему

8.1. Острівкові структури. Нанотрубки та фулерени

У роботі [47] наведені результати теоретичного розрахунку властивостей фуллереноподібних кремнеземних молекул. Аналіз цих даних дозволив визначити основні фактори, які відповідають за стійкість молекул кремнезему. До них належать ступінь відхилення кутів O–Si–O від тетраедричного, а для повністю координованої кремнеземної молекули істотно значення має утворення сполученої системи дисилосанових зв'язків.

Структурні параметри одностінних і координаційно-насичених сферичних та трубчастих нанокластерів кремнезему розраховані неемпіричними методами [48]. Побудовані дві групи сферичних кластерів (SiO₂)_n, що є похідними платонових тіл та поліедрів Архімеда з n від 4 до 120. Аналог зрізаного ікосододекаедра, що має симетрію I_h і склад Si₁₂₀O₂₄₀, є найвигіднішим за енергією, наближаючись до зрізаного ікосаедра Si₆₀O₁₂₀ з тією ж симетрією. Кремнеземні нанотрубки – похідні сферичних кластерів - обмежуються кільцями Si₂O₂, тоді як у поперечному перерізі трубки розміщуються одиночні кисневі містки. Періодичні розрахунки, виконані для кремнеземних нанотрубок з відкритими кінцями та альфа-кварцу, разом з порівнянням із фуллеренами та вуглецевими нанотрубками, свідчать, що трубки з діаметром близько 1 нм мають бути хімічно стійкими.

В роботі [49] напівемпіричним методом PM3 розраховано ІЧ- та УФ-спектри порожнистих сфер кремнезему, які порівняно з відповідними експериментальними даними. Для опису порожнистих сфер запропоновано кластерну модель пористого кремнезему, що містила до 36 силіцій-кисневих тетраедрів. Одержаний в теоретичному ІЧ-спектрі пік поглинання, обумовлений коливанням зв'язку O–Si, добре узгоджується з експериментальним. Спостерігається збільшення довжини хвилі максимуму поглинання УФ-спектра із зростанням розміру кластера та кількості врахованих взаємодіючих конфігурацій. Зроблено висновок про можливість використання PM3 розрахунків для аналізу структур та оптичних спектрів складних матеріалів з сферичною морфологією. Методом функціоналу густини показано, що повністю сферичні та подовжені нанопорожнини на основі кремнезему є структурно стабільними [50]. Загалом молекули із сферичними порожнинами є енергетично більш вигідні, порівняно з тими, що мають довгасті порожнини. Із збільшенням розмірів обох типів наноструктур їхня термодинамічна стабільність зростає порівняно з відповідною величиною для острівних наноструктур кремнезему та об'ємного α-кварцу.

Базуючись на результатах розрахунків методом функціоналу густини, запропоновано новий шлях

синтезу стехіометричних ізольованих нанокластерів кремнезему [51], зокрема продемонстрована можливість синтезу шляхом термолізу порожнистих силосанових молекул. Молекулярно-динамічні розрахунки свідчать, що із молекул з малими силосановими порожнинами будуть утворюватися дефектні структури, а з великими – повнокоординовані нанокластери кремнезему, ізоструктурні до їхніх прекурсорів. Загалом термоліз молекул із силосановими порожнинами видається імовірним шляхом утворення метастабільних специфічних ізольованих нанокластерів кремнезему, які неможливо одержати іншими методами.

Методом теорії збурень Меллера-Плессета другого порядку з використанням базисного набору 6-31G(d) проаналізовані шляхи реакції формування та ізомеризації нанокластерів кремнезему Si_mO_n (m = 2, 3, n = 1–5) [52]. Розрахунки передбачають синглетні основні стани для всіх кластерів, за винятком Si₃O₂. Встановлено, що лише у випадках утворення Si₃O₃, Si₃O₄ наявні певні перехідні стани; формування інших кластерів Si_mO_n відбувається безактиваційно.

Енергетичні та структурні параметри моделей нанорозмірного кремнезему досліджено в роботі [53] з використанням нового міжатомного потенціалу. Параметри міжатомних взаємодій Si...O, O...O та Si...Si були відкалібровані за даними для кластерів (SiO₂)_n (де n ≤ 5), розрахованих методом функціоналу густини. Тестування проведено для 25 різних ізомерів (SiO₂)₇. Нові потенціали краще описують енергетичні та структурні параметри нанокластерів, порівняно з напівемпіричними методами. Крім того, завдяки використанню генетичного алгоритму, для кластера (SiO₂)₇ в основному стані знайдено дві нові структури. В роботі [54] з використанням неемпіричних розрахунків досліджено структури кластерів оксиду силіцію середніх розмірів (вони містили 8 – 16 атомів силіцію та 11 – 26 атомів кисню). В результаті цих розрахунків відкрито новий тип кластерів – кільцеподібні структури, побудовані із ланок Si₃O₃.

Методом функціоналу густини з локальною апроксимацією обмінно-кореляційного потенціалу були досліджені геометричні, енергетичні та електронні характеристики нових нанотрубок на основі діоксиду силіцію [55]. Проведена класифікація нанотрубок в залежності від способу згортання SiO₂-листа. Показано, що найбільш енергетично вигідним із розглянутого набору різноманітних за симетрією трубок є нанотрубки з індексами (6, 0). Розраховано густини електронних станів нанотрубок і показано, що всі нанотрубки є діелектриками з великою шириною забороненої зони (понад 5 eV).

У роботі [56] представлено структурні моделі кластерів кремнезему (SiO₂)_n, в основі яких лежать тричленні кільця, структурною одиницею яких є (SiO₂)₃. За даними неемпіричних розрахунків, ці структури є енергетично більш стабільними при n = 16 та n > 25, ніж лінійні ланцюгові структури та молекулярні кільцеподібні структури, що

складаються з двочленних кілець $(\text{SiO}_2)_2$. Такий мезопоруватий матеріал може знайти широке застосування в нанотехнології.

Здатність кремнезему утворювати різноманітні фази можна використовувати для стабілізації їхніх наноструктур. В роботі [57] неемпіричними методами з узагальненим градієнтним наближенням для обмінно-кореляційного потенціалу досліджено стабільність тонкостінних нанотрубок SiO_x ($x = 1, 2$). Знайдено, що пентагональні нанотрубки є енергетично більш стабільними. Серед нанотрубок складу SiO (вони є напівпровідниками) пентагональна нанотрубка має найбільшу обраховану ширину забороненої зони (0,9 eV), котра близька за значенням до такої для об'ємного силіцію (1,12 eV). Нанотрубки SiO_2 , навпаки, є ізолятором, подібним до об'ємного кремнезему, і може застосовуватись як ізолюючий шар в наноприладах.

Виконано широкомасштабні неемпіричні розрахунки для передбачення основних станів кластерів $(\text{SiO}_2)_N$, де $N = 14 - 27$ [58]. При $N < 23$ вони мають стовпчасту структуру і демонструють структурну стабільність (при парних значеннях N вони більш стабільні, ніж при непарних). При $N = 23$ відбувається перехід від стовпчастої структури до дископодібної, яка схожа на структури, одержані для Si_N . Методом функціоналу густини (B3LYP), використовуючи базисний набір 6-31G*, проведено розрахунки просторової будови нанокластерів $(\text{SiO}_2)_{12}$ [59]. Найнижча за енергією структура мала симетрію C_{2v} і містила 8 чотирикоординованих та 4 трикоординованих атоми Si. Виявилось, що різні ізомерні структури мають близькі до експерименту коливальні спектри, що істотно ускладнює їх віднесення. Найбільш стабільний кластер $(\text{SiO}_2)_{24}$ є неповнокоординованим, де 20 атомів Si тетракоординовані, а 4 – трикоординовані. Отже, координація атомів та напруженість зв'язків є двома конкуруючими факторами, що впливають на стабільність кластерів.

8.2. Ланцюгові та кільцеві структури

Неемпіричним методом MO (базисний набір 3-21G) розраховані властивості кілець кремнезему, що містили від двох до шести силіцій-кисневих тетраедрів [60]. Виконано порівняння просторової структури та загальної енергії з результатами попередніх розрахунків неемпіричними, напівемпіричними AM1 та PM3 методами, а також експериментальними даними для аморфного кремнезему. Розрахунки з базисним набором 3-21G демонструють досить добру відповідність експериментальним значенням. Метод PM3 дає аналогічні результати і може вважатися придатним для аналізу більших за розмірами кластерів кремнезему. Пізніше згадані системи було розглянуто з поліпшеним базисним набором (6-31G*) та врахуванням електронної кореляції у рамках методу функціоналу густини [61].

У роботі [62] сповіщається про нову структурну модель молекулярного доту кремнезему, побудовану із спіро-одиниць – двочленних кілець. За

результатами розрахунків методом функціоналу густини, ця структура утворюється паралельними кисневими містками і енергетично та термічно є стабільнішою, але хімічно більш реакційно здатна на кінці, ніж молекулярний ланцюг, запропонований раніше і який складається з двочленних кілець із спільними вершинами. Цей молекулярний ланцюг можна вважати прийнятною структурною моделлю одновимірних тонких (0,4 нм) нанодротів кремнезему. Для з'ясування механізму утворення нанодроту, у роботі [63] досліджено структуру та властивості кластера недоокису силіцію, зокрема, кластерів монооксиду, який відіграє важливу роль в утворенні кристалів оксиду. Для покращення розуміння природи кластерів кремнезему, а також різниці між газоподібною та твердою фазами, розглянуто моделі дво-, три-, чотиричленних та змішаних кілець. Автори дійшли висновку, що реакційно-здатний шар складу SiO_x ($1 < x < 2$) на кінці нанодроту діє як колектор газоподібних кластерів оксиду силіцію, тоді як зовнішній шар складу SiO_2 перешкоджає збільшенню діаметра нанодроту.

Енергії деформації дво- та тричленних кілець, що складаються з тетраедричних груп SiO_4 , розраховані в роботі [64] з використанням моделей, що базуються на неперервних ґратках волокнистого SiO_2 . Ці кільця розглядалися як моделі дуже реакційно здатних дефектних центрів склоподібного SiO_2 та його поверхні. Розрахунки, які базуються на наближенні узагальненого градієнта теорії функціоналу густини, дають значення енергії деформації (обумовленої відхиленням кута Si–O–Si від оптимального значення $\sim 145^\circ$, властивого α -кварцу) для дво- та тричленних кілець 119 та 24 кДж/моль відповідно, що є майже вдвічі менше значень, раніше одержаних в хартрі-фоківському наближенні для малих молекулярних моделей з кінцевими атомами водню. Геометричні параметри розглянутих моделей дуже близькі до відповідних експериментальних величин для аналогічних кристалічних структур.

Неемпіричним методом Хартрі-Фока-Рутана з використанням базисного STO-3G виконано розрахунки енергії утворення та рівноважної просторової структури циклотрисилоксану та циклотетрасилоксану [65]. Теоретично відтворено експериментально одержані значення довжин зв'язку Si–O (0,161–0,163 нм) та величин кута Si–O–Si ($142-149^\circ$) для кілець силікатів та силосанів. Збільшення кількості тетраедрів в кільці призводить до утворення непласких конфігурацій, де мінімум енергії досягається при значенні кута Si–O–Si близько 147° .

8.3. Каркасні та щільно упаковані структури. Кліткові структури та комплекси включення

В роботі [66] методом функціоналу густини розглянуто комплекси порожнин, що утворені вісьмома елемент-кисневими тетраедрами складу $(\text{HAO}_3/2)_8$ (де A = C, Si, Ge) з атомами та іонами Li^+ , Na^+ , K^+ , F^- , Cl^- , Br^- , He , Ne , Ar , які розміщувались ззовні та всередині порожнин (рис. 2). Одержано геометричні, електронні, а також енергетичні

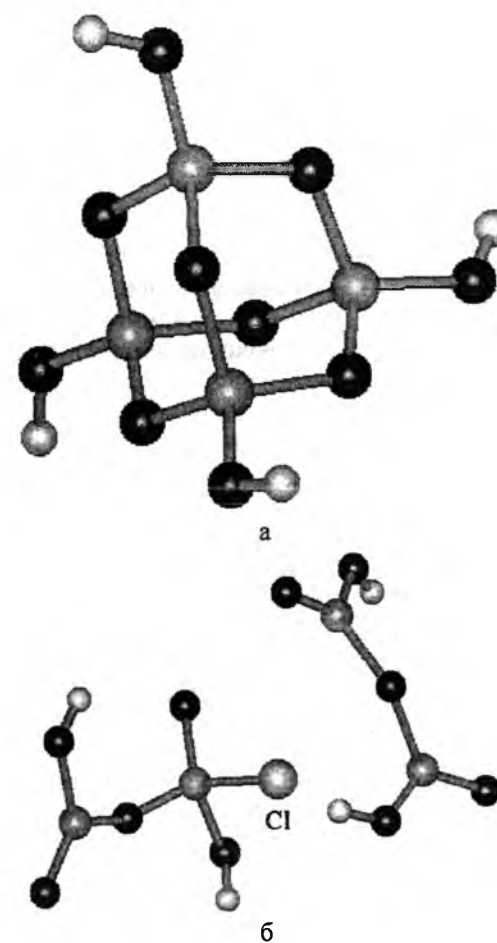


Рис. 2. Рівноважна будова порожнини кремнезему, що містить чотири силіцій-кисневі тетраедри (а) та продукту її руйнування при інтеркальованні хлорид-іоном (б).

характеристики. У випадку включення атомів благородних газів в порожнину вона збільшується в розмірі. Навпаки, внутрішні іони лужних металів, демонструють і відштовхування, і притягання до атомів порожнини. Так, іони калію збільшують порожнину, а літій та натрій – стискають (для Si, Ge); для C всі три іони збільшують її. Інкапсуляція галогенід-іонів також збільшує порожнину.

За нашими даними [67], на відміну від кубічних нанокмірок кремнезему, тетраедричні (рис. 2) руйнуються хлорид-іонами з утворенням зв'язків Si–Cl, а молекули HCl неможливо локалізувати в них.

8.4. Моделювання стишовіту та гексаоксосилікатів

Періодичні розрахунки зонної структури багатьох поліморфів кремнезему, включаючи стишовіт, відомі щонайменше з 1985 року [68]. У роботі [69] виконано неемпіричні розрахунки просторової структури об'ємної фази та стехіометричної поверхні (110) цього поліморфу кремнезему. Теоретичні довжини аксіальних (0,182 нм) та екваторіального (0,179 нм) зв'язків Si–O добре узгоджуються з експериментальними даними для кристалів мінералу (0,181 та 0,176 нм відповідно).

Побудова молекулярних моделей кристалів твердих тіл, атомам яких притаманне гіпервалентне координаційне оточення, є нетривіальною задачею [70]. Наприклад, У роботі [17] граничні умови в молекулярних моделях стишовіту задовольнялись шляхом введення псевдоатомів з нецілим зарядом ядра. Авторами [71] запропоновано будувати моделі стишовіту шляхом асоціації молекул ортосилікатної кислоти.

У ранній роботі [72] молекулярні моделі стишовіту конструювались шляхом додавання заряджених частинок до молекули ортосилікатної кислоти. Попри явний недолік такої моделі, автори все ж спромоглися показати, що підвищення координаційного числа атома силіцію з необхідністю призводить до збільшення ступеня іонності зв'язку Si–O.

9. Моделі поверхні кремнезему

9.1. Гідроксильно-гідратний шар поверхні. Негідроксильні центри адсорбції

На сьогодні загальноприйнятим є уявлення, що гідроксильні групи поверхні кремнезему можуть бути ізолюваними, віцинальними (тобто належати сусіднім атомам силіцію) або гемінальними (дві OH-групи зв'язані з одним атомом силіцію) [10]. Найпростішою моделлю ізолюваної OH-групи є молекула силанолу [73]. Дисиланол [74] може розглядатися як примітивна модель гемінальних гідроксилів поверхні. Молекула ортосилікатної кислоти та олігомерні продукти її конденсації лінійної, розгалуженої та кільцевої будов більш адекватно відображають основні риси структури поверхневого шару кремнезему [42].

У роботі [75] запропоновано глобульну модель поверхні кремнезему складу $\text{Si}_4\text{O}_6(\text{OH})_4$. Її перевагою є наявність лише чотирьох OH-груп, причому зникає необхідність задоволення граничних умов. Існування одночасно трьох OH-груп біля одного атома силіцію досі не доведено, але поверхня кремнезему може виступати в ролі тридендатного ліганда [76].

9.2. Адсорбційні комплекси на поверхні

В огляді [77] дано критичну оцінку досліджень, присвячених квантовохімічному моделюванню адсорбційних комплексів води на поверхні кремнезему. Так, до недоліків ранніх робіт можна віднести неадекватні складності задачі методи розрахунку, моделювання кремнезему виконано без аналізу придатності моделі, а розрахунки проводились без оптимізації геометрії. На сьогодні вважається загальноприйнятим, що силанольні групи можуть взаємодіяти з полярними молекулами за рахунок атомів як кисню, так і водню, які приймають участь у водневих зв'язках. Значно меншою є здатність місткових атомів кисню слугувати активними центрами, але все ж таки вони можуть утворювати водневі зв'язки з атомами водню адсорбованих молекул. Досі дискусійним

залишається питання про утворення координаційних структур за участю поверхневих атомів силіцію, поєднаних з гідроксильними групами. Так, зокрема, в роботі [78] досліджено механізми іонного обміну на поверхні кремнезему за участю силанольних груп та координованих молекул води.

9.3. Дефектні структури

У роботі [79] представлені результати досліджень природи основних типів дефектів поверхні оксидів силіцію та германію. Проаналізовано властивості двокоординованих атомів силіцію та германію, стабілізованих в кварцовому склі. До основних типів дефектів в оксиді силіцію автор відносить – парамагнітні – E'- центри, центри немісткового кисню, пероксидні радикали – та діамагнітні – так звані кисневодефіцитні центри – ідентифіковані як в об'ємі, так і на поверхні кварцового скла.

9.4. Хімічно модифіковані структури

Методами квантової хімії, а також на основі колиально-спектрометричних досліджень на мікроскопічному рівні розглянуто межу поділу, утворену аморфним кремнеземом та силікатними мономерами [80]. Розраховані для кластерної моделі коливальні спектри демонструють досить добру відповідність експериментальним даним. Це дозволяє говорити про придатність квантовохімічних методів для мікроскопічного опису з високою точністю.

Ефективність практичного застосування високодисперсних кремнеземів визначається глибиною розуміння природи хімічних та фізичних процесів, що відбуваються на їхній поверхні. Найбільш істотним засобом цілеспрямованої зміни її властивостей є хімічна модифікація за допомогою хемосорбції різноманітних сполук [81]. Авторами роботи [82] в межах уявлення про розподіл молекулярного електростатичного потенціалу в приповерхневому шарі проаналізовані гідрофобні та гідрофільні властивості частково триметилсилільованого кремнезему. Напівемпіричним методом квантової хімії РМЗ розглянута електронна будова низки кластерів, що моделюють найхарактерніші ділянки поверхні гідроксильованого, повністю триметилсилільованого кремнеземів, а також кремнеземів із змінною кількістю гідроксильних та триметилсилільних (ТМС) груп. Вихідна немодифікована поверхня гідроксильованого кремнезему передавалась кластером $\text{Si}_{24}\text{O}_{56}(\text{OH})_{12}(\text{Si}^*)_{24}$, структура якого відповідає грані β-квартциту. Показано, що початкові стадії силілювання викликають певне збільшення гідрофільності поверхні. Подальше заповнення поверхні триметилсилільними групами спричиняє дедалі зростаючу її гідрофобність. В приповерхневому шарі цілком триметилсилільованого кремнезему є лише невеликі компактні області негативних значень потенціалу, що визначають його слабку протонакцепторну здатність.

Для моделювання поверхні кремнезему, вкритої триметилсилільними групами, автори роботи [83]

використали неемпіричний квантовохімічний метод. Кубічний кластер кремнезему, що складався з восьми силіцій-кисневих тетраедрів, окрім двох ізольованих гідроксильних груп, мав ще дві тетраметилсилільні групи. Виходячи з карти розподілу електростатичного потенціалу, автори зробили висновок, що введення тетраметилсилільних груп значно зменшує величину електростатичного потенціалу. Відмічено також, що полярність O–H зв'язків в Si-OH групі майже в чотири рази більша, ніж зв'язків C–H в $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$. Крім того, заряд Маллікена на OH-групі вдвічі перевищує заряд на метильній групі.

В роботі [84] методом Хартрі-Фока та методом функціоналу густини з використанням розширеного базисного набору виконано моделювання поверхні кремнезему (моделювалась кластером з чотирьох і восьми тетраедрів), що взаємодіє з поліетиленоксидом (моделювався молекулою діетилового етеру). Результати квантовохімічних розрахунків комплексу фрагмента поліетиленоксиду з силанольною групою кластерної моделі кремнезему в газовій фазі та із врахуванням впливу води як розчинника показали, що енергія взаємодії в водному середовищі зменшується, але комплекс залишається досить стійким, забезпечуючи адсорбцію полімера на поверхні високодисперсного кремнезему в газовій фазі і в середовищі розчинника.

Кремнеземи з функціональними Si–H групами використовують для приготування гетерогенних каталізаторів, а також як хроматографічні носії та специфічні адсорбенти. Найбільш простим методом введення силіційгїдридних груп в поверхневий шар діоксиду силіцію є хемосорбція гїдридхлорсиланів. В зв'язку з цим є цікавим з'ясування особливостей і закономірностей хімічної взаємодії гїдридхлорсиланів з поверхнею кремнезему. Так, в роботі [85] за допомогою ІЧ-спектроскопії, а також на підставі результатів квантово-хімічних розрахунків встановлений ряд активності гїдридхлорсиланів загальної формули $\text{Cl}_n\text{Si}(\text{CH}_3)_{3-n}\text{H}$ ($n = 1-3$) в реакції з ізольованими гідроксильними групами поверхні кремнезему. Квантовохімічні дослідження проводились напівемпіричним методом РМЗ, використовуючи кластерне наближення. Поверхня кремнезему моделювалась кластером складу $\text{Si}_{10}\text{O}_{28}\text{H}_{16}$, що має адамантаноподібну структуру, властиву β-квартциту. Встановлено, що реакційна здатність гїдридхлорсиланів щодо вільних OH-груп поверхні кремнезему збільшується в ряду: $\text{ClSi}(\text{CH}_3)_2\text{H} < \text{Cl}_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{H} < \text{Cl}_3\text{SiH}$, що погоджується з індуктивним впливом заміників на реакційний центр молекули гїдридхлорсиланів. Квантовохімічні розрахунки величин термічних ефектів реакцій, що досліджувались, засвідчили, що найбільш енергетично вигідна взаємодія вільних гідроксильних груп поверхні кремнезему з трихлорсиланом, а найменш вигідна – з диметилхлорсиланом.

9.5. Моделювання взаємодія поверхні з агресивними середовищами

Кремнезем – речовина досить стійка до дії агресивних середовищ. За нормальних умов він повільно реагує з концентрованими розчинами сильних основ і розчиняється у водних розчинах фтороводню. Сухий газоподібний фтороводень дуже повільно взаємодіє з кремнеземом, а ця реакція є найважливішою у промисловій технології пошарового травлення, яка використовується для очистки поверхні підкладок напівпровідників.

Експериментально одержані закономірності взаємодії поверхні кремнезему з фтороводнем стали предметом теоретичного моделювання. Реакція фторування поверхні кремнезему досліджувалась в рамках самоузгодженої теорії збурень з хвильовими функціями напівемпіричного методу ПНДП/2 [86]. Авторами показано можливість існування чотирицентрового комплексу, що містить одночасно донорно-акцепторний зв'язок силіцій-фтор та водневий зв'язок $\text{H-F}\cdots(\text{H})\text{O-Si}$.

У [87] виконані неемпіричні розрахунки механізму травлення SiO_2 молекулами HF. Вважалось, що вона відбувається в чотири стадії - від приєднання молекули HF з одночасною дисоціацією зв'язку Si–O до відокремлення молекули SiF_4 . Із аналізу бар'єрів активації послідовних стадій травлення можна зробити висновок, що реакція є термодинамічно вигідною, однак наявність надлишку молекул HF знижує її швидкість. Так, досягнення перехідного стану, що зумовлений руйнуванням зв'язків Si–O і утворенням нових зв'язків Si–F та O–H, потребує енергії 122 кДж/моль. Кожний наступний крок реакції травлення відбувається з подоланням дещо менших потенціальних бар'єрів. Виникнення другого Si–F зв'язку вимагає 106 третього – 97, а четвертого – 58 кДж/моль.

Неемпіричним методом Хартрі-Фока-Рутана з використанням розширеного базисного набору 6-311++G** розраховані рівноважні просторові структури комплексів фтороводню на поверхні кремнезему та енергії їх утворення [88]. Досліджено взаємодію молекул ортосилікатної та фтороводневої кислот в присутності трьох молекул води. Розраховані енергетичні ефекти реакції руйнування молекул дисилікатної кислоти при взаємодії з молекулами фтороводню. Виконано порівняльний аналіз просторової будови та енергетики утворення іонізованих та неіонізованих молекулярних асоціатів, що містять молекули HF та H_2O , у газовій фазі, у складі адсорбційних комплексів на поверхні кремнезему та у водному середовищі, яке моделювалось у супермолекулярному наближенні та в межах континуальної моделі. Результати свідчать, що процес травлення відбувається щонайменше у чотири етапи з послідовною атакою силікатних зв'язків молекулами HF та утворенням тетрафториду силіцію як кінцевого продукту. Результати розрахунків вказують на можливість утворення аналогічних асоціатів на поверхні кремнезему. Адсорбція гідратованих комплексів HF поверхнею кремнезему здійснюється за рахунок силанольних груп та силікатних містків. Силанольні групи можуть утворювати водневі зв'язки з фторид-іоном

та молекулами води, що входять до складу таких адсорбційних комплексів.

Відомо [89], що концентрована сірчана кислота (олеум) прищеплюється до поверхні високодисперсного кремнезему з утворенням зв'язків Si–O–S. З метою з'ясування умов існування відносно стабільних поверхневих структур із сульфогрупами, неемпіричним методом Хартрі-Фока-Рутана (базисний набір 6-31G**) розраховані рівноважна просторова будова й енергії утворення комплексів сірчаної кислоти на поверхні кремнезему [90]. Досліджено взаємодію молекул ортосилікатної і сірчаної кислот у присутності трьох молекул води. Обчислено енергетичні ефекти реакції руйнування молекул дисульфатної кислоти при взаємодії з молекулою ортосилікатної кислоти, а також реакції розщеплення силікатного зв'язку молекули дисилікатної кислоти при взаємодії з молекулою дисульфатної кислоти. Результати теоретичного моделювання взаємодії сірчаної кислоти з поверхнею кремнезему показують, що прищеплення сульфогруп до силанольних груп поверхні по конденсаційному механізму можлива тільки при використанні дисульфатної кислоти (олеуму) із частковим руйнуванням силікатних зв'язків.

На відміну від фтороводневої кислоти, HCl не розчиняє кремнезем, хоча дисоціація хлороводневої кислоти в водному середовищі може зазнавати певного впливу поверхні. У роботі [91] було виконано теоретичне дослідження будови та енергетики утворення адсорбційних комплексів хлороводню на поверхні кремнезему у газовій фазі та у присутності води як розчинника, вплив якої розглядалась в рамках супермолекулярного підходу та самоузгодженого реакційного поля (СУРП). Авторами показано, що на поверхні кремнезему, що межує з водним розчином, молекули хлороводню існують у дисоційованому стані, причому силанольні групи поверхні сприяють такій дисоціації. Хлорид-іон та іон гідроксонію утворюють водневі зв'язки з поверхневими силанольними групами кремнезему. В рамках моделі СУРП вплив розчинника проявляється в зниженні повної енергії, а також в незначному збільшенні міжатомних відстаней порівняно з супермолекулярним наближенням.

Зміна стану води в приповерхневому шарі кремнезему впливає на кількісні характеристики дисоціації солей. Механізм гідролітичної дисоціації молекули хлориду натрію та адсорбції гідратованих іонних пар частинками кремнезему досліджувався неемпіричним методом Хартрі-Фока-Рутана (базисний набір 6-31G**) [92]. Частинки кремнезему розглядалися в кластерному наближенні, а вільні валентності атомів кисню силіцій-кисневих тетраедрів насичувалися атомами водню. Електростатична взаємодія центральної частини кластера та полярного розчинника за його межами враховувалась за допомогою моделі СУРП. У водному розчині гідратовані молекули хлориду натрію існують у вигляді стійких асоціативних комплексів, що не руйнуються навіть при збільшенні кількості молекул води до вісімнадцяти. Адсорбція

хлориду натрію поверхню кремнезему із газової фази та з розчину здійснюється через взаємодію іона натрію з атомом кисню силанольної групи, іон хлору при цьому взаємодіє з атомом водню силанольної групи. Частинки кремнезему мають мембранні властивості, що проявляються у наявності потенціального бар'єру, що розділяє локальні мінімуми, які відповідають структурам з малою та великою відстанню між гідратованими проти-іонами, розмішеними по різні боки від кільцевої структури кремнезему. Ентальпія адсорбції поверхню кремнезему гідратованого десятима молекулами води асоціативного комплексу хлориду натрію більша за ентальпії адсорбції комплексу з 18 молекулами води, що може свідчити про витіснення іонів натрію і хлору з координаційної сфери атома силіцію.

Висновки

Викладений матеріал свідчить, що кремнезем у різноманітних кристалічних модифікаціях та аморфних формах залишається об'єктом уваги дослідників, які використовують методи теоретичного моделювання. Вдосконалення методів розрахунку, моделей поверхні та об'єму цієї речовини дає можливість одержати нову інформацію про сутність різноманітних хімічних процесів за участю об'єму та поверхні кремнезему та механізми адсорбції на атомному рівні.

- [1] E. Wiberg, A.F. Holleman. *Inorganic Chemistry*. Elsevier Science & Technology Books, 1884 pp. (2001).
- [2] Ф. Либау. *Структурная химия силикатов*. Пер. с англ., Мир, М. 412 с. (1988).
- [3] А.А. Чуйко, Ю.И. Горлов, В.В. Лобанов. *Строение и химия поверхности кремнезема* / Под ред. П.П. Горбика. Наук. думка, Киев. 354 с. (2007).
- [4] Г.В. Лисичкин. *Химия привитых поверхностных соединений*. Физматлит, М. 592 с. (2003).
- [5] В.М. Гулько. Влияние природы и состояния поверхности высокодисперсных оксидов кремния, алюминия и титана на их сорбционные свойства // *Теорет. и эксперим. химия*, 36 (1), С. 1-29 (2000).
- [6] G.E. Jr. Brown, V.E. Henrich, W.H. Casey et al. Metal Oxide Surfaces and Their Interaction With Aqueous Solutions and Microbial Organisms // *Chem. Rev.*, 99(1), pp. 77-174 (1999).
- [7] Р. Айлер. *Химия кремнезема*. В 2 ч: Пер. с англ., Мир, М. 1127 с. (1982).
- [8] А.В. Киселев, В.И. Лыгин. *Инфракрасные спектры поверхностных соединений и адсорбированных веществ*. Наука, М. 450 с. (1972).
- [9] В.В. Лобанов, Ю.И. Горлов, А.А. Чуйко. Структура поверхностного слоя кремнезема, строение и свойства активных центров // *Химия поверхности кремнезема* / Под ред. акад. НАН Украины А.А. Чуйко. Ч. 1. УкрИНТЭИ, Киев. С. 148-186 (2001).
- [10] А.А. Чуйко, Ю.И. Горлов. *Химия поверхности кремнезема: строение поверхности, активные центры, механизмы сорбции*. Наукова думка, Киев. 248 с. (1992).
- [11] Э.Е. Липпмаа, А.В. Самосон, В.В. Брей, Ю.И. Горлов. Исследование структуры высокодисперсного кремнезема методами я.м.р. ^{29}Si и ^1H высокого разрешения в твердой фазе // *Докл. АН СССР*, 259(2), С.403-408 (1981).
- [12] Н.А. Шабанова, П.Д. Саркисов. *Основы золь-гель технологии нанодисперсного кремнезема*. Академкнига, М. 206 с. (2004).
- [13] К. Оккерсе. Пористый кремнезем. *Строение и свойства адсорбентов и катализаторов*. Под ред. Б.Г. Линсена. Мир, М. С. 233-284 (1973).
- [14] K. Goto. Effect of pH on polymerization of silica acids // *J. Phys. Chem.*, 60(7), pp. 1007-1008 (1956).
- [15] G. Okamoto, T. Ocura, K. Goto. Properties of silica in water // *Geochim. et Cosmochim. Acta.*, 12(1), pp. 123-132 (1957).
- [16] K. Shimada, T. Tarutani. The kinetics of the polymerization of silica acid // *Bull. Chem. Soc. Japan.*, 53 (12), pp. 3488-3491 (1980).
- [17] J. Sauer. Molecular Models in ab Initio Studies of Solids and Surfaces: From Ionic Crystals and Semiconductors to Catalysts // *Chem. Rev.*, 89(1), pp. 199-255 (1989).
- [18] [18] В.В. Лобанов, Ю.И. Горлов., А.А. Чуйко и др.. *Роль электростатических взаимодействий в адсорбции на поверхности твердых оксидов*. ВЕК+, Киев. 240 с. (1999).
- [19] Р.А. Эварестов. *Квантовохимические методы в теории твердого тела*. Изд. Лен. ГУ, Л. 279 с. (1982).
- [20] Х. Дункен, В. Лыгин. *Квантовая химия адсорбции на поверхности твердых тел*. Мир, М. 288 с. (1980).
- [21] В.А. Губанов, Э.В. Курмаев, А. Л. Ивановский. *Квантовая химия твердого тела*. Наука, М. 304 с. (1984).
- [22] Г.М. Жидомиров, И.Д. Михайкин. Кластерное приближение в квантово-химических исследованиях хемосорбции и поверхностных структур. *Итоги науки и техники. Сер.: Строение молекул и химическая связь*. ВИНТИ, М. Т. 9. С. 3-161. (1984).
- [23] J. Sauer, P. Ugliengo, E. Garrone, and V.R. Saunders. Theoretical Study of van der Waals Complexes at Surface Sites in Comparison with the Experiment // *Chem. Rev.*, 94(7), pp. 2095-2160 (1994).
- [24] B. Civalleri, S. Casassa, E. Garrone, C. Pisani, and P. Ugliengo. Quantum Mechanical ab Initio Characterization of a Simple Periodic Model of the Silica Surface // *J. Phys. Chem. B.*, 103 (12), pp. 2165-2171 (1999).
- [25] J. Badro, D.M. Teter, R.T. Downs, Ph. Gillet, R.J. Hemley, J.-L. Barrat. Theoretical study of a five-coordinated silica polymorph // *Physical Review B.*, 56(10), pp. 5797-5806 (1997).
- [26] G.V. Gibbs. Molecules as models for bonding in silicates // *American Mineralogist*, 67(5-6), pp. 421-450 (1982).
- [27] В.И. Лыгин. Молекулярные модели поверхностных структур кремнеземов // *Журн. физ. химии*, 71(10), С.1735-1742 (1997).
- [28] R. Dovesi, C. Pisani, C. Roetti, B. Silvi. The electronic structure of α -quartz: A periodic Hartree-Fock calculation // *J. Chem. Phys.*, 86(12), pp. 6967-6971 (1987).
- [29] J.D. Kubicki, D. Sykes. Molecular orbital calculations on $\text{H}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ with a variable Si-O-Si angle: Implications for the high-pressure vibrational spectra of silicate glasses // *Amer. Mineralogist*, 78(3-4), pp. 253-259 (1993).
- [30] R.Q. Zhang, T.S. Chu, and S.T. Lee. Computation of large systems with an economic basis set: Ab initio calculations of silicon oxide clusters // *J. Chem. Phys.*, 114(13), pp. 5531-5536 (2001).
- [31] T. Kudo, M.S. Gordon. Theoretical Studies of the Mechanism for the Synthesis of Silsesquioxanes. 1. Hydrolysis and Initial Condensation // *J. Am. Chem. Soc.*, 120(44), pp. 11432-11438 (1998).
- [32] T. Kudo, M.S. Gordon. Theoretical Studies of the Mechanism for the Synthesis of Silsesquioxanes. 2. Cyclosiloxanes (D_3 and D_4) // *J. Phys. Chem. A.*, 104(17), pp. 4058-4063 (2000).
- [33] T. Kudo, M.S. Gordon. Exploring the Mechanism for the Synthesis of Silsesquioxanes. 3. The Effect of Substituents and Water // *J. Phys. Chem. A.*, 106(46), pp. 11347-11353 (2002).
- [34] T. Kudo, M.S. Gordon. Exploring the Mechanism for the Synthesis of Silsesquioxanes. 4. The Synthesis of T_8 // *J. Phys. Chem. A.*, 109(24), pp. 5424-5429 (2005).
- [35] I.S. Ignatyev, F. Partal, J.J. Lopez Gonzalez. Condensation reactions in silanol-water clusters // *Chem. Phys. Lett.*, 368(5-6), pp. 616-624 (2003).
- [36] А.А. Кравченко, А.Г. Гребенюк, В.В. Лобанов. Квантово-хімічне моделювання будови та механічних властивостей гелів силікатної кислоти. // *Магістеріум / НАУКМА*, Вип. 24, Хімічні науки, С. 54-58 (2006).
- [37] А.А. Кравченко, А.Г. Гребенюк, В.В. Лобанов. Теоретичне моделювання елементарних стадій процесу гелеутворення силікатної кислоти // *Фізико-хімія конденсованих систем і міжфазних границь (до 100-річчя кафедри фізичної хімії): Збірник наук. праць*, ВЦП „Київський університет”, Київ. Вип. 2, С.87-91 (2005).
- [38] J.K. West, B.F. Zhu, Y.C. Cheng, L.L. Hench. Quantum Chemistry Of Sol-Gel Silica Clusters // *J. Non-Cryst. Solids*, 121(1-3), pp. 51-55 (1990).
- [39] S. Krishnamurty, S. Pal, A. Goursot, R. Vetrivel. Quantum chemical calculations on the stability of different conformations of silicate building block structures in relevance to zeolite synthesis // *Microporous and Mesoporous Materials*, 48(1), pp. 383-390 (2001).
- [40] T. Uchino, Y. Kitagawa, and T. Yoko. Structure, energies, and vibrational properties of silica rings in SiO_2 glass // *Physical Review B.*, 61(1), pp. 234-240 (2000).
- [41] J.C.G. Pereira, C.R.A. Catlow, G.D. Price. Silica condensation reaction: an ab initio study // *Chem. Commun.*, (13), pp. 1387-1388. (1998).
- [42] В.И. Лыгин. Модели «жесткой» и «мягкой» поверхности. Конструирование микроструктуры поверхности кремнеземов // *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева)*, XLVI(3), С. 12-18 (2002).
- [43] V. Khavryuchenko, E. Sheka. Computer modeling of amorphous silica structures // *React. Kinet. Catal. Lett.*, 50(1-2), pp. 389-414 (1993).
- [44] Е.Ф. Шека, В.Д. Хаврюченко, И.В. Маркичев. Технологический полиморфизм дисперсных аморфных кремнеземов: неупругое рассеяние нейтронов и компьютерное моделирование // *Успехи химии*, 65(5), С. 419-445 (1995).
- [45] В.А. Гриценко, Р.М. Иванов, Ю.Н. Мороков. Электронная структура аморфного SiO_2 : эксперимент и численное моделирование // *Журн. эксп. и теор. физики*, 108(6), С. 2216-2231 (1995).
- [46] D. Ceresoli, M. Bernasconi, S. Iarlori, M. Parrinello, E. Tosatti. Two-Membered Silicon Rings on the Dehydroxylated Surface of Silica // *Physical Review Letters*, 84(17), pp. 3887-3890 (2000).
- [47] О.В. Полищук, В.В. Лобанов. Строение и свойства сфероподобных кремнеземных молекул (SiO_2)₆₀ и (SiO_2)₆₀(H_2O)₃₀. *Физико-химия наноматериалов и супрамолекулярных структур*. Том 2, Наук. думка, Киев, С. 88-94 (2007).
- [48] M. Linnolahti, N.M. Kinnunen, T.A. Pakkanen. Structural Preferences of Single-Walled Silica Nanostructures: Nanospheres and Chemically Stable Nanotubes // *Chem. Eur. J.*, 12(1), pp. 218-224 (2005).
- [49] Yuan Le, Min Pu, Jian-Feng Chen. Theoretical and experimental studies on molecular spectra of the silica hollow spheres // *Materials Research Bulletin*, 41(9), pp. 1714-1719 (2006).
- [50] S.T. Bromley. Thermodynamic Stability of Discrete Fully Coordinated SiO_2 Spherical and Elongated Nanocages // *Nano Lett.*, 4(8), pp. 1427-1432 (2004).

- [51] M.A. Zwijnenburg, S.T. Bromley, E. Flikkema, T. Maschmeyer. Prospects for a synthetic route towards well-defined stoichiometric silica nanoclusters: from siloxane to silica // *Chemical Physics Letters*, **385**(5-6), pp. 389-393 (2004).
- [52] P. V. Avramov, I. Adamovic, K.-M. Ho, C. Z. Wang, W.C. Lu, M.S. Gordon. Potential Energy Surfaces of Si_mO_n Cluster Formation and Isomerization // *J. Phys. Chem. A.*, **109**(28), pp. 6294-6302 (2005).
- [53] E. Flikkema, S.T. Bromley. A new interatomic potential for nanoscale silica // *Chemical Physics Letters*, **378**(5), pp. 622-629 (2003).
- [54] W.C. Lu, C.Z. Wang, K.M. Ho. Medium-sized silicon oxide clusters by Si_3O_3 -ring assembly // *Chemical Physics Letters*, **378**(3-4), pp. 225-231 (2003).
- [55] Л.А. Чернозатонский, П.Б. Сорокин, А.С. Федоров. Энергетические и электронные свойства неуглеродных нанотрубок на основе диоксида кремния // *Физика твердого тела*, **48**(10), С. 1903-1908 (2006).
- [56] M.W. Zhao, R.Q. Zhang, S.T. Lee. Stable and extendable cage containing nanosize silica clusters based on three-membered rings // *Phys. Rev. B.*, **69**(15), pp. 153403.1-153403.4 (2004).
- [57] A.K. Singh, V. Kumar, Y. Kawazoe. Structure of the thinnest most stable semiconducting and insulating nanotubes of SiO_x ($x=1,2$) // *Phys. Rev. B.*, **72**(15), pp. 155422.1-155422.5 (2005).
- [58] S.T. Bromley, E. Flikkema. Columnar-to-Disk Structural Transition in Nanoscale $(\text{SiO}_2)_N$ Clusters // *Phys. Rev. Lett.*, **95**(18), pp. 185505.1-185505.4 (2005).
- [59] Q. Sun, Q. Wang, P. Jena. Comment on "Fully Coordinated Silica Nanoclusters: $(\text{SiO}_2)_N$ Molecular Rings" // *Phys. Rev. Lett.*, **92**(3), pp. 039601 (2004).
- [60] J.M. Nedelec, L.L. Hench. Ab initio molecular orbital calculations on silica rings // *J. Non-Cryst. Solid.*, **255**(2-3), pp. 163-170 (1999).
- [61] J.M. Nedelec, L.L. Hench. Effect of basis set and of electronic correlation on ab initio calculations on silica rings // *J. Non-Cryst. Solid.*, **277**(2-3), pp. 106-113 (2000).
- [62] D.J. Zhang, R.Q. Zhang. A structural model of one-dimensional thin silica nanowires // *Chem. Phys. Lett.*, **394**(4-6), pp. 437-440 (2004).
- [63] R.Q. Zhang, W.J. Fan. Structures and Properties of Silicon Oxide Clusters by Theoretical Investigations // *J. Cluster Science*, **17**(4), pp. 541-563 (2006).
- [64] D.R. Hamann. Energies of strained silica rings // *Physical Review B.*, **55**(22), pp. 14784-14793 (1997).
- [65] B.C. Chakoumak, R.J. Hill, G.V. Gibbs. A molecular orbital study of rings in silicates and siloxanes // *American Mineralogist*, **66**(11-12), pp. 1237-1249 (1981).
- [66] S.S. Park, Ch. Xiao, F. Hagelberg, D. Hossain, Ch.U. Pittman Jr., S. Saebo. Endohedral and Exohedral Complexes of Polyhedral Double Four-Membered-Ring Units with Atomic and Ionic Impurities // *J. Phys. Chem. A.*, **108**(51), pp. 11260-11272 (2004).
- [67] A.A. Kravchenko, A.G. Grebenyuk, V.V. Lobanov. A density functional theory study on localization sites for hydrogen chloride molecules on silica surface // NATO Advanced Research Workshop 'Pure and Applied Surface Chemistry and Nanomaterials for Human Life and Environmental Protection'. Intern. Conf. 'Nanomaterials in Chemistry, Biology and Medicine' (Sept. 14-17, 2005, Kyiv, Ukraine): Book of Abstr. – P.103.
- [68] Y.P. Li, W.Y. Ching. Band structures of all polycrystalline forms of silicon dioxide // *Phys. Rev. B.*, **31**(4), pp. 2172-2179 (1985).
- [69] T.M. Muscenti, G.V. Gibbs, D.F. Cox. A simple chemical view of relaxations at stoichiometric (110) surfaces of rutile-structure type oxides: A first-principles study of stishovite, SiO_2 // *Surface Science*, **594**(1-3), pp. 70-82 (2005).
- [70] А.Г. Гребенюк. Молекулярні моделі гіпервалентних неорганічних сполук // *Наукові Записки НАУКМА*, Том 18, Хімічні науки, С. 25-34 (2000).
- [71] A.G. Grebenyuk, V.A. Zayets, Yu.I. Gorlov. Molecular models for surfaces of solids with hypervalent coordination environment // *React. Kinet. Catal. Lett.*, **50**(2), pp. 263-268 (1993).
- [72] R.J. Hill, M.D. Newton, G.V. Gibbs. A crystal chemical study of stishovite // *Journal of Solid State Chemistry.* **47**(2), pp. 185-200 (1983).
- [73] P. Ugliengo, V. Saunders, E. Gamone. Silanol as a Model for the Free Hydroxyl of Amorphous Silica: Ab Initio Calculations of the Interaction with Water // *J. Phys. Chem.*, **94**(6), pp. 2260-2261 (1990).
- [74] A.M. Ferrari, P. Ugliengo, E. Garrone. Geminal Silica Hydroxyls as Adsorbing Sites: An ab Initio Study // *J. Phys. Chem.*, **97**(11), pp. 2671-2676 (1993).
- [75] A.G. Pelmenshchikov, G.M. Zhidomirov. Quantum-chemical studies of acidic centers in aluminophosphates // *React. Kinet. Catal. Lett.*, **23**(3-4), pp. 295-299 (1983).
- [76] J.-M. Garrot, Ch. Lepetit, M. Che. Modeling of the Tridentate Amorphous Silica Ligand // *J. Phys. Chem. A.*, **105**(41), pp. 9445-9453 (2001).
- [77] Ю. Горлов. Электронное строение, энергетика образования и свойства адсорбционных комплексов полярных молекул на поверхности кремнезема // *Журн. физ. химии*, **59**(5), С. 1218-1224 (1985).
- [78] А.Г. Гребенюк, Ю.И. Горлов, А.А. Чуйко. Механизмы ионного обмена на поверхности кремнезема: квантовохимическое рассмотрение // *Химия, Физика и Технология Поверхности*, Вып. 2, С. 20 – 27 (1997).
- [79] В.А. Радшиг. Реакционноспособные интермедиаты на поверхности твердых тел (SiO_2 , GeO_2). Состояние и перспективы развития направления // *Химическая физика*, **14**(8), С. 125-154 (1995).
- [80] E.F. Sheka. Intermolecular interaction and vibrational spectra at fumed silica particles/silicone polymer interface // *Journal of Nanoparticle Research*, **5**(5-6), pp. 419-437 (2003).
- [81] В.А. Тертых, Л.А. Белякова. *Химические реакции с участием поверхности кремнезема*. Наук. думка, Киев. 264 с. (1991).
- [82] І.Ф. Миронюк, В.В. Лобанов, В.М.Огенко. Гідрофобно-гідрофільні властивості частково триметилсилільованої поверхні кремнезему // *Фізика і Хімія Твердого Тіла*, **1**(2), С. 177-184 (2000).
- [83] V.M. Gun'ko, O.E. Voronina, E.F. Voronin, V.I. Zarko, E.M. Pakhlov, R. Leboda, J. Skubiszewska-Zieba, W. Janusz, S. Chibowski. Nanosilica partially modified by hexamethyldisilazane in air // *Polish Journal of Chemistry*, **79**(11), pp. 1787-1804 (2005).
- [84] E.F. Voronin, V.M. Gun'ko, N.V. Guzenko, E.M. Pakhlov, L.V. Nosach, R. Leboda, J. Skubiszewska-Zieba, M.L. Malysheva, M.V. Borysenko, A.A. Chuiko. Interaction of poly(ethylene oxide) with fumed silica // *Journal of Colloid and Interface Science*, **279**(2), pp. 326-340 (2004).
- [85] Л.А.Белякова, А.М.Варварин, А.Г.Гребенюк, В.В.Лобанов. Особенности взаимодействия гидридхлорсиланов с поверхностью кремнезема // *Журн. физ. химии*, **78**(11), С. 2060-2063 (2004).
- [86] В.М. Гуцько, Е.Ф. Воронин, А.А. Чуйко. Строение и роль сорбционных комплексов HF в реакции фторирования поверхности кремнезема // *Журн. структурн. химии*, **61**(3), С. 552-560 (1991).
- [87] T. Hoshino, Y. Nishioka. Etching process of SiO_2 by HF molecules // *J. Chem. Phys.*, **111**(5), pp. 2109-2114 (1999).
- [88] А.А. Кравченко, А.Г. Гребенюк, В.В. Лобанов. Теоретичне дослідження взаємодії поверхні кремнезему з водними розчинами фтороводню // *Хімія, фізика і технологія поверхності: Межвед. сб. научных тр.*, Наукова думка, К. Выпуск 14, С. 16-21 (2008).
- [89] А.М. Варварин, Л.А. Белякова. Исследования взаимодействия кремнезема с серной кислотой // *Журн. прикл. химии*, **71**(4), С. 591-595 (1998).
- [90] А.А. Кравченко, А.Г. Гребенюк, В.В. Лобанов. Квантовохимическое моделирование взаимодействия поверхности кремнезема с серной кислотой // *Химия, физика и технология поверхности: Межвед. сб. научных тр.*, Наукова думка, К. Выпуск 13, С. 13-17 (2007).
- [91] А.А. Кравченко, А.Г. Гребенюк, В.В. Лобанов. Квантово-хімічне моделювання гідратованих комплексів хлороводню на поверхні кремнезему // *Наук. вісник ВДУ ім. Л.Українки*, (2), С.10-13 (2005).
- [92] А.А. Кравченко, А.Г. Гребенюк, В.В. Лобанов. Квантово-хімічне моделювання взаємодії наночастинок кремнезему з водним розчином хлориду натрію // *Укр. хім. журнал*, **71**(8), С.82-86 (2005).

A.G. Grebenyuk, A.A. Kravchenko, V.V. Lobanov

Simulation of Silica Surface Structure by Quantum Chemical Methods (Review)

A.A. Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine,
General Naumov Str. 17, 03164, Kyiv, Ukraine
tel. (044)422-96-35, kravchenko@zeos.net

A review is given of recent works on simulation of silica structure. Various ways are considered of designing both silica surface and bulk by means of ab initio and semiempirical quantum chemical methods as well as within molecular dynamics.

Key words: silica, crystal structure, surface, quantum chemistry, cluster.

УДК 546.46:546.27:551.464 621.315.592

ISSN 1729-4428

І.Ф. Миронюк, В.О. Коцюбинський, В.Л. Челядин, І.Ю. Костів, У.Я. Джура

Одержання наночастинок MgO шляхом термічної деструкції $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 4H_2O$

Прикарпатський національний університет ім. Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76025, e-mail: myrif@rambler.ru

Термічна деструкція $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 4H_2O$, яка супроводжується дегідратацією та дегідроксилуванням матеріалу і наступною його декарбонізацією при нагріванні до температури 560 °С приводить до конверсії гідромагнетиту в оксид магнію.

З'ясовано, що малі частинки MgO із розміром 2-5 нм, які утворюються в температурному інтервалі 370-540 °С за неповної декарбонізації прекурсора, активно адсорбують молекули води із повітряної атмосфери, гідроксилуються і частково трансформуються в $Mg(OH)_2$.

Екзотермічний ефект, що реєструється на диференціально-термічній залежності при температурі 502 °С, обумовлений коалесценцією та кристалізацією малих частинок MgO.

Частинки оксиду магнію одержані в результаті повної декарбонізації прекурсора при нагріванні його до температури 530-560 °С, мають кубічну форму. Їх розміри складають 20-35 нм.

Термопарова обробка в автоклаві частинок оксиду магнію супроводжується їх перетворенням в $Mg(OH)_2$.

Сорбція частинками гідроксиду магнію із атмосферного повітря CO_2 або із водного дисперсійного середовища H_2CO_3 сприяє формуванню на поверхні частинок плівкового покриття, яке за хімічним складом тотожне $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 4H_2O$.

Виявлено, що малі частинки $Mg(OH)_2$, одержані шляхом неповної декарбонізації гідромагнетиту та наступної автоклавної гідратації утвореного оксиду магнію, активно хемосорбують із водного середовища H_2CO_3 і відновлюють кристалічну структуру $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 4H_2O$.

Виявлене явище, пов'язане із реконструюванням кристалічної структури гідромагнетиту в результаті сорбції малими частинками гідроксиду магнію карбонатної кислоти, можна використовувати для очистки повітря від вуглекислого газу.

Ключові слова: гідромагнетит, оксид магнію, гідроксид магнію, дериватографічний аналіз, термічна деструкція, рентгеноструктурний аналіз, ІЧ спектроскопія.

Стаття поступила до редакції 05.06.2009; прийнята до друку 15.09.2009.

Вступ

Пошук ефективних способів одержання неорганічних порошкових оксидних матеріалів із частинками нанометричного масштабу та дослідження їх нових функціональних можливостей є пріоритетним напрямком науки у найближче десятиріччя [1].

Оксид магнію (периклаз) широко використовується для виготовлення жаростійкої кераміки, спеціальних сортів цементу [2,3]. Основна перевага периклазової кераміки пов'язана з її корозійною стійкістю при контакті з розплавленими металами. У тиглях із MgO успішно плавлять Fe, Zn, Al, Sn, Cu, а також рідкоземельні метали, при цьому після плавки ступінь чистоти металів не змінюється.

Значне дифузне відбивання периклазу

електромагнітних променів обумовлює його використання для виготовлення квантових твердотільних лазерів [4].

Дисперсний оксид магнію знаходить застосування в якості каталізатора при синтезі органічних речовин [5].

Нові властивості малих частинок MgO можуть бути пов'язані в першу чергу із розмірним ефектом, який обумовлює структурні зміни в матеріалі. Це в свою чергу сприяє утворенню активних центрів на поверхні частинок щодо сорбції молекул води, гідроксильних, карбоксильних та карбонатних груп.

Відомі методи одержання оксиду магнію базуються на окисленні металічного магнію, дегідратації $Mg(OH)_2$ та термічній деструкції гідрокарбонатів магнію [6-8].

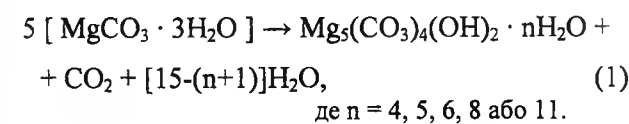
Останній метод є найбільш перспективним щодо

вдосконалення та одержання нанодисперсного продукту.

Розробка нових технологій одержання дисперсного оксиду магнію з частинками нанометричного масштабу та поглиблене вивчення фізико-хімічних властивостей малих частинок повинні розширити використання MgO в інших галузях науки та промисловості.

У системі MgO - CO_2 - H_2O ряд магнійгідрокарбонатних фаз можуть бути використані в якості прекурсора для одержання нанодисперсного MgO.

За даними [9] у результаті гідротермальної деструкції несквігоніту $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ утворюються магнійгідрокарбонатні фази, які відрізняються за вмістом структурної води



Серед зазначених фаз найбільше вивчена кристалічна будова гідромагнетиту $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 4H_2O$. Гідротермальна конверсія $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ у гідромагнетит при температурі 200 °С і тиску 35 кг·см⁻² завершується вже на 10 хвилині [10].

У процесі конверсії матеріалу парціальний тиск пари води в автоклаві складав 17,4 кг·см⁻², а CO_2 – 17,6 кг·см⁻².

Синтетичний гідромагнетит може бути отриманий також методом селективного осадження, змішуючи в еквімолярному співвідношенні $Mg(NO_3)_2$, і 100% HCO_3^- при температурі 45 °С [11].

Хоча автори [11] досліджували термічну деструкцію гідромагнетиту, однак вони не ставили за мету вивчення кристалічної будови та морфології одержаних дисперсних матеріалів.

Тому в нашій роботі ставилось завдання дослідити структурну конверсію гідромагнетиту в MgO при його нагріванні і з'ясувати взаємозв'язок між кристалічною будовою, морфологією частинок проміжних фаз та кінцевого продукту і ступеня дегідратації та декарбонізації прекурсора.

І. Методи діагностики дослідних матеріалів

Для визначення структурних характеристик дослідних зразків рентгенографування матеріалів проводили з допомогою дифрактометра ДРОН-4-0,7 у $CuK\alpha$ випромінюванні та з використанням Ni-фільтру в геометрії відбивання. Фокусування рентгенівських променів здійснювалось за схемою Брега-Брентано.

Розрахунок розмірів областей когерентного розсіювання в досліджуваних матеріалах проводили за методом Рітвелда [12] із застосуванням програмного пакету WinPLOTR/ FullProf [13].

Слід відзначити, що уширення дифракційної лінії

рентгенограми, внаслідок впливу дисперсності досліджуваного зразка, представлялося лінійною комбінацією сферичних гармонік. Кутова залежність повної ширини лінії на її піввисоті розраховувалася за лоренцівською складовою дифракційного профілю

$$H_L = 0.360 \cdot S_z \cdot \frac{\lambda}{\pi^2 \cos \Theta},$$

$$\text{де } S_z(\Theta, \varphi) = \sum_{lm\pm} C_{lm\pm} \cdot Y_{lm}^{\pm}(\Theta, \varphi).$$

Значення $S_z(\Theta, \varphi)$ визначалося для кожного рефлексу (hkl), що утворюється коли вузол оберненої ґратки з координатами H, Θ, φ ($H = \sqrt{h^2 + l^2 + k^2}$) потрапляє на поверхню сфери Евальда; $C_{lm\pm}$ – числові коефіцієнти визначалися за Лауе-класом симетрії кристалу.

Усереднений за об'ємом розмір областей когерентного розсіювання рентгенівського випромінювання (ОКР) дослідних матеріалів у напрямку, перпендикулярному до групи площин із індексами (hkl), визначали за рівнянням Шеррера [14]:

$$\langle d \rangle = \frac{0.9\lambda}{\beta_s \cos \theta}, \text{ де } \beta_s \text{ -- інтегральна ширина}$$

дифракційного рефлексу, уширення якого зумовлене впливом дисперсності зразка; λ – довжина хвилі рентгенівського випромінювання; Θ – кут між дифрагованим і падаючим променями.

При моделюванні мікроструктури матеріалу в якості еталона використано рентгенограму кухонної солі NaCl кваліфікації «чда». Сіль перед рентгенографуванням прожарювали при температурі 300 °С впродовж 3 годин. Прожарювання NaCl здійснювалось з метою релаксації мікронапруг у кристалах. Для апроксимації дифракційних профілів еталону використовувалася функція Лоренца.

Інфрачервоні спектри (ІЧ спектри) дослідних зразків реєстрували з допомогою Фур'є-спектрометра Thermo Nicolet. Для цього наважку зразка (4 мг) змішували з KBr у співвідношенні 1:100, подрібнювали у вібраційному млині 10 хвилин. Із приготовленої суміші пресуванням формували прозору пластинку розміром 20 x 5 мм².

Морфологічні особливості частинок дослідних зразків вивчали за їх зображенням, одержаним з допомогою трансмісійного електронного мікроскопа, прилад JEM-100 CX II фірми JEOL. Прискорююча напруга при роботі мікроскопа складала 100 кВ. Електронна мікроскопія здійснювалась в режимах мікродифракції та яскравого поля.

Термічну дегідратацію дослідних зразків вивчали методом дериватографії (дериватограф Q-1500D, фірма «МOM», Угорщина) при швидкості нагріву 4 град·хв⁻¹.

Прожарювання дослідних зразків здійснювали в електричній муфельній печі SNOL 7,2 / 1100. Жаростійкими контейнерами при відпалі порошкоподібного матеріалу служили пробірки, виготовлені з кварцового скла.

II. Результати дослідження та їх обговорення

У наших дослідженнях використовували синтетичний гідромагnezит, який одержаний в промислових умовах. Кристалічна комірка гідромагnezиту належить до моноклінної сингонії. Просторова група симетрії комірки $P12_1/c1$. Параметри комірки становили $a = 10,12957 \pm 0,00065 \text{ \AA}$; $b = 8,94982 \pm 0,00057 \text{ \AA}$ та $c = 8.38947 \pm 0,00040 \text{ \AA}$; $\beta = 114,51012^\circ$.

Структурні характеристики інших магній гідрокарбонатних фаз у системі $MgO - CO_2 - H_2O$ приведені в таблиці 1.

Рітвелдівський аналіз результатів дифрактометричних досліджень матеріалів дозволив розрахувати міжатомні відстані у комірках гідромагnezиту та інших гідрокарбонатах магнію.

З'ясувалось, що структурні октаедри MgO_6 у комірці $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 4H_2O$ є несиметричними.

Відстані від атому Mg до атомів кисню у вершинах спотвореного октаедра MgO_6 комірки гідромагnezиту складають 2,0576; 2,0529; 2,0751; 2,0983; 2,1339; 2,1723 Å (середній показник –

2,0984 Å).

Для порівняння зазначені відстані в одному із двох спотворених октаедрів комірки артиніту $Mg_2CO_3(OH)_2 \cdot 3H_2O$ рівні 2,019; 2,044; 2,044; 2,071; 2,177; 2,177 Å. Середнє значення із наведених даних становить 2,088 Å.

Єдиний октаедр MgO_6 у комірці несквегоніту $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ за геометричною формою є також несиметричним. Розраховані відстані Mg–O у ньому мають такі значення: 2,016; 2,023; 2,074; 2,104; 2,113; 2,148 Å (середнє значення 2,080 Å).

Наведені середні значення відстані Mg–O у магнієвмісних сполуках в ряді $MgCO_3 \cdot 3H_2O$, $Mg_2CO_3(OH)_2 \cdot 3H_2O$; $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 4H_2O$; $Mg(OH)_2$ зростають і становлять 2,080; 2,088; 2,098 та 2,1625 Å. Відповідно довжина O–H зв'язку у групуваннях –MgOH матеріалів даного ряду повинна зростати у зворотньому напрямку.

Підтвержують даний висновок значення частоти валентних коливань OH груп, які для наведених матеріалів відповідно становлять 3568; 3610; 3658 [21] та 3699 cm^{-1} [22].

Аналізуючи термогравіметричні (ТГ), диференціально-термогравіметричні (ДТГ) та диференціально-термічні (ДТА) залежності (рис. 1),

Таблиця 1

Структурні характеристики магнійгідрокарбонатних фаз у системі $MgO - CO_2 - H_2O$

№ матеріалу	Найменування матеріалу	Хімічна формула	Сингонія	Просторова група симетрії	Параметри елементарної комірки, Å	Рентгенівська густина, $г \cdot см^{-3}$	Посилання
1	магnezит	$MgCO_3$	ромбоедрична	R-3cH	$a=b=4,635$; $c=15,023$; $\gamma=120,00^\circ$	2,99	[15]
2	несквігоніт	$MgCO_3 \cdot 3H_2O$	моноклінна-бета	$P12_1/n1$	$a = 7,705$; $b = 5,367$; $c = 12,121$; $\beta = 90,45^\circ$	1,75	[16]
3	лансфордїт	$MgCO_3 \cdot 5H_2O$	моноклінна-бета	$P12_1/c1$	$a = 7,364$; $b = 7,632$; $c = 12,488$; $\beta = 101,75^\circ$	1,69	[17]
4	дашковаїт	$Mg(HCO_2)_2 \cdot 2H_2O$	моноклінна-бета	$P12_1/c1$	$a = 8,692$; $b = 7,182$; $c = 9,392$; $\beta = 97,65^\circ$	1,72	[18]
5	артиніт	$Mg_2CO_3(OH)_2 \cdot 3H_2O$	моноклінна-бета	$C12/m1$	$a = 16,560$; $b = 3,153$; $c = 6,2310$; $\beta = 99,100^\circ$	2,03	[19]
6	гідромагnezит	$Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 4H_2O$	моноклінна-бета	$P12_1/c1$	$a = 10,105$; $b = 8,954$; $c = 8,378$; $\beta = 114,44^\circ$	2,29	[20]

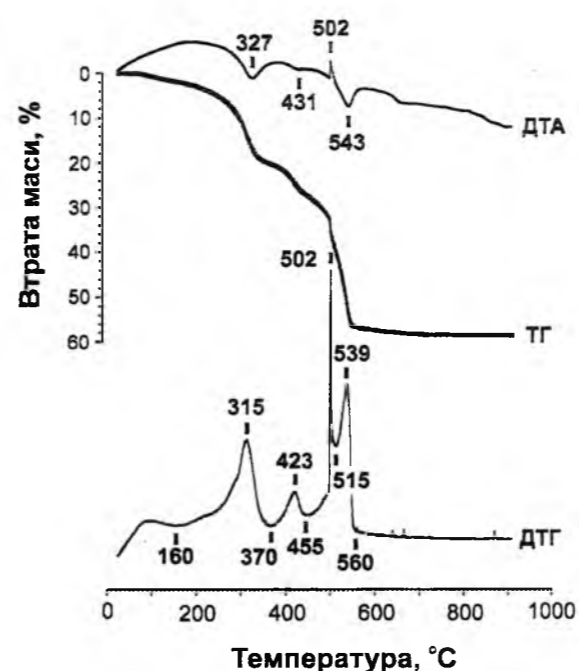
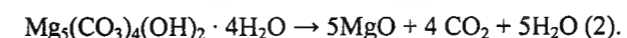


Рис. 1. Термогравіметричні (ТГ), диференціально-термогравіметричні (ДТГ) та диференціально-термічні залежності, одержані при нагріванні гідромагnezиту.

одержані в результаті нагрівання $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 4H_2O$, можна дійти висновку, що повна дегідратація та декарбонізація матеріалу приводить до конверсії гідромагnezиту в MgO



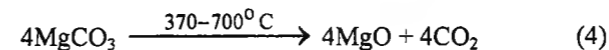
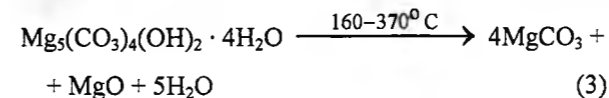
Загальна втрата маси за результатами ТГ аналізу становить 57 %.

Розраховане за рівнянням (2) зменшення маси матеріалу в результаті втрати 5 молекул води складає 19,2 %, а 4 молекул CO_2 – 37,8 %, що разом складає 57 % і співпадає з експериментально одержаною загальною втратою маси.

Термодесорбція перших двох порцій CO_2 рівних за втратою маси матеріалу, що складають в сумі 18,9 %, здійснюється в інтервалі температур 370-455 °C та 455-515 °C.

Максимальна швидкість втрати маси реєструється при температурі 502 °C. Хоча декарбонізація матеріалу являється ендотермічним процесом, однак різке зменшення маси матеріалу при температурі 502 °C супроводжується чітко вираженим екзотермічним ефектом. Подальша декарбонізація прекурсора і вилучення 17,4 % CO_2 відбувається в температурному інтервалі 515-563 °C, а решта 1,5% в інтервалі 563-700 °C.

Таким чином, послідовність термодеструкції гідромагnezиту можна описати наступними рівняннями



На рисунку 2 приведені рентгенограми гідромагnezиту та проміжних фаз, що утворюються при різних температурах прожарювання вихідного матеріалу.

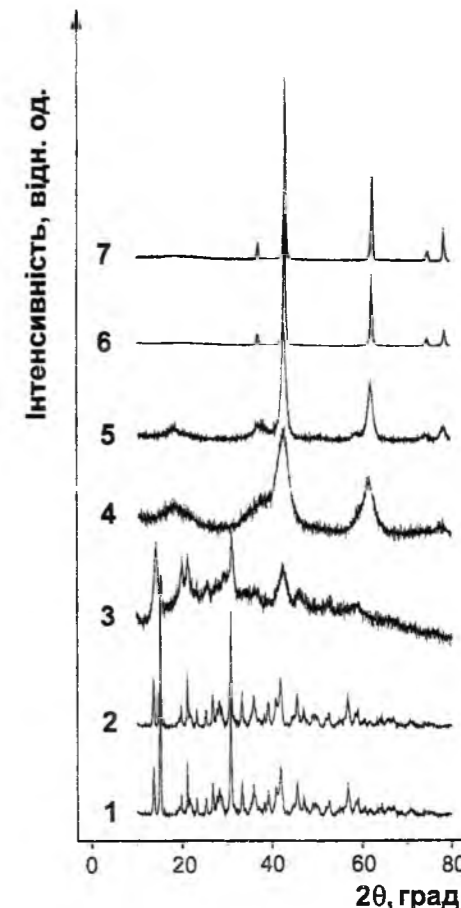


Рис. 2. Рентгенограми гідромагnezиту (1) та матеріалів, одержаних в результаті його нагрівання до температури 300 °C (2), 450 °C (3), 490 °C (4), 530 °C (5), 560 °C (6) та 600 °C (7).

Рентгенофазовий аналіз дослідного зразка, одержаного шляхом нагрівання зі швидкістю 4 град · хв⁻¹ гідромагnezиту до температури 300 °C показав, що часткова дегідратація матеріалу за таких умов не впливає на його кристалічну будову.

Рентгенограма прожареного зразка ідентична рентгенограмі вихідного матеріалу.

Однак нагрів гідромагnezиту до температури 450 °C аморфізує матеріал. На рентгенограмі матеріалу спостерігається зростання дифузного розсіювання. Більшість рефлексів гідромагnezиту зникають, а найінтенсивніші рефлекси змінюють свою інтенсивність. Крім цього реєструється слабкокристалічна фаза MgO.

Структурні характеристики частинок оксиду магнію, одержаного при різних температурах деструкції гідромагnezиту, приведені в таблиці 2.

Зростання температури нагріву до 490 °C суттєво змінює фазовий склад матеріалу. На рентгенограмі матеріалу домінують уширені рефлекси MgO і

Таблиця 2
Структурні характеристики частинок оксиду магнію, одержаного при різних температурах деструкції гідромагнетиту

№ зразка	Температура нагріву гідромагнетиту, °C	Вміст гідроксидної фази в MgO, %	Розмір частинок, нм	Форма частинок	Параметри комірки, Å	
					MgO	Mg(OH) ₂
1	490	MgO – 87; Mg(OH) ₂ – 13	2÷3	сферична	a = 4,2598±0,0006	a = 3,149; c = 4,752
2	530	MgO – 80; Mg(OH) ₂ – 20	5	сферична	a = 4,2363±0,0002	a = 3,149; c = 4,752
3	560	MgO – 100	20	кубічна	a = 4,2236±0,0001	-
4	600	MgO – 100	35	кубічна	a = 4,2199±0,0001	-

реєструється присутність невеликої кількості Mg(OH)₂.

Комп'ютерне моделювання, проведене із використанням дифрактометричних даних, показало, що утворені частинки мають сферичну форму і їх розміри складають 2-3 нм.

У температурному інтервалі 160-370 °C здійснюється дегідратація та дегідроксилювання матеріалу.

При цьому втрата маси матеріалу становить 19%. Максимальна швидкість втрати води реєструється при температурі 315 °C. На кривій ДТА дегідратаційний процес проявляється ендотермічним ефектом.

Наступний етап деструкції магнетиту супроводжується декарбонізацією матеріалу в температурному інтервалі 370-700 °C.

Адсорбція малими частинками оксиду магнію молекул води із повітря за нормальних умов приводить до їх гідратації і утворення 13% Mg(OH)₂.

Нагрів гідромагнетиту до температури 520 °C сприяє більш повній кристалізації частинок MgO.

При цьому форма частинок залишається сферичною, однак їх розміри збільшуються до ~5 нм. Вміст Mg(OH)₂ по відношенню до основної фази зростає до 20%.

Екзотермічний ефект при температурі 502 °C на кривій ДТА можна пояснити якраз вивільненням аморфізованими частинками внутрішньої енергії внаслідок їх коалесценції і кристалізації.

Повна декарбонізація гідромагнетиту в результаті його нагріву до температури 540 °C та 600 °C забезпечує утворення єдиної фази в порошковому матеріалі, а саме оксиду магнію. Морфологія частинок MgO, сформованих за даних умов, змінюється. Частинки набувають кубічної форми. Їх розміри відповідно становлять 20 нм та 35 нм.

Відсутність фази Mg(OH)₂ у прожареному матеріалі засвідчує інертність утворення частинок MgO щодо їх гідратації.

Зображення частинок гідромагнетиту та оксиду магнію, отримані з допомогою трансмісійного електронного мікроскопу, показані на рисунку 3.

За результатами наших досліджень валентні коливання OH груп в ІЧ спектрі $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 4H_2O$ реєструється при 3649 см⁻¹.

Коливання зв'язку OH молекул структурної води проявляються двома інтенсивними смугами при 3512 см⁻¹ та 3446 см⁻¹ (рис. 4, спектр 1). Адсорбованій воді на поверхні частинок гідромагнетиту належить широка смуга з максимумом при 3012 см⁻¹.

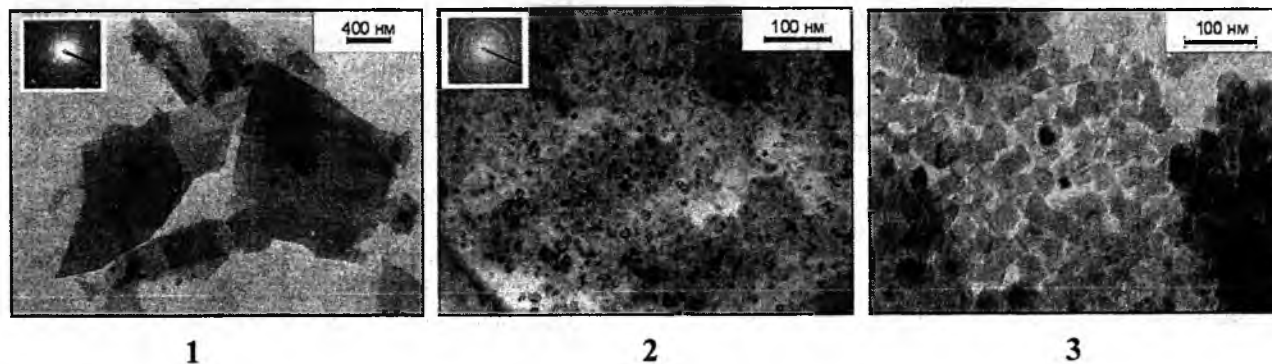


Рис. 3. Зображення частинок гідромагнетиту (1) та MgO, одержаних у результаті термодеструкції гідромагнетиту при температурі 560 °C (2) та 600 °C (3).

Деформаційним коливанням молекул води відповідає смуга при 1651 см⁻¹.

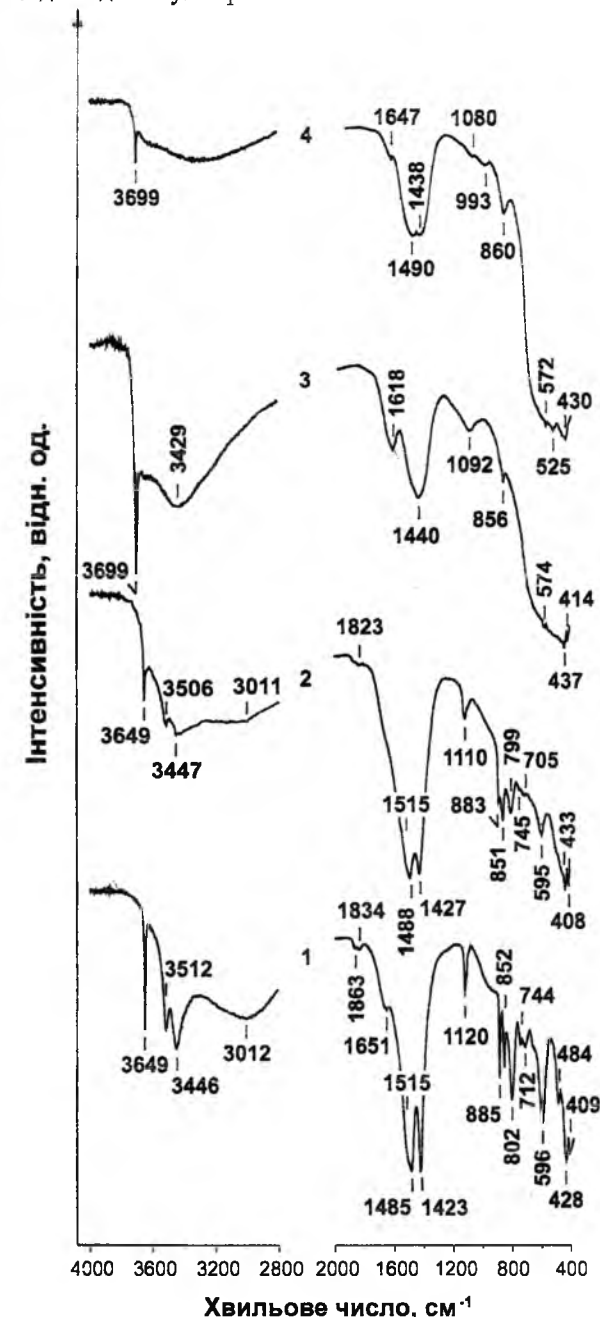


Рис. 4. ІЧ спектри гідромагнетиту (1) та матеріалів, одержаних в результаті його нагрівання до температури 300 °C (2), 530 °C (3) та 560 °C (4).

У спектрі гідромагнетиту інтенсивні смуги 1515 см⁻¹, 1485 см⁻¹ та 1423 см⁻¹ належать виродженим асиметричним коливанням карбонатного іона [CO₃]²⁻ [21,23].

Симетричним коливанням зв'язку C=O у карбонатному іоні відповідає смуга при 1120 см⁻¹.

Симетричні позаплощинні деформаційні коливання [CO₃]²⁻ іона проявляються смугами при 885 см⁻¹, 852 см⁻¹ та 802 см⁻¹ [21].

Коливання зв'язку Mg-O в спектрі гідромагнетиту реєструються в інтервалі частот 650-400 см⁻¹.

Валентним симетричним коливанням магній-кисневого зв'язку належить смуга при 596 см⁻¹, а виродженим деформаційним коливанням зазначеного зв'язку – смуги при 484 см⁻¹, 428 см⁻¹ та 409 см⁻¹.

Часткова дегідратація гідрокарбонату при його нагріванні до температури 300 °C проявляється в ІЧ спектрах матеріалу зменшенням інтенсивності смуг при 3649 см⁻¹ та 3506 см⁻¹, 3447 см⁻¹, що належить відповідно гідроксильним групам та молекулам води (рис. 4, спектр 2).

Втрата води кристалогідратом обумовлює також незначне зростання частоти асиметричних коливань (смуга 1515 см⁻¹, 1488 см⁻¹, 1427 см⁻¹) і відповідне зменшення частоти симетричних (смуга 1110 см⁻¹) та деформаційних коливань карбонатного іона (смуга 863 см⁻¹, 851 см⁻¹, 799 см⁻¹).

У ІЧ спектрі матеріалу, отриманого в результаті повної дегідратації і неповної декарбонізації гідромагнетиту при його нагріванні до температури 530 °C (рис. 4, спектр 3), реєструються нові смуги, що належить малим частинкам MgO.

Залишок карбонатних іонів у матеріалі проявляється в ІЧ спектрі однією смугою деформаційних коливань при 856 см⁻¹, та однією уширеною смугою асиметричних коливань при 1440 см⁻¹, а симетричним коливанням [CO₃]²⁻ іона належить смуга при 1092 см⁻¹.

Малі частинки MgO, що утворюються в процесі температурної деструкції гідромагнетиту при контакті з атмосферним повітрям сорбують молекули води та CO₂. При нормальних умовах сорбована вода обумовлює гідроксилювання поверхні малих частинок, а молекули CO₂ формують на їх поверхні карбонатне покриття. Щоб уберегти малі частинки MgO від гідратації та хемосорбції CO₂, необхідні спеціальні умови їх зберігання.

У спектрі оксиду магнію, одержаного в результаті повної дегідратації та декарбонізації гідромагнетиту при нагріванні його до температури 560 °C, смуга коливань OH груп незначна за інтенсивністю (рис. 4, спектр 4). Це обумовлено тим, що частинки MgO розміром ≥ 20 нм при нормальних умовах не активні щодо трансформації оксиду магнію в Mg(OH)₂. Однак наявність у спектрі середніх за інтенсивністю смуг при 1490 см⁻¹, 1438 см⁻¹ та 860 см⁻¹, засвідчують утворення на поверхні частинок карбонатного покриття.

В умовах термопарової обробки в автоклаві при температурі 120 °C частинки оксиду магнію з розміром 20-35 нм впродовж 1 години перетворюються у Mg(OH)₂.

Частота валентних коливань OH зв'язку гідроксиду магнію співпадає з частотою коливань гідроксильних груп на поверхні частинок MgO і складає 3699 см⁻¹ (рис. 5, спектр 1).

У роботі [22] наявність зазначеної смуги у спектрі Mg(OH)₂, одержаного методом осадження в результаті реакційної взаємодії розчину природного кристалогідрату MgCl₂ · 6H₂O (бішофіт) із розчином NaOH, ми пов'язували із коливаннями OH груп карбоксильних іонів [HCO₃]⁻, хемосорбованих на поверхні частинок гідроксиду магнію.

Вказане поглинання може бути також обумовлене присутністю в матеріалі інших домішок,

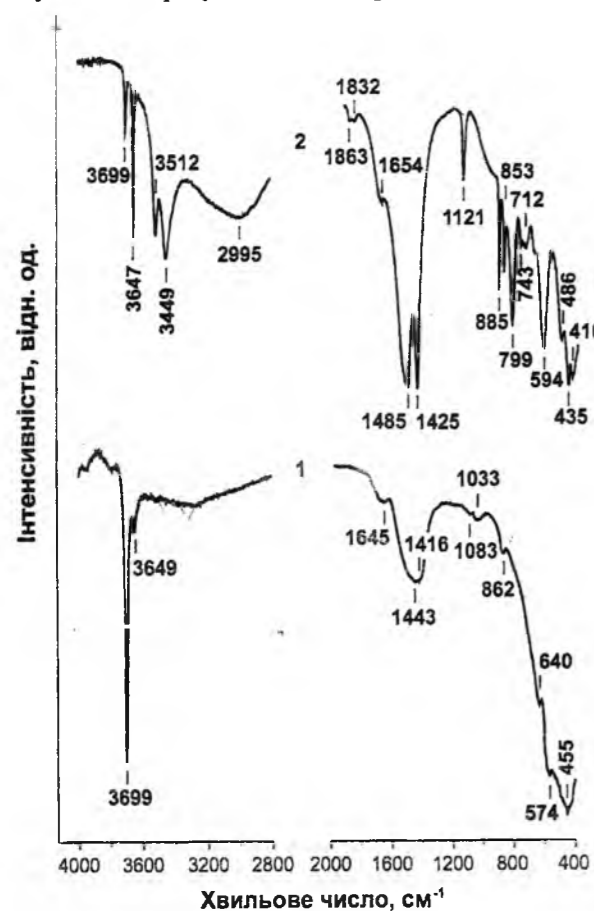


Рис. 5. ІЧ спектри $Mg(OH)_2$ (1), отриманого у результаті гідротермальної обробки MgO в автоклаві, та гідромагнезиту (2) реконструйованого в результаті хемосорбції H_2CO_3 малими частинками $Mg(OH)_2$.

наприклад, гідроксиду кальцію $Ca(OH)_2$. У спектрі $Ca(OH)_2$ коливання гідроксильних груп проявляються поглинанням при 3645 см^{-1} [24].

Однак наявність у спектрі $Mg(OH)_2$ смуг, що належать $[CO_3]^{2-}$ іонам, та точне співпадання частоти слабкої за інтенсивністю смуги при 3649 см^{-1} із частотою OH груп гідромагнезиту, дозволяє нам стверджувати, що за нормальних умов у результаті сорбції CO_2 із атмосфери повітря або H_2CO_3 із водного дисперсійного середовища на поверхні частинок гідроксиду магнію формується плівка, яка за хімічним складом тотожна $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 4H_2O$.

Тепер за аналогією доцільно з'ясувати можливість реконструкції структури гідро магнезиту за рахунок хемосорбції CO_2 або H_2CO_3 малими частинками $Mg(OH)_2$, одержаними в результаті гідротермальної конверсії MgO.

Структурні дослідження гідротермальної конверсії малих частинок оксиду магнію в $Mg(OH)_2$ підтвердили очікуваний результат.

Після гідратації при температурі $120\text{ }^\circ\text{C}$ впродовж 1 години дослідного зразка 2 (табл. 2), одержаного в процесі неповної декарбонізації гідромагнезиту (співвідношення $MgO : MgCO_3$

становило $\sim 4 : 2$), одержаний матеріал активно хемосорбував із водного середовища H_2CO_3 і відновлював кристалічну структуру $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 4H_2O$.

ІЧ спектр реконструйованого гідромагнезиту показаний на рис. 5, спектр 2. Можна бачити, що частоти основних коливань мод матеріалу співпадають із коливними модами вихідного гідромагнезиту, що використовувався у якості прекурсора для одержання оксиду магнію.

Здатність малих частинок $Mg(OH)_2$ можна використовувати для очистки повітря від CO_2 .

Висновки

Термічна деструкція $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 4H_2O$, яка супроводжується дегідратацією та дегідроксилюванням матеріалу і наступною його декарбонізацією при нагріванні до температури $560\text{ }^\circ\text{C}$, приводить до конверсії гідромагнезиту в оксид магнію.

Малі частинки MgO із розміром 2-5 нм, що утворюються в температурному інтервалі $370\text{-}540\text{ }^\circ\text{C}$ за неповної декарбонізації прекурсора, активно адсорбують молекули води із повітряної атмосфери, гідроксильються і частково трансформуються в $Mg(OH)_2$.

Екзотермічний ефект, що реєструється на диференціально-термічній залежності при температурі $502\text{ }^\circ\text{C}$, обумовлений коалесценцією та кристалізацією частинок MgO.

Частинки оксиду магнію одержані в результаті повної декарбонізації прекурсора при нагріванні його до температури $530\text{-}560\text{ }^\circ\text{C}$, мають кубічну форму. Їх розміри складають 20-35 нм.

Термопарова обробка в автоклаві частинок оксиду магнію супроводжується їх перетворенням в $Mg(OH)_2$.

Сорбція частинками гідроксиду магнію із атмосферного повітря CO_2 або із водного дисперсійного середовища H_2CO_3 сприяє формуванню на поверхні частинок плівкового покриття, яке за хімічним складом тотожне $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 4H_2O$.

Малі частинки $Mg(OH)_2$, одержані шляхом неповної декарбонізації гідромагнезиту та наступної автоклавної гідратації утвореного оксиду магнію, активно хемосорбують із водного середовища H_2CO_3 і відновлюють кристалічну структуру $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 4H_2O$.

Виявлене явище, пов'язане із реконструюванням кристалічної структури гідромагнезиту в результаті сорбції малими частинками гідроксиду магнію карбонатної кислоти, можна використовувати для очистки повітря від вуглекислого газу.

Миронюк І.Ф. – доктор хімічних наук, проректор з наукової роботи;
Коцюбинський В.О. – кандидат фіз-математ. наук, доцент кафедри матеріалознавства і новітніх технологій;
Челядин В.Л. – молодший науковий співробітник кафедри матеріалознавства і новітніх технологій;
Костів І.Ю. – кандидат технічних наук, доцент кафедри органічної та аналітичної хімії.
Джура У.Я. – інженер кафедри органічної та аналітичної хімії;

- [1] *Нанотехнология в ближайшем десятилетии. Прогноз направления исследований.* / Под ред. М.К. Роко, Р.С. Уильямса и П. Аливисатоса. Пер. с англ. Мир, М. 292 с. (2002).
- [2] Hui XU and Xin-rong DENG. Preparation and properties of superfine $Mg(OH)_2$ flame retardant // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 16(2), pp. 488-492 (2006).
- [3] J.J. Beaudoin and V.S. Ramachandran. Strength development in magnesium oxochloride and other cements // *Cement and Concrete Research*, V. 5, pp. 617-630 (1975).
- [4] Е.Н. Подденежный, А.А. Бойко, Д.И. Белый, Л.В. Судник. Керамика и нанокompозиты на основе оксида магния, формируемые методом жидкофазного спекания // *Материали Всеукраїнської конференції за участю іноземних вчених «Хімія, фізика та технологія модифікування поверхні*. Київ, 20-22 травня, 2009. С. 239-240.
- [5] H. Hideshi. Heterogeneous Basic Catalysis // *Chem. Rev.*, 95, pp. 537-558 (1995).
- [6] В.П. Чалый. *Гидроокиси металов (Закономерности образования, состав, структура и свойства)*. Наукова думка, Киев. 160 с. (1972).
- [7] І.Ф. Миронюк, М.О. Поважняк, В.Л. Челядин. Нові аспекти термічної дегідратації гідроксиду магнію // *ФХТТ*, 5(3) сс. 533-539 (2004).
- [8] Mark A. Shand. *The Chemistry and Technology of Magnesia*. Wiley-Interscience. 266 p. (June 12, 2006).
- [9] J.H. Canterford, G. Tsambourakis, B. Lambert. Some observations on the properties of dypingite, $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 4H_2O$, and related minerals // *Mineralogical magazine*, 48(september) pp. 437-442 (1984).
- [10] Shin-Ichi Iwai, Y. Sotome, H. Aoki, H. Morikawa. Reactions of magnesium carbonates by direct x-ray diffraction under hydrothermal conditions // *Mineralogical Notes*, 56(march-april) pp. 628-629 (1971).
- [11] V. Vágvölgyi, R.L. Frost, M. Hales, A. Locke, J. Kristóf, E. Horváth. Controlled rate thermal analysis of hydromagnesite // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 92(3), pp. 893-897 (2008).
- [12] D. Balzar, N.C. Popa. Analyzing Microstructure by Rietveld Refinement // *The Rigaku Journal*, 22, pp. 16-25 (2005).
- [13] T. Roisnel, J. Rodriguez-Carvajal. WinPLOTR: a Windows tool for powder diffraction patterns analysis Materials Science Forum // *Proceedings of the Seventh European Powder Diffraction Conference (EPDIC 7)*, 2000, p.118-123, Ed. R. Delhez and E.J. Mittenmeijer.
- [14] H.P. Klug and L.E. Alexander. *X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials*. 2nd Ed., Wiley, New York, 966p. (1954).
- [15] E.N. Maslen, V.A. Strel'tsova. X-ray study of the electron density in magnesite, $MgCO_3$ // *Acta Crystallographica B.*, 49, pp. 980-984 (1993).
- [16] G.W. Stephan, C.H. MacGillavry. The crystal structure of nesquehonite, $MgCO_3(H_2O)_3$ // *Acta Crystallographica B.*, 28, pp. 1031-1033 (1972).
- [17] B.-N. Liu, X.-T. Zhou, X.-S. Cui, J.-G. Tang. Synthesis of Lansfordite $MgCO_3 \cdot 5H_2O$ and its crystal structure investigation // *Science in China. Serie B*, 33, pp. 1350-1356.
- [18] K. Osaki, Y. Nakai, T. Watanabe. The crystal structure of magnesium formate dihydrate and manganous formate dihydrate // *Journal of the Physical Society of Japan*, 19, pp. 717-723 (1964).
- [19] M. Akao, S.I. Iwai. The hydrogen bonding of artinite // *Acta Crystallographica B.*, 33, pp. 3951-3953 (1977).
- [20] M. Akao, S.I. Iwai. The hydrogen bonding of hydromagnesite // *Acta Crystallographica B.*, 33, pp. 1273-1275 (1977).
- [21] W.B. White. Infrared characterization of water and hydroxyl ion in the basic magnesium carbonate minerals // *The American mineralogist*, 56(january-february), pp. 46-53 (1971).
- [22] І.Ф. Миронюк, В.Л. Челядин, В.О. Коцюбинський, І.Ю. Костів, У.Я. Джура. Будова та морфологічні особливості частинок гідроксиду магнію одержаного методом осадження // *ФХТТ*, 9(3), pp. 555-563 (2008).
- [23] Zhijian Li. *Novel solid base catalysts for Michael additions. Synthesis, Characterization and Application* / Dissertation, 127 p. (2005).

[24] Y. Hase. Computational study of the solid-state vibrations and force field of magnesium and calcium hydroxides // *J. Braz. Chem. Soc.*, 17(4), pp. 741-745 (2006).

I.F. Myronyuk, V.O. Kotsyubynsky, V.L. Chelyadyn, I.Yu. Kostiv, U.Ya. Dgura

The Preparation of MgO Nanoparticles Under Thermal Destruction $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 4H_2O$

¹*Prekarpathion National University named after V. Stefanyk, 57 Shevchenko vul., Ivano-Frankivsk, 76025,
e-mail: myriff@rambler.ru*

Thermal destruction of $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 4H_2O$, which is accompanied by dehydration and dehydroxidation of the material and its subsequent decarbonization when heating up to 560 °C, results in conversion of hydromagnesite into magnesium oxide.

It is found out that MgO small particles with the size of 2-5 nm, which are formed in the temperature interval of 370-540 °C when the precursor is not completely decarbonized, actively adsorb water molecules from the air atmosphere, are hydroxided and partly transformed into $Mg(OH)_2$.

The exothermal effect, which is registered at the differential thermal dependence at the temperature of 502 °C, is conditioned by coalescence of MgO small particles.

The magnesium oxide particles received as a result of complete decarbonization of the precursor when heating it up to 530-560 °C are cubic. Their size is 20-35 nm.

The thermosteam treatment of magnesium oxide particles in the autoclave is accompanied by their transformation into $Mg(OH)_2$.

Formation of film coating on the surface of the particles results from magnesium hydroxide particles sorbing CO_2 from the atmospheric air or H_2CO_3 from the dispersion medium results. The chemical composition of this coating is the same as that one of $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 4H_2O$.

It is found out that $Mg(OH)_2$ small particles, received from incomplete decarbonization of hydromagnesite and subsequent autoclave hydration of the formed magnesium oxide, actively chemisorb H_2CO_3 from the aqueous medium and restore the crystal structure of $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 4H_2O$.

The discovered phenomenon, which is connected with reconstruction of the crystal structure of hydromagnesite caused by magnesium hydroxide sorbing carbonic acid, can be used for air purification from carbonic acid gas.

Key words: hydromagnesite, magnesium oxide, magnesium hydroxide, derivation and graphical analysis, thermal destruction, X-ray structure analysis, IR spectroscopy.

PACS 546.667*151

ISSN 1729-4428

V.F. Zinchenko¹, O.G. Eryomin¹, Ye.V. Timukhin¹, N.M. Belyavina², O.V. Mozkova³ Interaction and Optical Properties of Phases in Systems Based on Thulium Fluoride

¹*O.V. Bogatsky Physico-Chemical Institute of NAS of Ukraine, 86, Lyustdorfska doroga Str., Odesa, 65080, tel. 80-487-662398,
Fax: 80-487-659602, E-mail: physchem@paco.net*

²*Taras Shevchenko National University, 60, Volodymyrska Str., Kyiv, 01003, tel. 80-442-662335; Fax: 80-442-208285, E-mail:
belmar@mail.univ.kiev.ua*

³*"Arsenal" Central Design Office, 8, Moscovska Str., 02010, Kyiv, Ukraine, E-mail: borisgor@i.com.ua*

Phase composition of the products of interaction in systems TmF_3-LiF and TmF_3-CeF_3 at elevated temperatures is established. It has been revealed formation of the compound $LiTmF_4$ in the first system and of the broad domains of the solid solutions – in the second one. Formation of $LiTmF_4$ results in changes of a character of the bands due to 4f-4f electronic transition in Tm^{3+} ions. Just more sharp changes in diffuse reflectance spectra occur at thermal evaporation of $LiTmF_4$ in vacuum that is accompanied by decomposition of the compound. Appearance of the intensive bands of absorption in an UV range of spectrum for the residue after evaporation that contains, presumably, TmF_3 , as well as for samples of TmF_3-CeF_3 system, is observed. Conclusion about partial reduction $Tm(III) \rightarrow Tm(II)$ and presumption about the mechanism of process is made.

Key words: Thulium fluoride, systems, interaction, diffuse reflectance spectra, phase composition.

Стаття поступила до редакції 14.02.2008; прийнята до друку 15.09.2009.

Introduction

Thulium, alongside with europium, ytterbium and samarium, is capable to reveal in the compounds, besides habitual valence Tm (III), lower valence state. It is considered, that to such is Tm (II) though the author [1] does not exclude a possibility of stay of Thulium - in the certain conditions - in valence state Tm (I). Taking into account the extremely low values of electrode potential ($\Phi_{Tm^{3+}/Tm^{2+}}^0 = -2,3V$) in aqueous solutions, appearance of unusual valence state of Thulium should be expected exclusively in solid state. Actually, in matrixes of alkaline earth halides [2,3] there is a stabilization of state Tm (II). Such opportunity for borate systems is recently established by the author of [4]. However, the content of ions Tm^{2+} in the specified systems is rather insignificant. Recently authors of [5,6] revealed formation in a significant amount of so-called „abnormal” phases of sulphofluorides of composition $Tm_3S_2F_4$ ($TmF_2 \cdot 2TmSF$), i.e. of mixed Tm(III,II) compounds. Analogous to systems EuF_3-CeF_3 and YbF_3-CeF_3 [7,8], one could expect also stabilization of state Tm (II) in system TmF_3-CeF_3 .

I. Experimental part

Systems on the basis of thulium fluorides are studied

by methods of the X-ray phase analysis (XRPA) and spectroscopy of diffuse reflectance (SDR) of powders. Synthesis of samples of system TmF_3-CeF_3 (50 mol.%) and TmF_3-LiF (50 mol.%) was carried out by sintering and melting respectively, of preliminary synthesized individual fluorides. Process of sintering in system TmF_3-CeF_3 was carried out in a temperature interval 700–1000°C with the purpose of studying of influence of temperature on character of interaction between components. The detailed description of a method of synthesis and study by methods of XRPA and of SDR is resulted in the work [9].

Data of XRPA (Tab.1) specify formation in the system TmF_3-LiF of complex compound $LiTmF_4$ which parameters of a lattice are close to those resulted in the literature. Bands and peaks in spectra of diffuse reflectance both in TmF_3 , and in $LiTmF_4$ (Fig.1) are caused by intracentral 4f-4f electronic transitions in ions Tm^{3+} with a various ligand environment. It is necessary to note some (essential enough) changes in spectra of diffuse reflectance of complex compound in comparison with individual TmF_3 (Tab.2), namely: shift of bands, change of character of their splitting, increase in intensity (especially appreciable in a visible range because of what $LiTmF_4$ gets clear greenish tint).

Table 1

Phase composition and parameters of lattices of the phases in systems of the basis of Thulium (III) fluoride

Systems (contents) Conditions of annealing	Phase composition (contents)	Parameters of lattices, Å
TmF ₃ -LiF (50 mol.%) Melted in He	LiTmF ₄ , tetragonal	$a=b=5.146$ $c=10.647$ $a=b=5.145^*$ $c=10.64^*$
TmF ₃ -LiF Residue after thermal evaporation in deep vacuum	TmF ₃ , rhombic LiTmF ₄ (traces) x - phase	$a=6.275$ $b=6.811$ $c=4.409$ $a=b\approx 5.000$ $c\approx 10.600$
TmF ₃ -CeF ₃ (50 mol.%) Sintered at 1000°C in He	CeF ₃ , hexagonal (79%) Solid solution on the basis of TmF ₃ , rhombic (21%)	$a=b=6.984$ $c=7.127$ $a=6.348$ $b=6.861$ $c=4.416$
TmF ₃ Sintered at 500°C in vacuum	TmF ₃ , rhombic	-
TmF ₃ Melted in He	TmF ₃ , rhombic	$a=6.283^*$ $b=6.811^*$ $c=4.408^*$
CeF ₃ Melted in He	CeF ₃ , hexagonal	$a=b=7.123$ $c=7.292$ $a=b=7.112^*$ $c=7.279^*$

* literature data [10]

Table 2

Position of the bands of absorption in systems on the basis of Tm(III) fluoride

Systems (contents)	Conditions of annealing	Position (intensity) of bands, nanometers (a.u.)
TmF ₃	Sintered at 500°C in vacuum	655(0.038); 681(0.183); 776(0.154); 1156(0.143); 1212(0.140); 1667(0.298)
TmF ₃	Melted in He	356(0.037); 260(0.018); 467(0.044); 655(0.091); 680(0.465); 775(0.396); 788(0.151); 1155(0.366); 1209(0.359); 1663(0.734)
TmF ₃ -LiF (50 mol. %)	Melted in He	259(0.102); 355(0.136); 464(0.178); 658(0.117); 685(0.890); 760(0.414); 791(0.489); 1177(0.291); 1210(0.504); 1680(0.546); 1735(0.352)
TmF ₃ -LiF	Residue after thermal evaporation in deep vacuum	464(0.098); 683(0.465); 776(0.282); 790(0.238); 1212(0.323); 1678(0.410)
TmF ₃ -CeF ₃ (50 mol. %)	Sintered at 700°C in He	680(0.065); 774(0.041); 1156(0.036); 1209(0.042); 1664(0.059)
TmF ₃ -CeF ₃ (50 mol. %)	Sintered at 800°C in He	467(0.029); 681(0.122); 775(0.074); 1155(0.050); 1209(0.077); 1668(0.071)
TmF ₃ -CeF ₃ (50 mol. %)	Sintered at 900°C in He	467(0.030); 681(0.133); 775(0.077); 788(0.050); 1155(0.056); 1209(0.093); 1667(0.0751)
TmF ₃ -CeF ₃ (50 mol. %)	Sintered at 1000°C in He	217(0.989); 267(1.673); 354(0.177); 468(0.092); 686(0.369); 776(0.194); 791(0.357); 1212(0.291); 1693(0.223)

During thermal evaporation in deep vacuum a practically full decomposition of compound LiTmF₄ on components with their rectifying occurs. As a result the residue after evaporation contains practically single phase - rhombic TmF₃. Parameters of a lattice of the residue are some smaller, than for individual Thulium (III) fluoride that is probably, connected with the effect of admixture of LiTmF₄. Coating consists of pure LiF of cubic structure SDR curves of the residue after evaporation of LiTmF₄ and pure TmF₃ have similar character, at least, in IR and visible ranges of a spectrum, except for some peculiarities in the interval of 1900-2400 nanometres for the residue. However, in an UV range the

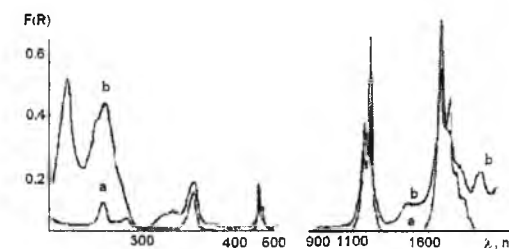


Fig.1. Diffuse reflectance spectra of the samples of system TmF₃-LiF: a – initial compound LiTmF₄; b – refuse after thermal evaporation in vacuum.

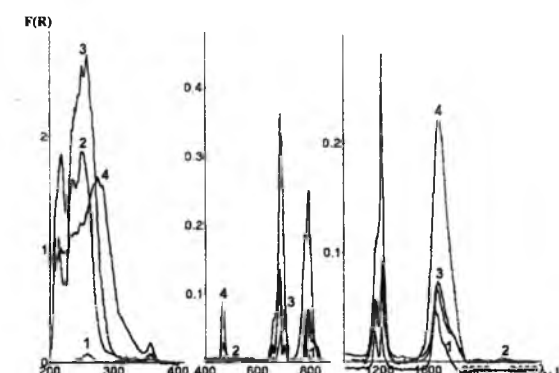


Fig.2. Diffuse reflectance spectra of the samples of system TmF₃-CeF₃ annealed in He at high temperatures: 1 – 700; 2 – 800; 3 – 900; 4 – 1000°C.

spectrum of the residue after evaporation of LiTmF₄ strikingly differs both from those for initial compound, and from TmF₃: in particular, there are rather intensive bands at 340, 260 and, especially, at 218 nanometres in the DR spectrum of the residue.

XRPA data of samples of system TmF₃-CeF₃ testify to formation of solid solutions on the basis of components. Due to increase in the content of a phase on the basis of CeF₃ (from 45.5% in initial mixture up to 79% in resulting product) and reduce in the contents of a phase on the basis of TmF₃ (from 55.5 in initial mixture up to 21% in resulting product) and also to much greater change of parameters of lattice of CeF₃ (2% and more) in comparison with those for TmF₃ (1% and less) (Tab.10), it should be concluded that CeF₃ forms a basis of phase composition in studied system. This fact is especially surprising if to consider, that in similar system NdF₃-YbF₃ solid solutions in rather narrow domain of

composition are formed [11].

DR spectra of samples of system assist to disclose the reason of the observed phenomenon. As a whole, in visible and IR ranges of a spectrum they look like, characteristic for TmF₃, but of much smaller (for the clear reasons) intensity. By the way, with rise in temperature of sintering (especially after achievement 1000°C) intensity of spectra noticeably increases (Tab.2), that, obviously, is reflection of the process of integration of grains of a powder. At the same time in an UV range of a spectrum just at temperature of sintering 700°C start to be shown, sharply amplifying with rise in temperature, characteristic for Tm(II) bands of absorption. However, unlike the residue after evaporation LiTmF₄, in this case the band at 217 nanometres noticeably concedes in intensity to bands in the domain of 240-270 nanometres (Fig. 2). Last, obviously, is a result of superposition of two bands: rather low intensive one, belonging to Tm(II), and of the high intensity peculiar to Ce(IV).

II. Discussion of results

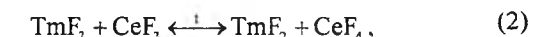
Appearance of some peculiarities in DR spectra of the residue after evaporation of LiTmF₄ can be caused by occurrence of Tm (II) due to partial reduction of Tm(III) in conditions of deep vacuum and high temperature:



where $x \ll 1$.

Position of bands of absorption (caused by 4f-5d electronic transitions in ions Tm²⁺) agreed with those for Tm(II) in a matrix of alkaline-earth fluorides [2].

Basing on obtained results and by analogy to systems EuF₃-CeF₃ and YbF₃-CeF₃ we have assumed, that in system TmF₃-CeF₃ a process of mutual stabilization of valence states Tm(II) and Ce(IV) occurs under the scheme:



According to the calculations based on of thermodynamic data for fluorides of thulium (II, III) and cerium (III, IV), resulted in the work [12], process (2) is strongly endothermic ($\Delta H_{298}^\circ = +333$ kJ/mole), i.e. equilibrium (2) should be strongly shifted to the left. However, reaction (3) which, undoubtedly, is exothermic, and also rise in temperature should promote course of process as a whole.

Taking into account, that compound TmCeF₆ should be structural analogue, for example, of CaThF₆, possessing hexagonal structure of tisonite type (in which CeF₃ crystallizes), becomes clear the reason of presence in system of broad domain of solid solutions on the basis of CeF₃. As if to a phase on the basis of TmF₃, its nature is not so unequivocal. Probably, it represents itself a solid solution of other possible compound, for example, Tm₂CeF₈, of rhombic structure, in TmF₃.

Conclusions

Appearance of Tm(II) ions in system based on Tm(III) fluoride at annealing at high temperature and deep vacuum is established. Possible mechanisms of stabilization of such unusual valence state of Thulium are discussed.

Зінченко В.Ф. – доктор хімічних наук, доцент, завідувач відділу;
Єрьомін О.Г. – молодший науковий співробітник;
Тімухін Є.В. – молодший науковий співробітник;
Белявіна Н.М. – старший науковий співробітник;
Мозкова О.В. – провідний конструктор.

- [1] А.М. Голуб. *Рідкісноземельні елементи*, Київський ун-т, К. 222 с. (1965).
- [2] Д.Т. Свиридов, Р.К.Свиридова, Ю.Ф.Смирнов. *Оптические спектры ионов переходных металлов в кристалла*. Ин-т кристаллографии им. А.В. Шубникова АН СССР. Наука, М. 266 с. (1976).
- [3] J.Grimm, O.S.Wenger, K.W.Krämer, H.O.Güdel. 4f-4f and 4f-5d excited and luminescence properties of Tm²⁺ doped CaF₂, CaCl₂, SrCl₂ and BaCl₂ // *J. Luminescence*. 126(2), pp.590-596 (2007).
- [4] П.В. Пир. Синтез та спектрально-люмінесцентні властивості боратів лужноземельних металів, активованих іонами лантанідів. Автореф. дис. канд. хім. наук: 02.00.01. – Одеса. 20 с. (2007).
- [5] 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 Ln₂S₂F₄ (Ln=Y, Nd, Sm, Gd, Dy, Tm) в продуктах синтезу ПУМ LnSF // *Фіз. хім. тверд. тіла*. 3(4), сс.625–632 (2002).
- [6] В.Ф. Зінченко, Н.П. Єфрюшина, Н.М. Белявіна, І.П. Стоянова, О.В. Стамікосто, В.Я.Марків. Утворення складних сульфогторидів структурного типу Yb₃S₂F₄ у системах Ва(Eu)F₂–сульфід РЗМ–фторид РЗМ // *Укр. хім. журн.* 70(5), сс.15–19 (2004).
- [7] В.Ф. Зінченко, Н.П. Єфрюшина, О.Г. Єрьомін, В.Я. Марків, І.В. Стоянова, В.П. Антонович, О.В. Мозкова, Н.М. Белявіна. Структура і оптичні властивості фаз у системі EuF₃–CeF₃ // *Фіз. хім. тверд. тіла*. 5(3), сс.525–532 (2004).
- [8] В. Ф. Зінченко., Н. П. Єфрюшина, В. Я. Марків, О. Г. Єрьомін, І. В. Стоянова, Н. М. Белявіна, В. М. Ткач, О. В. Мозкова, М. І. Захаренко. Склад, структура, оптичні та магнітні властивості фаз у системі YbF₃–CeF₃ // *Укр. хім. журн.* 72(3), сс.26–30 (2006).
- [9] В.Ф. Зінченко, Н.П. Єфрюшина, Г.І. Кочерба, О.Г. Єрьомін, В.П. Соболев, О.В. Мозкова, В.Я. Марків, Н.М. Білявіна. Оптичні і експлуатаційні властивості тонкоплівкових покриттів, отриманих методом вакуумного випаровування фторидів РЗМ // *Фіз. хім. тверд. тіла*. 2(3), сс. 351–360 (2001).
- [10] Д. Браун. *Галогениды лантаноидов и актиноидов*. Атомиздат, М. 272 с. (1972).
- [11] Б.Г. Коршунов, В.В. Сафонов. *Галогенидные системы: Справочник*. Металлургия, М. 304 с. (1984).
- [12] Г.В. Ионова, В.Г. Вохмин, В.И. Спицын. *Закономерности изменения свойств лантанидов и актиноидов*. Ин-т физ.химии АН СССР, Наука, М. 240 с. (1990).

В.Ф. Зінченко¹, О.Г. Єрьомін¹, Є.В. Тімухін¹, Н.М. Белявіна², О.В. Мозкова³

Взаємодія і оптичні властивості фази системах на основі фториду Тулію

¹Фізико-хімічний інститут ім. О.В. Богатського НАН України, 86 Люстдорфська дорога, Одеса, 65080, Україна, тел: 380-487-662398; e-mail: vfzinchenko@ukr.net

²Київський національний університет ім. Тараса Шевченка, 64, вул. Володимирська, 01003, Київ, Україна, тел: 80-442-662335; Fax: 80-442-208285, e-mail: belmar@mail.univ.kiev.ua

³Центральне конструкторське бюро «Арсенал», 8, вул. Московська, Київ, 02010, Україна, e-mail: borisgor@i.com.ua

Встановлено фазовий склад продуктів взаємодії у системах TmF₃–LiF та TmF₃–CeF₃ при високих температурах. Виявлено утворення сполуки LiTmF₄ у першій системі та широких областей твердих розчинів – у другій. Утворення LiTmF₄ призводить до зміни характеру смуг 4f–4f електронних переходів у іонах Tm³⁺. Ще різкіші зміни у спектрах дифузного відбиття відбуваються при термічному випаровуванні LiTmF₄ у вакуумі, що супроводжується розкладанням сполуки. У залишку від випаровування, що містить переважно TmF₃, а також у зразках системи TmF₃–CeF₃ спостерігається поява інтенсивних смуг поглинання в УФ – діпазоні спектру. Зроблено висновок про часткове відновлення Tm(III) → Tm(II) та припущення про механізм процесу.

УДК 539.213.2

ISSN 1729-4428

В.М. Рубіш¹, М.Ю. Риган¹, В.П. Перевузнник¹, О.В. Горіна¹, В.В. Товт², С.М. Гасинець¹

Склоутворення, кристалізація і фізико-хімічні властивості сплавів в системах на основі SbSI

¹Ужгородський науково-технологічний центр матеріалів оптичних носіїв інформації ІППІ НАН України, 88000, м. Ужгород, вул. Замкові сходи 4а
e-mail: center_uzh@emil.uz.ua

²Ужгородський національний університет, 88000, м. Ужгород, вул. Підгірна, 46

Наведені технологічні умови отримання стекел у багатокомпонентних системах SbSI-As₂S₃, SbSI-As₂Se₃ і SbSI-GeS₂ та досліджені їх фізико-хімічні властивості. Встановлено, що у стеклах зі вмістом сульфогториду сурми понад 50 мол. % в умовах постійного нагрівання в інтервалі температур T_г-T_с відбувається кристалізація за переважним механізмом з виділенням стабільної фази SbSI. Показано, що розміри кристалічних включень залежать від термочасових умов обробки.

Ключові слова: халькогенідні стекла, сегнетоелектрики.

Стаття поступила до редакції 10.04.2009; прийнята до друку 15.09.2009.

Вступ

Інтерес до вивчення склоподібних матеріалів на основі сульфогториду сурми, який є найбільш яскравим представником класу сегнетоелектриків-напівпровідників A^{VB}V^{IC}VII [1], викликаний можливістю створення на їх основі елементів сегнетоелектричної пам'яті, сегнетоситалів із заданими параметрами, сенсорів різних фізичних величин. В [2,3] було показано, що в матриці склоподібного SbSI при певних термочасових режимах обробки формуються кристалічні включення заданих розмірів та орієнтації з сегнетоелектричними властивостями. Утворення кристалічних зародків та їх ріст супроводжуються аномаліями на температурних залежностях діелектричних параметрів. Діелектрична проникність є закристалізованих стекел досягає значень 50-70 одиниць у вимірювальному полі ~100 В/м, а її температурний коефіцієнт, після ізотермічної витримки при 400 К протягом двох годин, в інтервалі 300-400 К складає (3-4)·10⁻⁴ К⁻¹. На температурних залежностях є і тангенса кута діелектричних втрат tgδ закристалізованих стекел SbSI виявлені особливості, що свідчать про наявність розмитого сегнетоелектричного фазового переходу. При цьому характер особливостей у значній мірі визначається умовами термічної обробки. Ці дані свідчать про можливість одержання сегнетоситалів з певними властивостями шляхом направленої кристалізації склоподібного сульфогториду сурми.

Однак, одержання склоподібного сульфогториду

сурми пов'язано із значними технологічними труднощами. У вигляді скла SbSI одержується тільки у режимі жорсткого гартування (при швидкостях охолодження розплаву ~200-300 К/с) і в невеликих кількостях (1-2 г). В той же час одержання у вигляді скла халькогенідів миш'яку (As₂S₃, As₂Se₃) та германію (GeS₂, GeSe₂, Ge₂S₃, Ge₂Se₃) не викликає особливих труднощів [6,7]. При цьому одним із найкращих склоутворювачів є As₂S₃. Розрахунок показав, що у склоподібному вигляді трисульфід миш'яку можна одержати при дуже низьких швидкостях охолодження розплаву (~4·10⁻⁵ К/с). Для триселеніду миш'яку ця величина складає ~3·10⁻³ К/с. Значно вищі швидкості охолодження (десятки К/с) необхідні для одержання у вигляді скла халькогенідів Ge [3,6,7]. Тому слід очікувати, що введення у сульфогторид сурми халькогенідів миш'яку та дисульфід германію значно підвищить склоутворювальну здатність багатокомпонентних сплавів та дозволить суттєво розширити коло склоподібних матеріалів, в матриці яких можна формувати кристалічну фазу, наділену сегнетоелектричними властивостями.

Дана робота присвячена вивченню особливостей склоутворення, кристалізації і властивостей сплавів в системах SbSI-As₂S₃, SbSI-As₂Se₃ та SbSI-GeS₂ методами фізико-хімічного аналізу.

I. Експериментальна частина

Стекла вказаних систем одержували методом

вакуумного плавлення (~0,01 Па) відповідних сумішей компонентів SbSI, As₂S₃, As₂Se₃, GeS₂. Маса наважок у більшості випадків складала 5-10 г. Для одержання у склоподібному вигляді сплавів, по складу близьких до SbSI, маса наважок була меншою – 1-3 г. Синтез шихти SbSI проводився як з елементарних речовин, взятих у стехіометричному співвідношенні, так і з попередньо приготованих бінарних сполук Sb₂S₃ і SbI₃. Сульфойодид сурми одержано у вигляді полікристалічного зливку охолодженням гомогенізованого протягом 72 год. розплаву від 900 К у режимі виключеної печі. Трисульфід і триселенід миш'яку у склоподібному вигляді одержані охолодженням гомогенізованих протягом 48 год. розплавів від 780 і 800 К, відповідно, на повітрі, а GeS₂ – гартуванням гомогенізованого протягом 72 год. розплаву від 1100 К у холодну (273 К) воду.

Температури і часи гомогенізації розплавів багатокомпонентних сплавів приведені у табл.1. Періодично розплави перемішували. Охолодження більшості розплавів проводилось на повітрі, а розплавів, по складу близьких до сульфойодиду сурми і дисульфиду германію, – у холодну воду.

Характеристичні температури теплових ефектів T_g , T_c , T_m (температури склування (розм'якшення), кристалізації і плавлення, відповідно) визначались методом диференціально-термічного аналізу (ДТА) при швидкостях нагрівання $q=1, 3, 6, 9$ К/хв. Точність визначення температур T_g , T_c , T_m – 0,5 К.

Густина стекол визначалась методом гідростатичного зважування в толуолі. Похибка вимірювань ρ складала 0,5 %.

Дослідження дифрактограм склоподібних, закриталізованих і кристалічних матеріалів проводились на рентгенівському апараті ДРОН-3 з використанням $\text{CuK}\alpha$ -випромінювання ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$).

II. Результати та їх обговорення

Застосовуючи приведену вище методику синтезу у склоподібному вигляді одержані сплави $(\text{SbSI})_{100-x}(\text{As}_2\text{S}_3)_x$, $(\text{SbSI})_{100-x}(\text{As}_2\text{Se}_3)_x$ і $(\text{SbSI})_{100-x}(\text{GeS}_2)_x$ у всьому концентраційному інтервалі. Дослідження показали (рис.1), що одержані матеріали є рентгеноаморфними. Не виявлено мікрокристалічних включень у стеклах і при спостереженні у поляризаційний мікроскоп. В [3], на основі аналізу структурно-термодинамічних і кінетичних умов аморфізації сплавів та факторів, які визначають здатність різних систем до склоутворення, встановлено, що склоутворенню в халькогенідних системах сприяють: ковалентна пов'язаність і

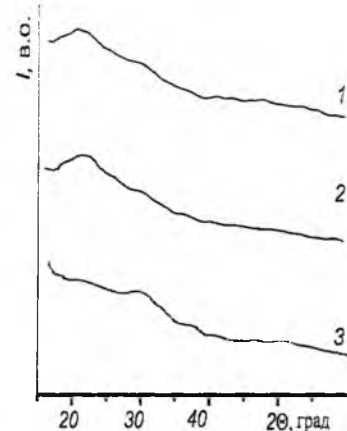


Рис. 1. Дифрактограми стекол $(\text{SbSI})_{80}(\text{As}_2\text{S}_3)_{20}$ (1), $(\text{SbSI})_{90}(\text{As}_2\text{S}_3)_{10}$ (2) і $(\text{SbSI})_{90}(\text{GeS}_2)_{10}$ (3).

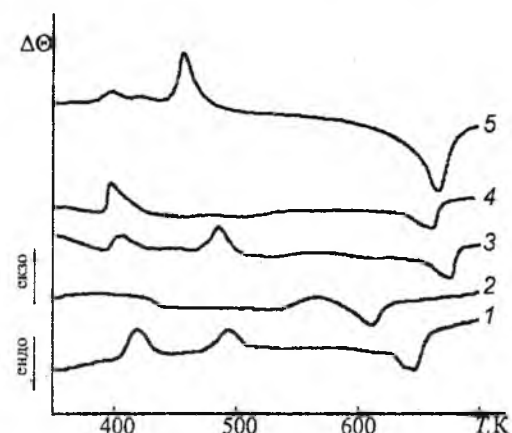


Рис. 2. Криві ДТА стекол $(\text{SbSI})_{80}(\text{As}_2\text{S}_3)_{20}$ (3 К/хв.) (1), $(\text{SbSI})_{55}(\text{As}_2\text{S}_3)_{45}$ (3 К/хв.) (2), $(\text{SbSI})_{80}(\text{As}_2\text{Se}_3)_{20}$ (3 К/хв.) (3), $(\text{SbSI})_{70}(\text{As}_2\text{Se}_3)_{30}$ (3 К/хв.) (4), $(\text{SbSI})_{90}(\text{GeS}_2)_{10}$ (6 К/хв.) (5).

полімерний характер структури, існування змішаних хімічних зв'язків, стерична різноманітність структурних фрагментів, евтектичний характер взаємодії компонентів. Однак, здатність до склоутворення залежить не тільки від типу хімічних зв'язків, але і від їх міцності [8], оскільки процес атомного перегрупування, який проходить під час кристалізації сплавів, може включати розрив деяких і утворення нових зв'язків. Для розриву зв'язків необхідна енергія, яка може бути характеризована температурою склування відповідного складу.

Як показали дослідження спектрів комбінаційного розсіювання світла [9-11], стекла систем $\text{SbSI-As}_2\text{S}_3$ та SbSI-GeS_2 мають наногетерогенну будову. Їх матриця побудована тільки бінарними структурними угрупованнями

Таблиця 1

Режими синтезу багатокомпонентних сплавів			
Параметр	$\text{SbSI-As}_2\text{S}_3$	$\text{SbSI-As}_2\text{Se}_3$	SbSI-GeS_2
Температура гомогенізації, К	720-870	800-870	870-1100
Час гомогенізації, год.	24-36	24-36	36-48

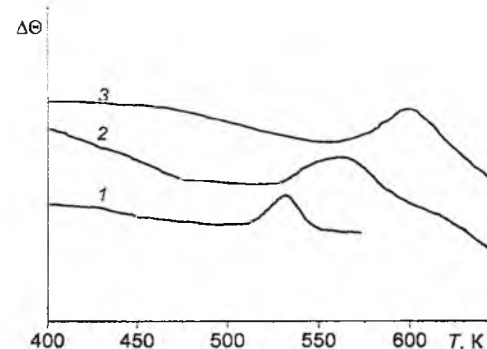


Рис. 3. Криві ДТА скла $(\text{SbSI})_{55}(\text{As}_2\text{S}_3)_{47}$ при різних швидкостях нагрівання, q , К/хв.: 1-3, 2-6, 3-9.

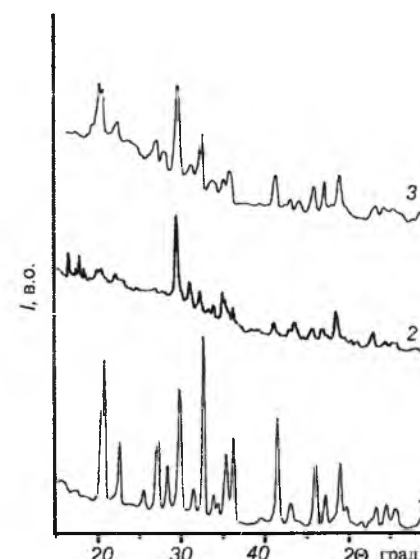


Рис. 4. Дифрактограми полікристалічного SbSI (1) та відпалених протягом 1 год. стекел $(\text{SbSI})_{90}(\text{GeS}_2)_{10}$ (2) $(\text{SbSI})_{80}(\text{As}_2\text{S}_3)_{20}$ (3). Температура відпалу, К: 2 – 413, 3 – 423.

$\text{SbS}_{3/2}$, $\text{AsS}_{3/2}$, $\text{As}(\text{Sb})\text{S}_{3/2}$, SbI_3 , AsI_3 , $\text{GeS}_{4/2}$, GeI_4 . Містить вона і молекулярні фрагменти з гомополярними зв'язками As-As, Sb-Sb, Ge-Ge, S-S, концентрація, розміри і морфологія яких залежать від хімічного складу і технологічних умов одержання. Ці структурні фрагменти суттєво відрізняються будовою (піраміди, тетраедри), ступенем іонності i^+ та міцністю хімічних зв'язків. Наприклад, розраховані за формулою Сцігетті [3] значення i^+ стекел системи Sb-S-I знаходяться в межах 37-45 %. Величина ж полярності зв'язків As-S, As-Se та Ge-S згідно [12] складає відповідно 17, 20 та 16 %.

Саме наявність значної кількості різноманітних поліедрів та змішаних хімічних зв'язків можна пояснити високу здатність багатокомпонентних сплавів систем $\text{SbSI-As}_2\text{S}_3$, $\text{SbSI-As}_2\text{Se}_3$ та SbSI-GeS_2 до склування. Розширення ж областей склоутворення закономірно призводить до істотної зміни фізико-хімічних параметрів стекол, що важливо з точки зору їх практичного використання.

Таблиця 2

Концентраційні залежності густин стекол	
x , мол.%	ρ , 10^3 кг/м ³
$(\text{SbSI})_{100-x}(\text{As}_2\text{S}_3)_x$	
0	4,35
10	4,38
20	4,29
30	4,15
40	3,93
45	3,8
47	3,84
48	3,83
49	3,82
50	3,79
51	3,76
52	3,75
60	3,64
70	3,43
80	3,37
90	3,24
95	3,19
100	3,17
$(\text{SbSI})_{100-x}(\text{As}_2\text{Se}_3)_x$	
20	4,51
30	4,50
40	4,47
50	4,39
100	4,51
$(\text{SbSI})_{100-x}(\text{GeS}_2)_x$	
5	4,27
10	4,24
20	4,19
30	3,99
40	3,86
50	3,72
60	3,55
70	3,28
80	3,04
90	3,02
100	2,67

Дослідження показали (табл. 2), що в системах $\text{SbSI-As}_2\text{S}_3$ та SbSI-GeS_2 при зменшенні вмісту сульфойодиду сурми у складі стекел густина зменшується (від $4,35 \cdot 10^3$ кг/м³ для SbSI до $3,17 \cdot 10^3$ та $2,67 \cdot 10^3$ кг/м³ для As_2S_3 та GeS_2 , відповідно). В системі $\text{SbSI-As}_2\text{Se}_3$ ця величина дещо зростає (до $4,51 \cdot 10^3$ кг/м³ для As_2Se_3). Концентраційні залежності густини для всіх досліджених систем мають S-подібний характер. Слід відмітити, що для стекел системи $\text{SbSI-As}_2\text{S}_3$ S-подібний характер має і концентраційна залежність ширини псевдозаборононої зони [13]. Це свідчить про значний взаємний вплив структурних угруповань, які формують матрицю стекел.

На кривих ДТА більшості вивчених стекел чітко проявляються як ендо- так і екзотермічні теплові ефекти (розм'якшення, кристалізація, плавлення закриталізованої фази). Виміряні при швидкостях нагрівання 3 і 6 К/хв. криві ДТА деяких стекел в

системах $\text{SbSI-As}_2\text{S}_3$, $\text{SbSI-As}_2\text{Se}_3$ та SbSI-GeS_2 наведені на рис.2. В системі $\text{SbSI-As}_2\text{S}_3$ скла з вмістом трисульфиду миш'яку понад 50 мол. % не кристалізуються. Порівнянням кривих ДТА, виміряних при різних швидкостях нагрівання зразків, встановлено, що T_g і T_c стекл із збільшенням q зсуваються в ділянку вищих температур (рис.3). Для швидкостей нагрівання 1 і 9 К/хв. цей зсув, у залежності від складу, може досягати десятки градусів. Наприклад, для скла $(\text{SbSI})_{53}(\text{As}_2\text{S}_3)_{47}$ при зміні q з 3 до 9 К/хв. T_g зростає від 349 до 472 К, а T_c – від 532 до 600 К. При більшій концентрації SbSI у складі стекл різниця в значеннях T_g і T_c у залежності від швидкості нагрівання зменшується. Наприклад, для скла $(\text{SbSI})_{90}(\text{As}_2\text{S}_3)_{10}$ величини змін температур T_g і T_c для $q=3$ і 9 К/хв. складають 5 і 10 К, відповідно. Значення T_m практично не залежить від температури. Така відмінність у залежностях характеристичних температур T_g , T_c , T_m від швидкості нагрівання зумовлена різною тривалістю цих процесів. Крім того, на кривих ДТА стекл систем $\text{SbSI-As}_2\text{S}_3$, $\text{SbSI-As}_2\text{Se}_3$ та SbSI-GeS_2 , по складу близьких до стехіометричного SbSI , виявлені по два екзотермічні ефекти (рис.2, криві 1, 3, 5). Наприклад, для стекл $(\text{SbSI})_{90}(\text{As}_2\text{S}_3)_{10}$ і $(\text{SbSI})_{80}(\text{As}_2\text{S}_3)_{20}$ максимуми цих ефектів знаходяться при 409 і 470 К та 419 і 494 К, відповідно ($q=3$ К/хв.). Для стекл $(\text{SbSI})_{80}(\text{As}_2\text{Se}_3)_{20}$ (3 К/хв.) і $(\text{SbSI})_{80}(\text{GeS}_2)_{20}$ (6 К/хв.) значення температур максимумів 1-го і 2-го ефектів кристалізації становлять 403 і 484 К та 400 і 509 К. При цьому співвідношення інтенсивностей першого і другого ефектів кристалізації залежать від природи компонентів, їх відносного вмісту у складі стекл та технологічних режимів отримання. Наприклад, інтенсивність першого ефекту кристалізації стекл $(\text{SbSI})_{93}(\text{As}_2\text{S}_3)_5$ і $(\text{SbSI})_{90}(\text{As}_2\text{S}_3)_{10}$ значно перевищують інтенсивність другого. В системі ж SbSI-GeS_2 , навпаки. Крім того, температура максимуму 1-го ефекту кристалізації стекл даного розрізу з вмістом GeS_2 до 50 мол. % слабо залежить від складу і знаходиться у межах 395–405 К ($q=6$ К/хв.).

Із збільшенням у складі стекл $(\text{SbSI})_{100-x}(\text{As}_2\text{S}_3)_x$, $(\text{SbSI})_{100-x}(\text{As}_2\text{Se}_3)_x$ вмісту сульфиду та селеніду миш'яку значення T_g і T_c зсуваються в ділянку вищих температур, а їх кристалізаційна здатність зменшується. Тому у подальшому більша увага приділялась дослідженню стекл з вмістом SbSI понад 50 мол.%. Така поведінка концентраційних залежностей T_g і T_c пов'язана, ймовірно, з частковим заміщенням атомів Sb атомами As (або атомів S атомами Se) в бінарних структурних угрупованнях, які формують матрицю склоподібного SbSI , та появою нових структурних фрагментів (наприклад, AsS_3 , AsSe_3 , AsI_3).

Для виявлення природи фази, яка виникає в матриці стекл при нагріванні до температур, близьких до температур кристалізації відповідних складів, проведені рентгеноструктурні дослідження стекл вивчених систем. На рис.4 (криві 2, 3) приведені типові для всіх досліджених матеріалів дифрактограми відпалених протягом 1 год. при 413 і

423 К стекл $(\text{SbSI})_{90}(\text{GeS}_2)_{10}$ і $(\text{SbSI})_{80}(\text{As}_2\text{S}_3)_{20}$, які свідчать про наявність кристалічної фази. На цьому ж рисунку (крива 1) приведена дифрактограма полікристалічного сульфідиду сурми. Видно, що положення рефлексів на дифрактограмах закристалізованих стекл (рис.4, криві 2, 3) досить добре співпадають з положенням інтенсивних ліній на дифрактограмі полікристалічного SbSI . Це свідчить про те, що структура фази, яка виникає в матриці стекл при їх кристалізації, відповідає структурі кристалічного сульфідиду сурми. Такий же висновок випливає із результатів досліджень спектрів комбінаційного розсіювання світла закристалізованих стекл досліджуваних систем [10, 11, 14].

Утворення потрійних ланцюжкових угруповань $\text{SbS}_{3/2}\text{I}$, характерних для кристалічного сульфідиду сурми, в аморфній матриці відбувається у результаті структурної релаксації скла при його розм'якшенні, яка супроводжується розривом та перемиканням хімічних зв'язків Sb-S , Sb-I , As-I , Ge-I та інших у бінарних структурних угрупованнях, які формують структурну сітку стекл вивчених систем [15, 16]. Даний процес супроводжується дифузією атомів на відстані порядку міжатомних.

Як показали дослідження, процесом кристалізації можна керувати зміною термочасових режимів обробки склоподібних сплавів. На рис.5 (криві 2-4) приведені дифрактограми відпалених при температурах 423 і 434 К, які відповідають температурам початку і максимуму першого ефекту кристалізації, протягом 1 і 3 год. стекл $(\text{SbSI})_{90}(\text{As}_2\text{Se}_3)_{10}$. На цьому ж рисунку приведена дифрактограма полікристалічного As_2Se_3 (крива 1), одержаного відпалом скла As_2Se_3 протягом 10 год. при температурі 507 К. Видно, що положення рефлексів на дифрактограмах закристалізованих

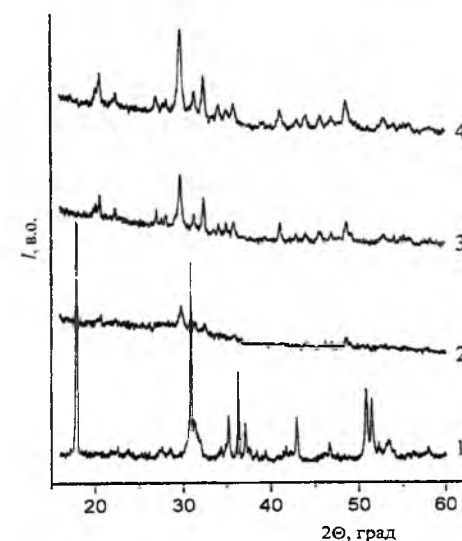


Рис. 5. Дифрактограми полікристалічного As_2Se_3 (1) та відпалених стекл $(\text{SbSI})_{90}(\text{As}_2\text{Se}_3)_{10}$ (2-4) при різних температурах і часах гомогенізації. Температура гомогенізації, К: 2 – 423, 3, 4 – 434. Час гомогенізації, год: 2, 3 – 1; 4 – 3.

стекл $(\text{SbSI})_{90}(\text{As}_2\text{Se}_3)_{10}$ (рис. 5, криві 2-4) співпадають з положенням ліній на дифрактограмі кристалічного SbSI (рис. 4, крива 1), а лінії характерні для полікристалічного As_2Se_3 , на дифрактограмах відпалених стекл не проявляються. Це означає, що як і у випадку стекл систем $\text{SbSI-As}_2\text{S}_3$ та SbSI-GeS_2 , в матриці стекл $(\text{SbSI})_{100-x}(\text{As}_2\text{Se}_3)_x$ з $x < 50$ при кристалізації утворюються кристали сульфідиду сурми. Із збільшенням часу відпалу інтенсивність рефлексів зростає, а їх півширина зменшується (рис.5, криві 3-4). Аналогічні результати одержані і при дослідженні дифрактограм закристалізованих стекл систем $\text{SbSI-As}_2\text{S}_3$ та SbSI-GeS_2 . Це свідчить про зростання розмірів кристалічних включень SbSI у склоподібній матриці і їх структурного упорядкування. Залежать розміри кристалічних включень сульфідиду сурми і від температури відпалу. На рис.5 (крива 2) приведена дифрактограма скла $(\text{SbSI})_{90}(\text{As}_2\text{Se}_3)_{10}$, відпаленого протягом 1 год. при температурі 423 К, яка відповідає початку кристалізації. Видно, що рефлекси, які свідчать про присутність кристалічної фази SbSI , є менш вираженими, ніж при відпалі при більш високих температурах. Одержані результати свідчать про можливість керованої зміни розмірів кристалічних включень сульфідиду сурми в

склоподібній матриці стекл $(\text{SbSI})_{100-x}(\text{As}_2\text{S}_3)_x$, $(\text{SbSI})_{100-x}(\text{As}_2\text{Se}_3)_x$ і $(\text{SbSI})_{100-x}(\text{GeS}_2)_x$ шляхом зміни термочасових режимів відпалу.

Висновки

В результаті досліджень встановлено, що у склоподібному вигляді сплави $(\text{SbSI})_{100-x}(\text{As}_2\text{S}_3)_x$, $(\text{SbSI})_{100-x}(\text{As}_2\text{Se}_3)_x$, $(\text{SbSI})_{100-x}(\text{GeS}_2)_x$, з $x < 80$ можна одержати тільки в режимі жорсткого гартування. Складний характер концентраційних залежностей фізико-хімічних параметрів свідчить про взаємний вплив структурних угруповань, які формують матрицю стекл. В стеклах даних систем з $x < 50$ в умовах неперервного нагрівання в інтервалі температур T_g - T_c відбувається кристалізація за переважним механізмом. Структура фази, яка виникає в матриці стекл при їх кристалізації, не залежить від хімічної природи компонентів і відповідає структурі кристалічного SbSI . Підвищення температури і збільшення часу відпалу призводить до росту розмірів кристалічних включень.

- [1] Е.И. Герзанич, В.М. Фридкин. *Сегнетоэлектрики типа $A^V B^VI C^{VII}$* . Наука, М. 228 с. (1982).
- [2] V.M. Rubish. Thermally stimulated relaxation of SbSI glass structure // *J. of Optoelectronics and Advanced Materials*, 3 (4), pp. 941-944 (2001).
- [3] А.П. Шпак, В.М. Рубиш. *Склоутворення і властивості сплавів в халькогенідних системах на основі миш'яку та сурми*. ІМФ НАНУ, К. 120 с. (2006).
- [4] И.Д. Турияница, П.П. Штец, Т.М. Мельниченко, В.М. Рубиш. Критические скорости охлаждения и стеклообразование в системах Sb-S-I(Br) // *Физ. электроника*, 37, сс. 62-67 (1988).
- [5] V.M. Rubish, M.V. Dobosh, D.G. Shtets, I.I. Shpak, V.V. Rubish, I.M. Yurkin, D.H. Semak, V.I. Fedelech. // Crystallization parameters of non-crystalline antimony chalcogenides // *J. Phys. Studies*, 8 (2), pp. 178-182 (2004).
- [6] А. Фельц. *Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела*. Мир, М. 556 с. (1986).
- [7] Д.И. Блецкан. *Кристаллические и стеклообразные халькогениды Si , Ge , Sn и сплавы на их основе*. ВАТ "Закарпаття", Ужгород. 292 с. (2004).
- [8] Г. Роусон. *Неорганические стеклообразующие системы*. Мир, М. 312 с. (1970).
- [9] В.М. Рубиш, О.Г. Гуранич, В.А. Стефанович, С.М. Гасинец, Г.М. Шпирко, П.П. Штец, П.П. Гуранич. Динамика структуры и оптических параметров стекл системы As_2S_3 - SbSI // *Мат. Міжнар. науково-практ. конф. "Структурна релаксація у твердих тілах"*, Вінниця, Україна. сс. 144-145 (2006).
- [10] V.M. Rubish, O.G. Guranich, V.O. Stefanovich. Raman study of glasses and nanostructures on their basis in As-Sb-S-I systems // *Mat. Intern. Meeting "Clusters and nanostructured materials (CNM'2006)" Uzhgorod, Ukraine*. P.1, pp. 319 (2006).
- [11] V. Rubish, V. Stefanovich, O. Mykaylo. Raman spectra of glasses $(\text{As}_2\text{S}_3)_{100-x}(\text{SbSI})_x$, $(\text{GeS}_2)_{100-x}(\text{SbSI})_x$ and nanostructures on their basis // *Abstr. 12th Intern. conf. on photon scattering in condensed matter (PHONONS 2007), Paris, France*, pp. 363 (2007).
- [12] А.М. Ефимов, В.А. Харьюзов. Диэлектрические свойства и структура халькогенидных стекл систем мышьяк-селен и германий-селен // В кн.: *Стеклообразное состояние*, Наука, Л. сс. 370-373 (1971).
- [13] O.G. Guranich. Optical properties of the glasses of As-Sb-S-I systems // *Mat. Intern. Meeting "Clusters and nanostructured materials (CNM'2006)" Uzhgorod, Ukraine*. P.1, pp. 329 (2006).
- [14] А.Р. Шпак, V.M. Rubish, O.A. Mykaylo, O.G. Guranich, V.V. Rubish, V.O. Stefanovich, P.P. Guranich, M.Yu. Rigan. Nanostructural ferroelectric materials basis on chalcogenide glasses // *Abstr. 1st Intern. Symposium on Innovations in Advanced Mat. for Electronics & Optics (ISIAMEO-1-La Rochell 2006), La Rochell, France*. 3, p. 7 (2006).

- [15] В.М. Рубіш, О.Г. Гуранич, Д.С. Леонов. Формування сегнетоелектричних включень в матриці ХСН // *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*, 3 (4), сс. 911-920 (2005).
- [16] В.М. Рубіш, А.П. Шпак, О.Г. Гуранич, В.В. Рубіш. Механізм утворення нанорозмірних кристалічних включень в матриці ХСН // *Тез. доп. III Укр. конф. з фізики напівпровідників (УНКФН-3), Одеса, Україна*. с. 150 (2007).

УДК 66.971(661.871)

ISSN 1729-4428

V.M. Rubish¹, M.Yu. Rigan¹, V.P. Pervuznyk¹, O.V. Gorina¹, V.V. Tovt², S.M. Gasynets¹

Glassforming, Crystallization and Physico-Chemical Properties of Alloys in Systems on the Basis of SbSI

¹*Uzhgorod Scientific-Technological Center of the Institute for Information Recording NASU,
Zamkovi Skhody 4, 88000 Uzhgorod, Ukraine
e-mail:center_uzh@email.uz.ua*

²*Uzhgorod National University, Uzhgorod, Ukraine*

The technological conditions of obtaining of glass in multinary systems SbSI-As₂S₃, SbSI-As₂Se₃ and SbSI-GeS₂ are given, their physico-chemical properties have been investigated. It has been established that in glasses with antimony sulphoiodide contents above 50 mol % in the conditions of continuous heating in the temperature interval T_g - T_c predominant mechanism with the crystallization separation of the SbSI stable phase takes place. It is shown that dimensions of crystalline inclusions depend on heat and time conditions of treatment.

О.В. Крупко, А.Г. Волощук, Л.П. Щербак Термодинамічний аналіз діаграми стану системи MnS – H₂O

*Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича
Україна м. Чернівці вул. Л. Українки 25
58-48-97, 58-47-44, kрупко@ukr.net*

З метою визначення границь хімічної стійкості і подальшого встановлення умов синтезу у водному розчині сульфиду мангану проведено термодинамічні розрахунки для системи MnS – H₂O. Зроблено аналіз окисно-відновних і протолітичних рівнянь реакцій, можливих у досліджуваній системі, і побудовано діаграму Пурбе та встановлено ряд пріоритетних реакцій, які визначають область хімічної стійкості MnS.

Ключові слова: напівпровідники, термодинамічний аналіз, діаграма Пурбе, окисно-відновний потенціал, рівноважний електродний потенціал.

Стаття поступила до редакції 22.09.2008; прийнята до друку 15.09.2009.

Напівпровідникові халькогеніди Мангану унікально поєднують електрофізичні, фотоелектричні та магнітні властивості, що робить їх перспективними матеріалами для спінелектроніки. Серед відомих методів одержання тонкоплівкових структур важливе місце займають методи хімічного осадження із розчинів. Разом з тим при осадженні із водних розчинів актуальним питанням є хімічна стійкість осаджуваних сульфідів. Особливої гостроти проблема стійкості набуває при осадженні мікро – і нанорозмірних сульфідів. Найбільш повно ця проблема досліджена для хімічного осадження плівок CdS [1-5]. Стосовно хімічного осадження MnS такі дослідження практично, невідомі [6].

Умови хімічного осадження плівок MnS із водних розчинів можуть бути встановлені шляхом визначення параметрів, які забезпечують хімічну стійкість твердої фази MnS у водних розчинах. Одним із шляхів визначення границь хімічної стійкості металів та напівпровідників у водних розчинах є метод побудови діаграм Пурбе [7-9]. Діаграма Пурбе є графічним відображенням залежності рівноважного потенціалу металу або напівпровідника від рН-середовища та активності потенціалвизначального іону. Суть побудови діаграм Пурбе на прикладі системи MnS – H₂O полягає в наступному.

На основі результатів термодинамічного аналізу визначається низка окисно-відновних та протолітичних реакцій, які можливі в системі MnS – H₂O.

Для окисно-відновних реакцій виводяться рівняння залежності рівноважного потенціалу від рН та активності потенціалвизначальних іонів.

Для кислотно-основних реакцій визначаються

Таблиця 1
Вільна енергія Гіббса можливих продуктів взаємодії MnS і H₂O

Речовина	ΔG_{298}^0 кДж/моль	Речовина	ΔG_{298}^0 кДж/моль
MnOH ⁺ (р)	-406,3	MnS (т)	-222,8
Mn(OH) ₂ ⁰ (р)	-615,7	H ₂ S (р)	-27,8
Mn(OH) ₂ (т)	-618,7	HS ⁻ (р)	12,0
Mn(OH) ₃ ⁻	-748,0	S ²⁻ (р)	85,7
MnO (т)	-322,8	HSO ₄ ⁻	-755,0
Mn ₃ O ₄ (т)	-1283	SO ₄ ²⁻ (р)	-744,0
Mn ₂ O ₃ (т)	-887,4	H ₂ O	-237,2
MnO ₂ (т)	-465,0		

границі домінуючого існування продуктів гідролізу катіонів Mn²⁺ та продуктів протонізації аніонів S²⁻.

На основі результатів термодинамічних і протолітичних розрахунків будується діаграма Пурбе.

Зрозуміло, що результати аналізу та діаграми Пурбе дають прогностичні результати щодо механізму реакцій на межі MnS – H₂O.

Для розрахунку діаграми Пурбе нами був зроблений пошук та аналіз термодинамічних і кислотно-основних характеристик речовин, які

Таблиця 2

Залежність рівноважних електродних потенціалів від рН середовища та активності потенціалвизначальних іонів системи MnS – H₂O при T = 298 K

№ п/п	Рівняння реакції	Електродний потенціал
1	$Mn^{2+} + 2e^- = Mn$	$-1,18 + 0,0296 \lg [Mn^{2+}]$ $E^3 = -1,269$
2	$S + 2H^+ + 2e^- = H_2S$	$0,144 - 0,0296 \lg P_{H_2S} - 0,0592pH$ $E^3 = 0,233 - 0,0592pH$
3	$SO_4^{2-} + 10H^+ + 8e^- = H_2S + 4H_2O$	$0,301 + 0,0074(\lg[SO_4^{2-}] - \lg[H_2S]) - 0,074pH$ $E^3 = 0,301 - 0,074pH$
4	$HSO_4^- + 7H^+ + 6e^- = S + 4H_2O$	$0,339 + 0,0099 \lg [HSO_4^-] - 0,0693pH$ $E^3 = 0,309 - 0,0693pH$
5	$SO_4^{2-} + 8H^+ + 6e^- = S + 4H_2O$	$0,357 + 0,0099 \lg [SO_4^{2-}] - 0,0792pH$ $E^3 = 0,327 - 0,0792pH$
6	$MnS + 2H^+ + 2e^- = Mn + H_2S$	$-0,984 - 0,0592pH - 0,0296 \lg P_{H_2S}$ $E^3 = -0,895 - 0,0592pH$
7	$MnS + H^+ + 2e^- = Mn + HS^-$	$-1,192 - 0,0296pH - 0,0296 \lg [HS^-]$ $E^3 = -1,103 - 0,0296pH$
8	$MnS + 2H^+ = Mn^{2+} + H_2S$	$pH=6,32$
9	$Mn^{2+} + SO_4^{2-} + 8H^+ + 8e^- = MnS + 4H_2O$	$0,249 + 0,0074 \lg ([SO_4^{2-}] \cdot [Mn^{2+}]) - 0,0592pH$ $E^3 = 0,205 - 0,0592pH$
10	$MnS + 6H_2O = Mn(OH)_2 + SO_4^{2-} + 10H^+ + 8e^-$	$0,359 + 0,0074 \lg [SO_4^{2-}] - 0,074pH$ $E^3 = 0,337 - 0,074pH$
11	$Mn(OH)^+ + SO_4^{2-} + 9H^+ + 8e^- = MnS + 5H_2O$	$0,326 + 0,0074 \lg [Mn(OH)^+] \cdot [SO_4^{2-}] - 0,0666pH$ $E^3 = 0,282 - 0,0666pH$
12	$MnO + SO_4^{2-} + 10H^+ + 8e^- = MnS + 5H_2O$	$0,383 + 0,0074 \lg [SO_4^{2-}] - 0,074pH$ $E^3 = 0,361 - 0,074pH$
13	$MnS + 2H_2O = Mn(OH)_2 + S^{2-} + 2H^+$	$pH=13,2$
14	$MnS + 2e^- = Mn + S^{2-}$	$E^3 = -1,476$
15	$Mn_3O_4 + 2H_2O + 2H^+ + 2e^- = 3Mn(OH)_2$	$0,462 - 0,0592pH$
16	$Mn_3O_4 + 16H^+ + 3SO_4^{2-} + 10e^- = 3MnS + 2H_2O$	$1,0 + 0,0178 \lg [SO_4^{2-}]^3 \cdot [H^+]^{16}$ $E^3 = 0,947 - 0,0947pH$
17	$2MnO_2 + 2H^+ + 2e^- = Mn_2O_3 + H_2O$	$1,014 - 0,0592pH$
18	$MnO_2 + 4H^+ + 2e^- = Mn^{2+} + 2H_2O$	$pH=0,739$
19	$3Mn_2O_3 + 2H^+ + 2e^- = 2Mn_3O_4 + H_2O$	$0,689 - 0,0592pH$
20	$Mn_3O_4 + 2H^+ + 2e^- = 3MnO + H_2O$	$0,217 - 0,0592pH$
21	$Mn^{2+} + H_2O = MnO + 2H^+$	$pH = 7,66$
22	$H_2S = H^+ + HS^-$	$pH = 7,0 + \lg ([HS^-]/[H_2S])$
23	$HS^- = H^+ + S^{2-}$	$pH = 12,6 + \lg ([S^{2-}]/[HS^-])$
24	$HSO_4^- = H^+ + SO_4^{2-}$	$pH = 1,82 + \lg ([SO_4^{2-}]/[HSO_4^-])$

E³ – електродний потенціал при концентрації потенціалвизначальних іонів C = 1·10⁻³ моль/л

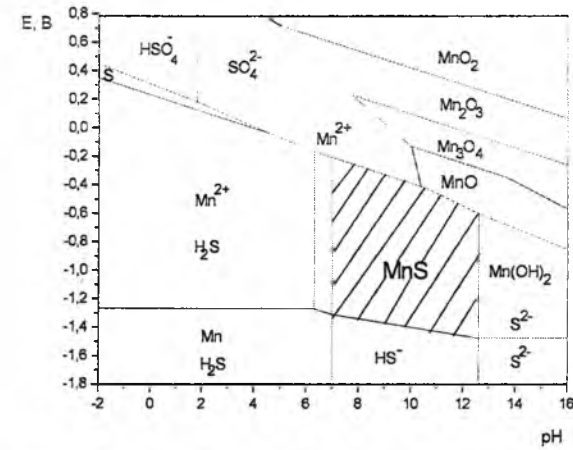


Рис. 1. Діаграма Пурбє для системи MnS-H₂O.

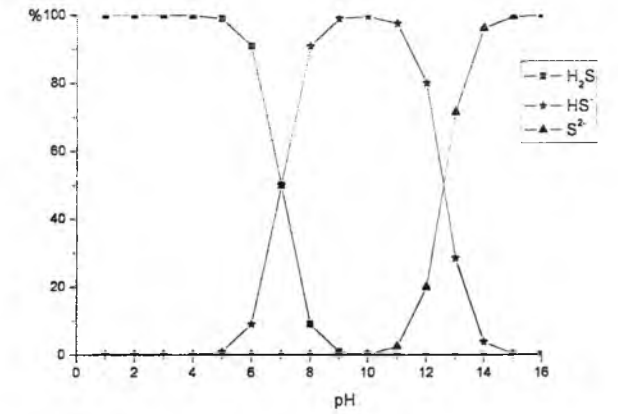


Рис. 2. Діаграма розподілу протонуваних іонів сульфідів як функція рН системи MnS-H₂O.

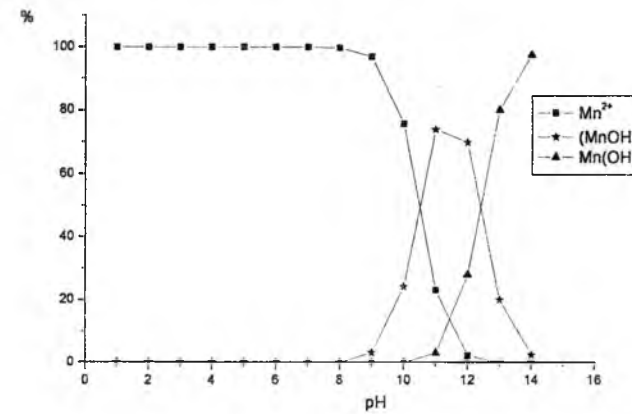


Рис. 3. Діаграма розподілу гідроксокомплексів Мангану як функції рН системи MnS-H₂O

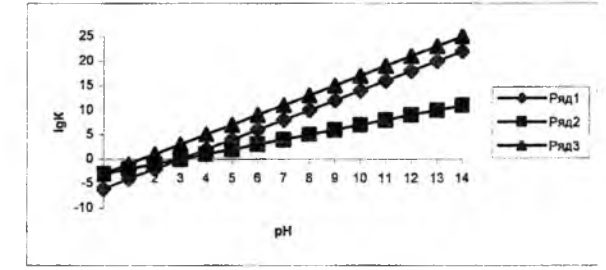


Рис. 4. Вплив рН на значення константи рівноваги реакції розчинення MnS за схемами 6-8. Ряд 1 – розчинення MnS за рівнянням 6 Ряд 2 – розчинення MnS за рівнянням 7 Ряд 3 – розчинення MnS за рівнянням 8

можуть бути потенційними продуктами хімічної взаємодії MnS з водним середовищем (табл.1).

Рівноважні процеси, що відбуваються на межі розділу фаз, представлені рівняннями окисно-відновних та протолітичних хімічних реакцій, які зведені в табл.2. Крім цього, в табл.2. представлено рівняння залежностей рівноважних потенціалів окисно-відновних реакцій від величини рН – середовища та концентрації потенціалвизначальних іонів. Для кислотно-основних реакцій виведені рівняння, які відображають взаємозв'язок між рівноважними концентраціями, константою рівноваги та величиною рН (табл.2.). На підставі даних табл.1. та отриманих результатів (табл.2.) побудована діаграма Пурбє для системи MnS-H₂O (рис.1.).

Необхідно відмітити, що представлена на рис. 1 діаграма стосується концентрації потенціалвизначальних іонів C=1·10⁻³ моль/дм³. Ця концентрація вибрана по тій причині, що при хімічному осадженні мікро- і нанорозмірних сульфідів в основному використовуються саме такі

концентрації. Для визначення оптимальних умов осадження MnS важливим фактором є насамперед встановлення термодинамічних границь області існування MnS у вигляді твердої фази.

Як видно із діаграми (рис. 1), межі існування твердої фази визначаються низькою окисно-відновних та протолітичних реакцій. Так, в області від'ємних значень рівноважних потенціалів (E<-1,269 В) нижня межа хімічної стійкості MnS описується рівняннями 6 та 7 (табл.2.)

При нижчих значеннях рівноважного потенціалу тверда фаза MnS зазнає електро-хімічної деструкції з утворенням фази металічного Мангану. При цьому в залежності від рН водного середовища продуктами реакції можуть бути H₂S (рН<7), HS⁻ (7<рН<12,6), S²⁻ (рН>12,6). Таким чином, катодно відновлюючи MnS при потенціалах E< -1,269 В, можна отримувати поверхню часток MnS, збагачену металічною компонентою.

Верхня границя існування твердої фази MnS визначається процесами окислення напівпровідника, яким відповідають реакції 9 та 12. При потенціалах,

вищих за – 0,24 В, та значення рН < 7,66 MnS розчиняється із утворенням іонів Mn²⁺ та SO₄²⁻. Зниження потенціалу та зміщення рН в область нейтральних та лужних областей змінює характер взаємодії на міжфазній межі MnS – H₂O.

В інтервалі рН 10,4 ÷ 10,67 термодинамічно більш вигідним є розчинення MnS з утворенням іонів (MnOH)⁺ (р-ня 11, табл. 2.). Вказаний інтервал рН, як видно із діаграми розподілу гідроксокомплексів мангану, співпадає із областю, в якій іони (MnOH)⁺ є домінуючими (рис.3). Подальше зниження потенціалу та підвищення рН середовища створює умови для формування на поверхні часток MnS твердої фази MnO (р-ня 12 табл. 2.).

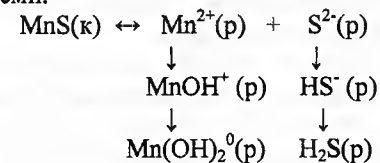
В сильно лужному середовищі (рН > 13,2) окислення манган сульфідів супроводжується утворенням на поверхні часток фази Mn(OH)₂. При цьому в залежності від окисно-відновного потенціалу системи другим продуктом розчинення може бути S²⁻ (при E < -0,616 В), рівняння 13, (табл. 2.) та SO₄²⁻ (р-ня 10 табл. 2.), якщо окислення відбувається при більш високих значеннях потенціалу.

Із вище викладеного випливає, що змінюючи рН середовища та окисно-відновний потенціал системи можна отримувати частки MnS, імібілізовані поверхневими фазами MnO та Mn(OH)₂.

Область достовірного осадження MnS на діаграмі (рис. 1.) відображено заштрихованою ділянкою, яка відповідає інтервалу рН від 6,66 до 13,2 та областю значення окисно-відновного потенціалу від -1,269 В до -0,616 В.

При потенціалах, нижчих ніж -1,269 В, можна отримувати частки не стехіометричного MnS, поверхня яких збагачена металічною компонентою. При потенціалах вищих -0,616 В можливе осадження MnS із включенням фази MnO, яка з подальшим підвищенням окисно-відновного потенціалу може переходити послідовно в оксиди Мангану Mn₃O₄, Mn₂O₃, MnO₂ (рис.1.).

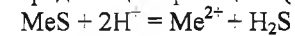
Процеси розчинення кристалічної фази MnS у водному середовищі можна представити у вигляді схеми:



Діаграми розподілу гідроксокомплексів Мангану та протонів Сульфід-іонів в залежності від рН водного середовища представлені на рис. 2, 3.

Аналіз представлених діаграм дозволяє чітко визначити області рН термодинамічної та

протолітичної стійкості іонних форм Мангану і Сульфиду. Враховуючи цей розподіл (рис. 2,3) можна прогнозувати розчинення манган сульфідів у сильноокислому середовищі за реакцією (8):



При рівноважній концентрації продуктів розчинення C = 1·10⁻³ моль/дм³ реакція 8 має місце при рН < 6,32.

Константа рівноваги реакції (8) являє собою відношення : добутку розчинності MeS до загальної константи дисоціації H₂S [10]:

$$K_p = \text{DP}_{\text{MeS}} / K_1 \cdot K_2$$

Результати розрахунку констант рівноваги та енергії Гіббса за стандартних умов показали, що у випадку розчинення MnS ці величини дорівнюють відповідно 1·10⁴ та -22,7 кДж/моль.

Відомо [11], що суттєвий вплив на розчинність сульфідів спричиняє величина рН водного середовища. Керуючись рекомендаціями [12] нами були розраховані залежності констант рівноваги реакцій 6-8 від рН (рис.4.). Аналіз даних, представлених на рис.4, показує, що термодинамічно ймовірне розчинення MnS за вище згаданими реакціями починається при певних значеннях рН середовища. Так, для реакції 6 це значення рН становить 1,5, а розчинення MnS за реакціями 7 та 8 починається при рН > 3.

Висновки

На основі результатів термодинамічного аналізу окисно-відновних та протолітичних реакцій в системі MnS-H₂O визначено границі області існування твердої фази MnS у водному середовищі. Показано, що область існування твердої фази визначається значенням рН водного середовища та величиною рівноважного електродного потенціалу MnS. Верхня границя хімічної стійкості MnS визначається рівняннями окислення напівпровідника згідно з реакціями 9 та 12 (табл. 2) з утворенням MnO та Mn²⁺ при потенціалах, вищих за -0,6 В. В кислих середовищах (рН < 7) MnS розчиняється за реакціями 8 та 9 (табл. 2) з утворенням Mn²⁺. В області сильно лужних середовищ (рН > 12) тверда фаза MnS розчиняється згідно з рівнянням 13 (табл.2) з утворенням Mn(OH)₂. Нижня границя хімічної стійкості твердої фази MnS в області рН 7 ÷ 12,46 та при потенціалах нижчих -1,31 В. В даній області MnS зазнає електро-хімічної деструкції за рівнянням 7 (табл. 2).

[1] Г.А. Китаев, Т.П. Большикова., Г.М. Фофанов и др. Термодинамическое обоснование условий осаджения сульфидов металлов тиомочевинной из водных растворов // *Тр. Уральского политехнического института.* (№ 170), С.113-126, (1968).

[2] Г.А. Китаев, В.Ф. Марков, Л.Н. Маскаева. Условия формирования поликристаллических пленок A^{IV}B^{VI} – A^{VI}B^{VI} и твердых растворов на их основе. В кн. : *Физика кристаллизации. Тверь: Изд. Тверск. Гос. Ун-та.* С.29-38, (1994).

[3] Я.А. Угай, Е.М. Авербах, А.С. Скуратов, Т.В. Гаврикова. Анализ условий химического осаждения пленок сульфида кадмия, *ЖНХ*, т.35, (Вып. 9), с.2192, (1990).

[4] В.М. Марков, Л.Н. Маскаева, Л.Д. Лошкарева, С.Н. Уймин, Г.А. Китаев. Получение твердых растворов замещения в системе свинец – олово – селен соосаждением из водных растворов.// *Изд.РАН. Неорганические материалы*, Т. 33, (№6), С.665-668, (1997).

[5] Л.Н. Маскаева. Гидрохимический синтез, структура и свойства пленок пересыщенных твердых растворов замещения Me_xPb_{1-x}S (Me – Zn, Cd, Cu, Ag). *Автореф. Дис. на соискание ученой степени д. х. н.*, Екатеринбург, (2004).

[6] Pramanik P., Akhter M.A., Basu P.K. A solution growth technique for the deposition of manganese sulphide thin film. // *Thin Solid films*. 158, (№2), 271-275, (1988).

[7] Catonne J. – C. Propriétés électrochimiques du cadmium. // *Trait. Surface*, 20, (№166), 15-22, (1979).

[8] А.Г. Волощук, Н.И. Ципишук. Зависимость равновесного потенциала от рН для системы CdTe – H₂O. // *Изд.РАН. Неорганические материалы*. Т. 38, (№11), С.1-4, (2002).

[9] С.Г. Дремлюженко, А.Г. Волощук, З.И. Захарук, И.Н. Юрийчук. Термодинамический прогноз и потенциометрическое исследование процессов растворения Cd_{1-x}Zn_xTe в кислых и щелочных средах.// *Изд.РАН. Неорганические материалы*. Т. 44, (№1), С.26-34, (2008).

[10] И.Т. Горонковский, Ю.П. Назаренко, Е.Ф. Некряч. *Краткий справочник по химии*. Киев, Наукова думка, 830 с. (1987).

[11] А.Р. Котельников, В.А. Кузнецов, А.Н. Лобачев. Устойчивость и кристаллизация CdS , PbS в щелочных высокотемпературных растворах. // *Изд.АН. Неорганические материалы*. Т. 12, (№6), С.986-989, (1976).

[12] В.А. Киреев. *Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций*. М., Химия, 536 с, (1975).

O.V. Krupko, A.G. Voloshchuk, L.P. Shcherbak

Thermodynamic Analysis of the Phase Diagram of MnS – H₂O System

Chernivtsi State university named by Yu. Fedckovych, Chernivtsy, Ukraine

Thermodynamic calculations for MnS-H₂O system have been carried out for defining of their chemical stability limits and for proposing of synthesis condition of MnS in water solution. Analysis of possibilities redox and protolitic chemical reactions for this system and Purbe diagram have been made and series of priority reactions for the stability region of MnS were determined.

УДК 539.261

ISSN 1729-4428

Д.М.Фреїк, Н.І. Дикун, В.М. Бойчук, Р.І. Запужляк

Термоелектричні властивості шаруватих структур у системах PbTe-Bi(Sb)₂Te₃

Фізико-хімічний інститут;
Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, Україна, 76000

Визначено основні термоелектричні параметри – коефіцієнт термо-е.р.с.(α), електропровідність (σ), теплопровідність (k), питому термоелектричну потужність ($\alpha^2\sigma$), термоелектричну добротність ($Z=\alpha^2\sigma/k$) та безрозмірну термоелектричну ефективність (ZT), – синтезованих сполук PbBi₄Te₇ та PbSb₂Te₄ як стехіометричного складу, так і з надлишком телуру до 1 ат.%. Показано, що полікристалічний матеріал має кращі термоелектричні характеристики від монокристалів відповідних складів. Надстехіометричний телур зумовлює зменшення теплопровідності за рахунок високої концентрації точкових дефектів.

Ключові слова: шаруваті кристали, термоелектрична добротність, пломбум телурид, тверді розчини.

Стаття постуила до редакції 15.03.2009; прийнята до друку 15.09.2009.

Вступ

Вузкощілинні напівпровідникові сполуки IV-VI привертають увагу дослідників через широке їх використання у термоелектриці для генерування потужності у середній області температур (500-700) К[1]. Зазначимо, що PbTe був одним із перших термоелектричних матеріалів дослідженим А.Ф. Йоффе і його співробітниками ще у середині минулого століття, коли було відродження інтересу до термоелектрики[2]. Сполуки III-V(Bi₂Te₃, Sb₂Te₃) – ефективні термоелектричні матеріали для кімнатних температур[3].

Відомо[4], що термоелектрична добротність(Z) матеріалу визначається коефіцієнтом термо-е.р.с.(α), питомої електропровідності(σ) та суми електронної(k_e) та граткової (k_r) складових теплопровідностей ($k=k_e+k_r$) через співвідношення $Z=\alpha^2\sigma/k$. Зрозуміло, що великі Z , за значенням якого визначається комерційне використання термоелектричного матеріалу, залежить від α і σ , які є чутливим до природи електронних станів. При цьому зменшення граткової складової теплопровідності, яка визначається фононним спектром кристалу, є одним із ефективних напрямків підвищення значення термоелектричної добротності. У зв'язку із цим йде пошук нових сполук із складними кристалічними структурами, для яких характерно низьке значення теплопровідності. Серед них відзначаються сполуки у квазібінарних системах A^{IV}B^{VI}-C₂V₃^{VI}(A^{IV} – Ge, Sn, Pb; C^V – Bi, Sb; B^{VI} – Te).

Зокрема, шаруваті структури n-PbBi₄Te₇ та p-PbSb₂Te₄[5,6]

У роботі наведено результати дослідження термоелектричних властивостей полікристалічних структур PbBi₄Te₇ і PbSb₂Te₄ як стехіометричного складу, так і з надлишком телура.

І. Фізико-хімічні властивості

У роботах [5, 6] детально досліджені діаграми стану систем PbTe-Bi(Sb)₂Te₃, так як у них утворюються гомологічні ряди шаруватих сполук типу n PbTe-mBi(Sb)₂Te₃ та існує значна кількість різних змішаношаруватих сполук, серед яких термодинамічно стійкими є PbBi₄Te₇ та PbSb₂Te₄. Зокрема, кристали PbBi₄Te₇ мають 12- шарову кристалічну гратку, просторова група R3m1z параметрами $a=4,426\text{\AA}$ і $c=23,892\text{\AA}$. Елементарна комірка містить шарові пакети двох типів: один семишаровий TeBiTePbTeBiTe і один п'ятишаровий TeBiTeBiTe. Зв'язок між шарами має слабкий ван-дер-ваальсовий характер взаємодії. Автори[6] вважають, що у границі PbBi₄Te₇ найбільш ймовірними донорними дефектами, відповідальними за n-тип провідності, можуть бути дефекти заміщення типу Bi_{Pb}⁺ і антиструктурні дефекти Te_{Bi}⁻ та Te_{Pb}⁺. Так як матеріал має стійку електронну провідність, то катіонні вакансії (V_{Pb}²⁻, V_{Bi}³⁻), які є акцепторами, не можуть бути домінуючими точковими дефектами. Значна кількість точкових дефектів підтверджується високою концентрацією

носіїв заряду $n=(1,5-2,2)10^{20}\text{см}^{-3}$ [6].

Кристали PbSb₂Te₄ мають 21- шарову структуру із параметрами гратки $a=4,350\text{\AA}$ і $c=41,712\text{\AA}$. Для них характерна висока ступінь розпорядкування як у катіонній, так і у аніонній підгратках. Можливими точковими дефектами донорного типу можуть бути дефекти заміщення Sb_{Pb}⁺ і антиструктурні дефекти Te_{Pb}⁺ і Te_{Sb}⁺, а акцепторними – дефекти заміщення Pb_{Sb}⁻ і антиструктурні дефекти Pb_{Te}²⁻ і Sb_{Te}⁻. Значна концентрація нестехіометричних точкових дефектів є причиною великої концентрації дірок $p\approx 1,0\cdot 10^{20}\text{см}^{-3}$ [6].

II. Методика експерименту і результати

Зразки досліджуваних сполук отримували методом синтезу вихідних компонент високого класу

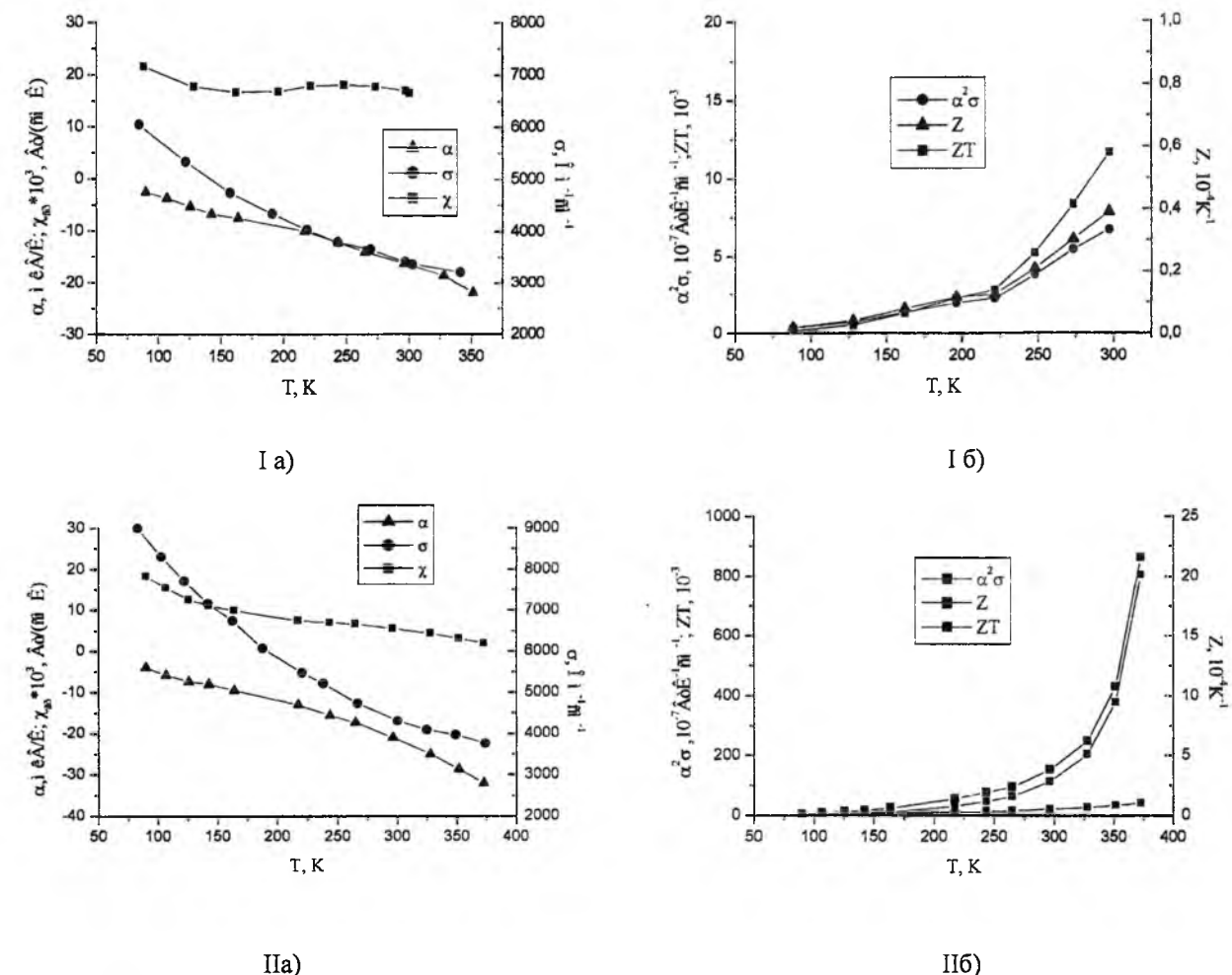
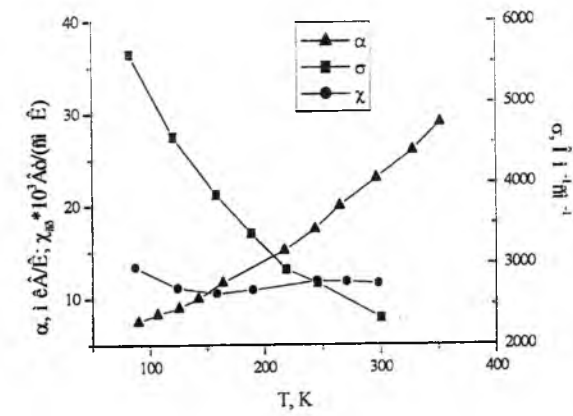
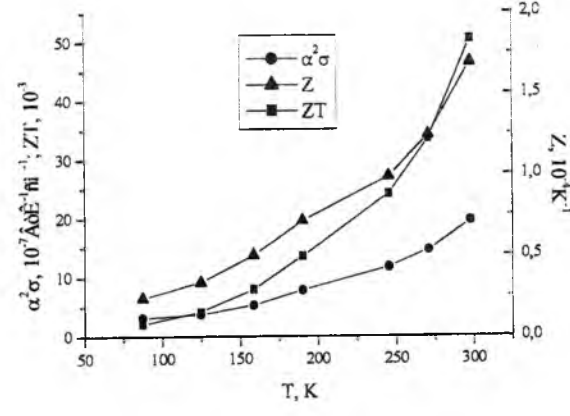


Рис. 1. Температурні залежності (а) коефіцієнтів термо-е.р.с. (α), граткової теплопровідності (χ), електропровідності(σ) та (б) термоелектричних параметрів $\alpha^2\sigma$, Z і ZT кристалів n-типу PbBi₄Te₇ (I а, I б) і PbSb₂Te₄ (II а, II б).

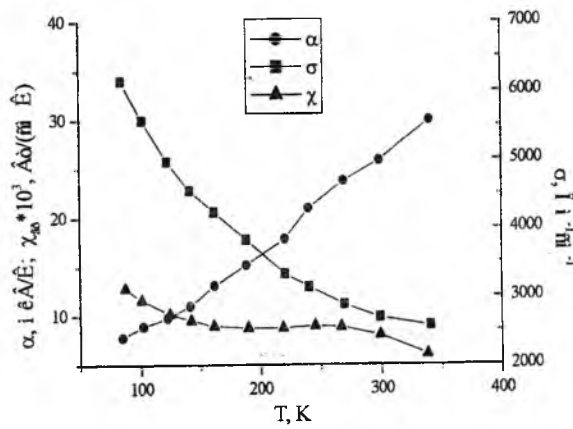
чистоти - свинець марки С-000, сурма – СУ-000, вісмут Ви-000 і телур Т-В4, - взяті у відповідних масових співвідношеннях, що відповідають хімічним формулам PbSb₂Te₄ та PbBi₄Te₇ відповідно. Синтез сполук проводили при (1050-1100) К у кварцових вакуумованих ампулах на протязі (5-6) год. Після охолодження ампул до кімнатних температур синтезований матеріал піддавали наступному гомонізуючому відпалу при температурі 1250 К на протязі (1-2)год. Отриманий матеріал (злиток) зробили і пресували у вигляді брикетів, поверхні яких шліфували до розмірів (1×2×10)мм³ для вимірювання термоелектричних параметрів – коефіцієнта термо-е.р.с.(α), питомої електропровідності (σ) та коефіцієнта електропровідності (k) згідно стандартних методик [7].



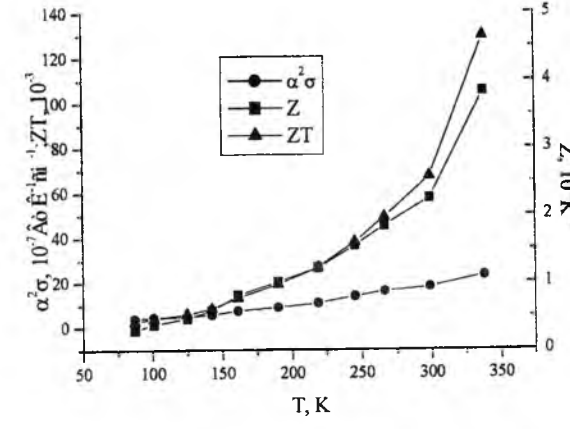
Ia)



Iб)



IIa)



IIб)

Рис. 2. Температурні залежності (а) коефіцієнтів термо-е.р.с. (α), граткової теплопровідності (χ), електропровідності(σ) та (б) термоелектричних параметрів $\alpha^2\sigma$, Z і ZT кристалів р-типу $PbSb_2Te_4$ (I а, I б) і $PbSb_2Te_4 <Te>$ (II а, II б).

Рентгенодифракційний фазовий аналіз синтезованих матеріалів, проведений на ДРОН-2 із Си-антикатодом, підтверджує домінування досліджуваних структур.

Деякі дані із результатів дослідження термоелектричних властивостей сполук наведено у таблиці та рис. 1, 2.

III. Аналіз результатів дослідження

Слід звернути увагу на наступне. У полікристалічних матеріалах як стехіометричного складу, так і з надлишком телура коефіцієнт теплопровідності значно менший, а коефіцієнт термо-е.р.с. більший ніж для монокристалів (табл.) Такий стан має добре пояснення, враховуючи дві обставини. Полікристал характеризується наявністю

значної кількості міжзеренних меж із розпорядкованою структурою, яка і створює додаткові області для розсіювання фонових, тобто вони – межі, - у значній мірі, формують фононний спектр матеріалу. Це є причиною зменшення величини граткової теплопровідності, що і спостерігається на експерименті. Це по-перше. По-друге, надлишковий телур, внаслідок значного розпорядкування катіонної підгратки через утворення антиструктурних дефектів Te_{Bi}^+ (Te_{Sb}^-) і Te_{Pb}^+ призводить до суттєвого зменшення граткової складової теплопровідності, що є причиною збільшення величини термоелектричної добротності. Крім того, на величину граткової теплопровідності суттєво впливають флуктуації атомних мас і напруження, що виникають внаслідок змішаної залежності позицій у кристалічній структурі складних тринарних сполук.

Коефіцієнт термо-е.р.с. і електропровідність визначаються величиною концентрації основних носіїв та станом кристалічної структури матеріалу. Так, зокрема, для $p-PbBi_4Te_7$ надлишковий телур є донором, тому спостерігається деяке зростання питомої електропровідності за рахунок збільшення концентрації електронів (табл.). У той же час для $p-PbSb_2Te_4$, за тієї ж активності телуру (Te_{Pb}^+ , Te_{Sb}^-), має місце зменшення концентрації носіїв і, відповідно, питомої електропровідності(табл.). Більш суттєво на поведінку вільних носіїв заряду впливають енергетичні бар'єри на межах зерен із-за акцепторної дії атмосферного кисню, який дифундує в полікристалічний матеріал і скупчується на них. При цьому, внаслідок селекції за енергіями вільних носіїв, має місце зростання величини термо-е.р.с.(табл.)

Характер температурних залежностей кінетичних коефіцієнтів α , σ і k для полікристалів (рис.1, 2) ідентичний до таких же монокристалічних зразків[6]. Різниця має місце тільки у їх абсолютних значеннях. Спостережувальний характер зміни електропровідностей з підвищенням температури(рис.1, 2- Ia, IIa) характерний для вузькощільних напівпровідників. Деяке зменшення коефіцієнта теплопровідності при цьому (рис. 1,2 – Ia, IIa) пов'язане із зростанням величини ангармонізму кристалічної гратки і більш ефективному розсіюванню фонових.

Основні енергетичні термоелектричні характеристики $\alpha^2\sigma$, Z і ZT досліджуваних полікристалічних матеріалів із підвищенням температури зростають (рис. 1, 2- Iб, IIб). Це пов'язано із домінуючим впливом коефіцієнта термо-е.р.с., який різко зростає при незначному зменшенні електропровідності і, особливо, коефіцієнта

теплопровідності (рис.1, 2 – Ia, IIa). При цьому введення надлишкового телура призводить до певної оптимізації термоелектричних параметрів (рис.1,2 – IIб) за рахунок зменшення величини граткової теплопровідності (рис.1, 2 – IIa).

Висновки

1. Синтезовано і досліджено термоелектричні властивості тринарних шаруватих структур $p-PbBi_4Te_7$ та $p-PbSb_2Te_4$.

2. Встановлено, що полікристалічні зразки як стехіометричного складу, так і з надлишком телуру мають оптимізовані термоелектричні параметри.

3. Показано, що покращення термоелектричних параметрів пов'язано із зменшенням теплопровідності та збільшення коефіцієнта термо-е.р.с. за рахунок структурного розпорядкування на межах зерен та високої концентрації точкових дефектів.

Робота виконана за державним замовленням МОН України (Дз/507-2009), державний реєстраційний номер 0109U007537.

Фреїк Д.М. – заслужений діяч науки і техніки України, академік Академії наук вищої школи України, доктор хімічних наук, професор, директор Фізико-хімічного інституту, завідувач кафедри фізики і хімії твердого тіла;
Дикун Н.І. – аспірант;
Бойчук В.М. – кандидат хімічних наук, доцент;
Запужляк Р.І. – кандидат фізико-математичних наук, доцент.

Таблиця
Порівняльні дані термоелектричних параметрів монокристалічних і полікристалічних зразків $PbBi_4Te_7$ та $PbSb_2Te_4$ при 300 К

Параметри	$PbSb_2Te_4$ при 300 К	
	$PbSb_2Te_4$	$PbBi_4Te_7$
Монокристали[6]		
α , мкВ ⁻¹	26	-18
$\sigma \cdot 10^{-3}$, Ом ⁻¹ см ⁻¹	2,35	3,36
$k \cdot 10^3$, Вт см ⁻¹ К ⁻¹	29,1	41,5
Полікристали стехіометричні		
α , мкВ ⁻¹	42	-32
$\sigma \cdot 10^{-3}$, Ом ⁻¹ см ⁻¹	2,12	3,08
$k \cdot 10^3$, Вт см ⁻¹ К ⁻¹	19,2	28,3
Полікристали із надлишком телура		
α , мкВ ⁻¹	38	-35
$\sigma \cdot 10^{-3}$, Ом ⁻¹ см ⁻¹	2,04	3,81
$k \cdot 10^3$, Вт см ⁻¹ К ⁻¹	13,6	21,7

- [1] Н.Х. Абрикосов, Л.Е. Шелимова. Полупроводниковые материалы на основе соединений AIVBVI. Наука, М. 196 с. (1975).
- [2] А.Ф.Йоффе. Полупроводниковые термоэлементы. Изд-во АН СССР. М.Л. (1960).
- [3] Л. Н.Анатичук. Термоэлементы и термоэлектрические устройства: Справ очник. Наукова думка. К. (1979).
- [4] В.М. Шперун, Д.М. Фреїк, Р.І. Запужляк. Термоелектрика пилумбу телуриду та його аналогів. Івано-Франківськ, Плай, 250 с. (2000).

- [5] Л.Е. Шелимова, О.Г. Карпинский, Т.Е. Свечникова, Е.С. Авилов, М.А. Кротова, В.С. Земсков. Синтез и структура слоистых соединений в системах $PbTe-Bi_2Te_3$ и $PbTe-Sb_2Te_3$ // *Неорганические материалы*, **40**(12), сС.1440-1447 (2004).
- [6] Л.Е. Шелимова, О.Г. Карпинский, Т.Е. Свечникова, И. Ю. Нихезина, Е.С. Авилов, М.А. Кротова, В.С. Земсков. Влияние легирования кадмием, серебром и телуром на свойства монокристаллов слоистых соединений $PbBi_4Te_7$ и $PbSb_2Te_4$ // *Неорганические материалы*, **44**(4), сс. 436-442 (2008).
- [7] В.А. Семенюк, В.А. Бевз, А.В. Гарматов. Метод измерения термоэлектрических параметров полупроводниковых материалов в широком интервале температур // *Инженерно-физический журнал*. **47**(6), сс.977-984 (1984).

D.M. Freik, N.I. Dykun, V.M. Boychuk, R.I. Zapuhlyak

Thermoelectric Properties of Laminate Structures in the $PbTe-Bi(Sb)_2Te_3$ Systems

*Physicochemical Institute
at the Vasyl Stefanyk PreCarpathian National University
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine, e-mail: freik@pu.if.ua*

Basic thermoelectric parameters were determined – thermo.-e.m.f. coefficient (α), electrical conductivity (σ), thermal conductivity (k), thermoelectric power ($\alpha^2\sigma$), figure of merit ($Z=\alpha^2\sigma/k$) and thermal figure of merit, - of synthesized $PbBi_4Te_7$ and $PbSb_2Te_4$ connections both stoichiometry and compositions with the tellurium surplus by 1 at.%. It is shown that polycrystal material has the better thermoelectric performances than monocrystals of corresponding compositions. Superstoichiometry tellurium causes decreasing of thermal conduction due to the high concentration of point defects.

УДК 538.975;533.2

ISSN 1729-4428

П.П. Горбик¹, І.В. Дубровін¹, Ю.О. Демченко¹, М.М. Філоненко¹, О.А. Дадикін²

Вирощування віскерів кремнію по механізму пар-рідина-кристал

¹*Інститут хімії поверхні ім. О.ОА. Чуйко Національної академії наук України
вул. Генерала Наумова 17, 03164 Київ-164*
²*Інститут фізики Національної академії наук України
пр. Науки 46, 03028 Київ-28*

Розроблено методику одержання на полірованій поверхні кремнію регулярних областей зі статистично розподіленими нанорозмірними частками золота. Досліджено процеси формування нановіскерів кремнію методом пар-рідина-кристал. Вивчено їхню структуру, морфологію і емісійні характеристики.

Ключові слова: наночастинки, віскери, кремній, синтез, емісія.

Стаття постуила до редакції 15.07.2008; прийнята до друку 15.09.2009.

Вступ

Останнім часом активно розробляються матеріали для створення емітерів електронів великої площі для плоских польових емісійних дисплеїв, катодолюмінісцентних джерел світла та ін. У подібних джерелах на відстані 0,4 мм від катода встановлюється люмінесцентний екран, до якого прикладається потенціал $\sim 2 \cdot 10^3$ В. Простір між катодом та екраном відкачується до тиску $p \sim 1,3 \cdot 10^{-4}$ Па. Електричне поле вириває з катода електрони і розганяє їх у бік екрана. Під дією бомбардування електронами екран світиться. Такі джерела світла мають маленькі габарити, високу квантову ефективність і у порівнянні, наприклад, з люмінесцентними лампами - екологічно безпечні. Вони можуть знайти застосування для підсвічування плоских дисплеїв на основі рідких кристалів, що забезпечить високу яскравість і контраст.

Ефективність роботи таких пристроїв у значній мірі залежить від матеріалу і конструктивних особливостей катода, зокрема, рельєфу поверхні і величини потенціалу, що прикладається до електродів. Модифікацію рельєфу поверхні здійснюють іонним або плазмовим впливом, а також термічним травленням полікристалічної поверхні. Одержання регулярних структур здійснюють при вакуумному напилюванні матеріалу з використанням різноманітних масок. Широко використовують можливість створення рельєфу селективним хімічним травленням поверхні. Його характер (вид) може задаватися на поверхні іонно-індуктивними напругами, дислокаційною структурою або зміною сполуки приповерхнього шару.

У роботі вивчені умови і закономірності зміни рельєфу поверхні кремнієвих пластин хімічним нарощуванням методом пар-рідина-кристал (ПРЖК).

Віскери – одні з найбільш перспективних кристалічних матеріалів з унікальним комплексом властивостей. Вони, як правило, мають абсолютну, майже ідеальну бездислокаційну будову, що наближає їхню міцність до теоретичного для даної речовини порогу. Незвична форма кристалів цікава не лише механізмом росту, але і фізико-хімічними характеристиками, які роблять актуальними дослідження в цій області. Віскери дотепер технологічно використовуються досить односторонньо, в основному, як армуючі волокна для створення композиційних матеріалів з покращеними механічними властивостями. Інтерес до синтезу одно- і двохкомпонентних віскерів з напівпровідниковими властивостями обумовлений можливістю їх використання для створення нового покоління мікро- і оптоелектронних приладів. Останнім часом розвивається напрямок, пов'язаний з практичним використанням кремнієвих віскерів як вістрів для атомно- і магнітосилової мікроскопії. Слід зазначити, що дотепер не розроблено відтворюваних і відносно дешевих методів одержання віскерів кремнію із заданими функціональними характеристиками.

I. Методика експерименту

Суть синтезу віскерів методом пар-рідина-кристал полягає в тому, що на кремнієву підкладку тим або іншим способом наносяться регулярні або статистично розподілені структури з металевих

золота. Відповідно до фазової діаграми кремній-золото (рис. 1), при нагріванні на поверхні

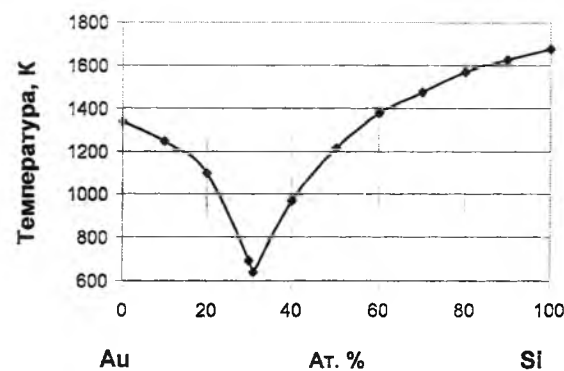


Рис. 1. Діаграма плавкості системи Au-Si [1].

утвориться мікрокрапля сплаву Si-Au, поверхня якої ідеально шорстка в тому розумінні, що там знаходиться значна кількість хімічно активних точок для приєднання атомів і молекул, що попадають на поверхню, і тому вона служить хорошим місцем адсорбції різних речовин. Це означає, що всяка молекула, що вдаряється об краплю, проводить на її поверхні певний час, і там можуть протікати хімічні реакції з виділенням одного з компонентів системи. Останній створює в краплі кристалічне перенасичення, у результаті чого на границі крапля-підкладка відбувається осадження тієї речовини, в області первинної кристалізації якого перебуває сполука розплаву. Під краплею формується віскер, діаметр якого приблизно дорівнює діаметру краплі. Крапля розчину-розплаву залишається на поверхні віскера і піднімається над підкладкою.

II. Експеримент і обговорення результатів

У зв'язку із складністю виготовлення систем однаково орієнтованих нитковидних кристалів для плоских дисплеїв становить інтерес одержання регулярних структур із застосуванням простих методів (фотолітографія, термічне напилювання з використанням різного виду масок), у яких поверхня кожної окремої комірки мала б певний рельєф. Становить певний інтерес одержання комірок зі статистично розподіленими функціональними елементами – віскерами або вістрями, у яких при високій щільності елементів імовірність одержання віскерів з оптимальними електрофізичними параметрами істотно зростає.

Регулярні області покриті плівкою золота товщиною ~50 нм різної геометричної форми (рис. 2) на полірованій поверхні кремнієвої пластини з орієнтацією (111) були отримані термічним напилюванням через маски з регулярно розташованими отворами (~100 мкм) у вакуумі $p \sim 1,3 \cdot 10^{-5}$ Па.

Пластику нагрівали в атмосфері водню при

температурі ~1173 К. При цьому отриманий тонкий шар рідкого сплаву Au-Si самовільно розбивався на окремі краплі розміром від 10 нм до 1 мкм із поверхневою щільністю $\sim 10^7$ см⁻².

Масиви статистично розподілених по полірованій поверхні часток золота вдалося одержати також шляхом седиментації його колоїдних часток із чотирхлористого вуглецю, що добре змочує поверхню кремнію. Колоїдні частки одержували

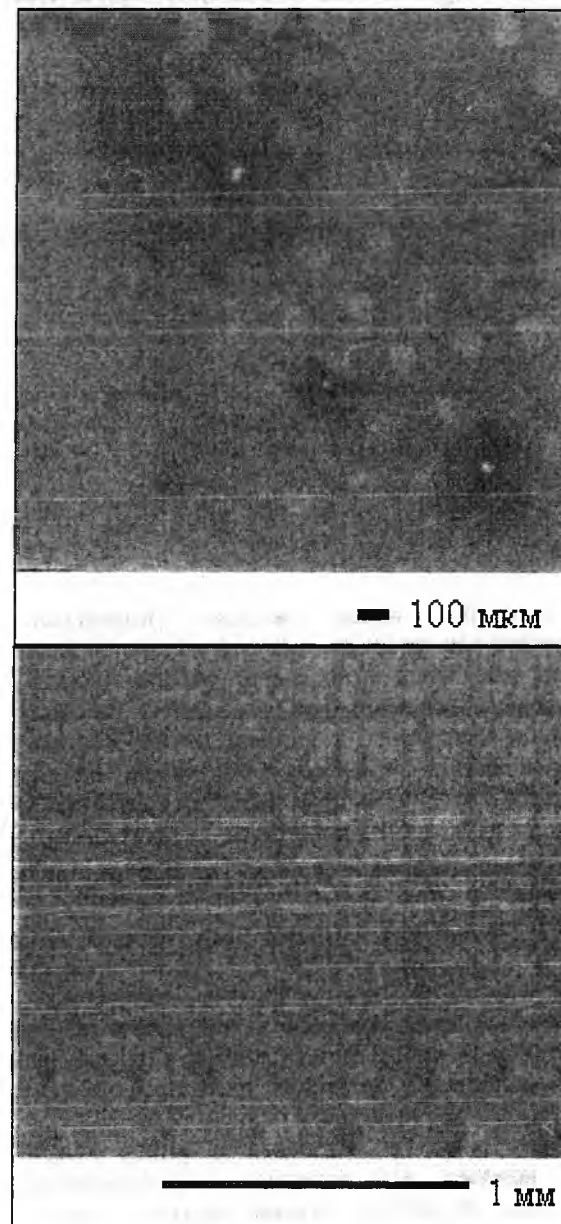


Рис. 2. Напилення через маски локальні області тонких плівок золота.

відновленням золота із сильно розведених розчинів. При цьому воно не випадає в осад, а утворює інтенсивно пофарбовані колоїдні розчини, які можуть бути червоними, синіми, фіолетовими, коричневими і чорними. Так, при додаванні 0,0075 %-ного розчину $H[AuCl_4]$ до 0,005 %-ного розчину солянокислого гідрозину виходив блакитний золь золота, а якщо додати 0,005 %-ний розчин карбонату калію до 0,0025 %-ного розчину $H[AuCl_4]$,

а потім при нагріванні каплями вливати розчин таніну, то виходив червоний золь. При цьому розмір частинок золь за даними АСМ становив від 90 нм до 35 нм, а максимум оптичного поглинання розчину змінювався від 620 до 510 нм.

Термічну обробку отриманих зразків проводили в трубчастій печі в струмені $SiCl_4$, HCl і водню при температурі ~1173 К. При цьому в місцях присутності частинок золота відбувається утворення евтектики Au-Si і її плавлення при температурі плавлення евтектичного сплаву (~613 К) (рис. 3).

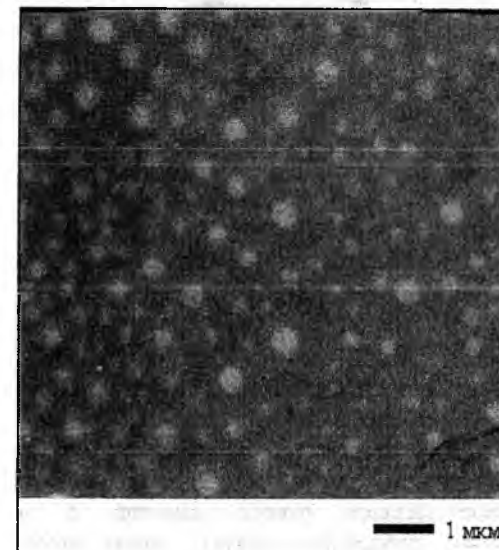
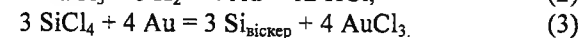
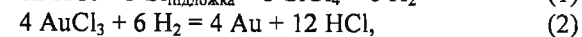
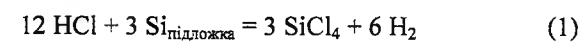


Рис. 3. Колоїдні частинки розчину-розплаву на полірованій поверхні кремнію.

Чотирхлористий кремній, що надходить із газової фази, частково розчиняється в утвореному розчині-розплаві, відновлюється воднем до елементарного кремнію і утворює перенасичений за кремнієм розплав, з якого кристалізуються на підкладці кремнієві віскери.

У закритій системі, при обмеженій кількості $SiCl_4$, також спостерігався ріст віскерів, але з меншою на порядок швидкістю. У цьому випадку поповнення газової фази тетрахлоридом кремнію і, відповідно, розчину-розплаву кремнієм, імовірно, відбувається за рахунок взаємодії соляної кислоти з найближчими ділянками кремнієвої підкладки з утворенням $SiCl_4$. Утворення віскерів, що відбуваються при кристалізації в цьому випадку, можуть бути описані реакціями (1-3):



Як видно з наведених рівнянь реакцій усі компоненти, які беруть участь у переносі кремнію з підкладки до віскера, повертаються в зону реакції.

Перенасичення розчину-розплаву, що утворився, знімається при кристалізації надлишку кремнію на поверхні підкладки. При цьому розчин-розплав працює як своєрідний ініціатор росту віскерів, а його зона піднімається над поверхнею, формуючи віскери

(рис. 4).

Віскери мають вигляд шестигранників, що вказує на їхню кристалічну структуру. Поверхнева щільність віскерів становить $\sim 10^8$ см⁻² і практично

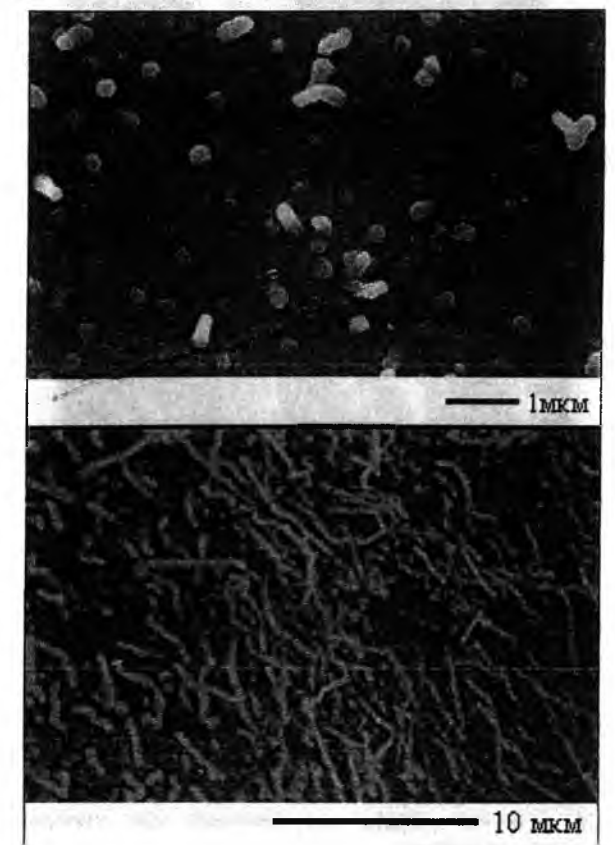


Рис. 4. Мікрофотографія нанорозмірних віскерів (а – на початковій стадії росту; б – при тривалій кристалізації).

збігається із щільністю наночастинок розчину-розплаву на поверхні кремнієвої пластини. Це свідчить про те, що одна частка є ініціатором росту одного кристала. Віскери мають певний розподіл за розмірами, що обумовлено розкидом розміру запалів.

Відомо [2], що швидкість росту віскерів залежить від діаметра краплі розчину-розплаву - вона тим більше, чим більший діаметр краплі, найменші краплі взагалі не "піднімаються" над підкладкою. При маленькому діаметрі краплі перенасичення майже зникає і швидкість росту нескінченно мала, тобто існує критичний діаметр, нижче якого при даному загальному перенасиченні середовища нитковидні кристали взагалі не ростуть. Іншою важливою умовою реалізації ПЖК механізму є стабільність рідкого шару в процесі росту. Ці фактори можуть значно обмежувати кількість і розміри сформованих віскерів.

Формування кремнієвих нановістрь здійснювали травленням віскерів водним розчином суміші плавикової і азотної кислот, що приводило до зменшення діаметра віскерів до нанометрових розмірів (<10 нм) і при цьому відпадала верхня частина віскерів з шапкою сплаву евтектичного сплаву. Також використовувалась методика

термохімічного загострення [3]. Спочатку поверхню зразка окислювали, нагріваючи до температури 900 °С у атмосфері вологого кисню, при цьому вістря покривалося шаром діоксиду кремнію, який потім



Рис. 5. Віскери кремнію (знімок; під кутом 90° до напрямку росту).

видаляли обробкою плавиковою кислотою (рис. 5). Такі процедури забезпечують при регулярному рості віскерів однорідну польову електронну емісію по всій поверхні зразків, що важливо при створенні джерел електронів.

Для масиву віскерів, представленого на рис. 4 а, досліджені емісійні властивості. На рис. 6 наведена вольт-амперна характеристика (ВАХ) польової емісії при 300 К з віскерів із шапочками з розчину-розплаву (крива 1) і після видалення капелюшків травленням у суміші азотної й плавикової кислот (крива 2).

Після травлення структур спостерігалось значне збільшення струму емісії і зниження робочих напруг емісійної комірки. Це обумовлено потоншенням нановіскерів і зменшенням радіуса кривизни поверхні, що емітує, тобто впливом розмірного ефекту. На нашу думку, поява резонансних піків струму на ВАХ обумовлено наявністю квантових рівнів енергії електронів у потенційній ямі. Для тонких нановіскерів вміщується лише один рівень квантування, що, можливо, і приводить до появи лише одного піка струму на ВАХ. В [4] показано, що у випадку штучних атомів розмірами <2 нм у потенційній ямі не міститься жодного рівня квантування енергії і ВАХ польової емісії стає гладкою, без резонансних піків. Імовірно, при подальшому потонненні нановіскерів можуть бути отримані ВАХ без піків. Відзначимо, що інтерес до наноструктур малих розмірів (<2 нм) обумовлений

різким зростанням у них коефіцієнта поглинання світла, викликаного квантоворозмірним ефектом. У випадку масивних зразків переходи поблизу країв зон непрямі, і поглинання світла (за рахунок електрон-

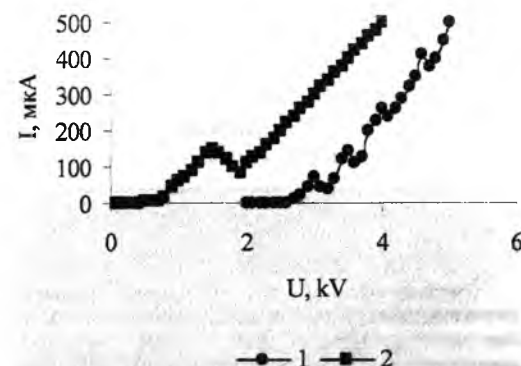


Рис. 6. Вольт-амперна характеристика польової емісії системи нановіскерів кремнію.

фононної взаємодії) нескінченно мало ($\sim 1-10 \text{ см}^{-1}$). У випадку квантоворозмірних об'єктів знімається заборона на латеральні переходи і коефіцієнт поглинання різко зростає ($\sim 10^5 \text{ см}^{-1}$).

Наявність декількох піків, можливо, обумовлено наявністю віскерів різного діаметра та висоти. Основною проблемою синтезу даних структур є одержання масивів однорідних по розмірах віскерів. Це особливо важливо при виготовленні приладів нічного бачення, що працюють без охолодження і плоских катодоліумінесцентних дисплеїв.

Висновки

Розроблено методику одержання на полірованій поверхні кремнію регулярних областей зі статистично розподіленими нанорозмірними частинками металу (золота) - ініціаторів росту віскерів. Методом пар-рідина-кристал у цих областях вирощені в проточній і замкнутій системах масиви статистично розподілених кремнієвих віскерів. Виготовлено емісійні комірки з вістрявим рельєфом поверхні. Досліджено морфологію і автоемісійні властивості отриманих зразків.

Синтезованим структурам властиві ефекти розмірного квантування. Впорядковані системи нановіскерів кремнію можуть знайти практичне використання при розробці матриць пікселів, використовуваних у розгортаючих пристроях цифрових фотокамерах, біосенсорах і приладах нічного бачення.

- [3] Е.И. Гиваргизов. *Рост нитевидных и пластинчатых кристаллов из пара*. Наука, М.304 с. (1977).
 [4] R.B. Marcus, T.S. Ravi, T. Gmitter, K. Chin, D.Liu, W.J. Orvis, D.R. Ciarlo. Formation of silicon tips with <1 nm radius // *Appl. Phys. Lett.* **56**(30), pp. 236-238 (1990).

P.P. Gorbyk¹, I.V. Dubrovin¹, Yu.O. Demchenko¹, M.M. Filonenko¹, O.A. Dadikin²

Growing of Whisker Silicon on a Mechanism Steam-Liquid-Crystals

¹Institute of surface chemistry are the name of O.O. Chuyko of the National academy of sciences of Ukraine,
 Str. general Naumova 17, 03164, Kyiv

²Institute physics of the National academy of sciences of Ukraine
 Str. Sciences, 46, Kyiv

A method of fabrication of regular areas with randomly distributed gold nanoparticles on polished silicon surfaces has been developed. The processes of silicon whiskers formation by the "vapor-liquid-crystal" technique have been investigated. The structure, morphology and emission properties of whiskers have been studied.

[1] М. Хансен, К. Андерко. *Структуры двойных сплавов*. Металургиздат, М. 608 с. (1962).

[2] Е.И. Гиваргизов, А.А. Чернов. Скорость роста нитевидных кристаллов по механизму пар-жидкость-кристалл и роль поверхностной энергии // *Кристаллография*, **18**(1), сс. 147- 153 (1973).

УДК 537.31:537.226.2

ISSN 1729-4428

М.О. Рокицький¹, Р.В. Мазуренко², С.М. Махно², В.В. Левандовський¹, П.П. Горбик²

Електрофізичні властивості полімерних композитів на основі йодиду срібла

¹Національний педагогічний університет імені М.П. Драгоманова,
вул. Пирогова, 9, м. Київ, Україна, E-mail: maksal@bigmir.net
²Інститут хімії поверхні НАН України, вул. Г.Наумова, 17,
м. Київ, 03164, Україна, E-mail: dydrusik@ukr.net

Проведено дослідження електрофізичних характеристик полімерних композитів системи пентапласт-йодид срібла в діапазоні частот 0,1-10 кГц та 10 ГГц в температурному інтервалі 293-453 К. Показано, що в композитах на низьких частотах поріг перколяції спостерігається в околі концентрації наповнювача ~ 43 % (об.), а на надвисоких частотах – в околі 30 %. Значення електропровідності зразків пентапласт-AgI на концентраційних залежностях зростають з підвищенням частоти, що пояснюється в рамках моделі RC-ланцюга. Нелінійний характер залежності електропровідності композитів від вмісту йодиду срібла на надвисоких частотах пов'язаний з проявом міжфазної взаємодії компонентів системи.

Ключові слова: полімер - дисперсний наповнювач, міжфазна взаємодія, фазовий перехід, поріг перколяції.

Стаття поступила до редакції 04.03.2009; прийнята до друку 15.09.2009.

Вступ

Проблема одержання електропровідних композиційних матеріалів не втрачає своєї актуальності, незважаючи на досягнення в області синтезу полімерів з власною провідністю, оскільки невисокі показники механічної міцності та хімічної стабільності обмежують можливість їх практичного використання.

В цьому аспекті перспективними можуть бути дисперсно-наповнені композити на основі полімерів та речовин з фазовими переходами, зокрема, діелектрик – суперіонік [1,2]. Керування параметрами фазових переходів в таких системах можливе за допомогою зовнішніх фізичних полів. Крім того, властивості активних компонентів можуть істотно відрізнитись від аналогічних характеристик відповідних масивних матеріалів, що може бути пов'язано з станом поверхні розділу фаз, проявом низькорозмірних ефектів, взаємодією компонентів тощо. Тому проведення досліджень у вказаному напрямку є актуальним як з точки зору одержання нових фундаментальних знань, так і розробки перспективних матеріалів та технологій для потреб електроніки, надвисокочастотної техніки, приладобудування тощо.

Метою роботи є дослідження особливостей електропровідності (σ) системи пентапласт (3,3-біс(хлорметил)оксациклобутан)-AgI (суперіонний

провідник з температурою фазового переходу 420 К) в частотному діапазоні 0,1-10 кГц та на частоті 10 ГГц в температурному інтервалі 293-453 К за об'ємного вмісту наповнювача (С) від 0 до 100 %.

І. Методи одержання та дослідження зразків

Для одержання зразків використано дисперсний AgI марки "Ч" та порошкоподібний пентапласт марки БП диспергований механічним способом із наступним фракціонуванням з використанням сит марки УКС-СЛ-200 з діаметром комірок 50 та 40 мкм. Методом оптичної мікроскопії виявлено, що дисперсний AgI має розміри частинок 2 – 8 мкм з формою, подібною до прямокутного паралелепіпеда із співвідношенням сторін 1:1:3 та 1:1:2. Зразки системи пентапласт-AgI одержували методом пресування при температурі 483 К за тиску 20 МПа, що відповідає технологічним умовам формування композиту з врахуванням властивостей як наповнювача [3], так і полімерної матриці [4-6]. Дослідження електропровідності на низьких частотах проводили за двоелектродною методикою, а на частоті 10 ГГц за допомогою надвисокочастотного інтреферометра [7] в температурному інтервалі 293 – 453 К.

II. Експериментальні результати та обговорення

Температурні та концентраційні залежності електропровідності представлені на рис. 1 а, б. Результати досліджень температурної залежності

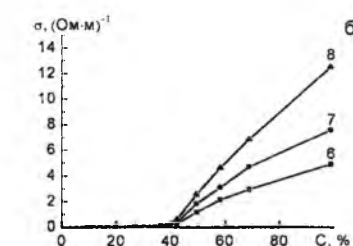
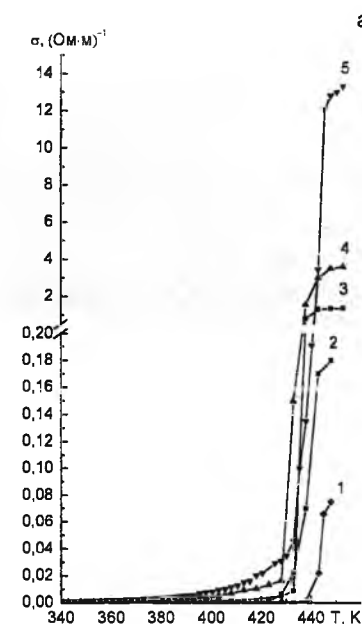


Рис. 1. Залежність питомої електропровідності (σ) композитів пентапласт-AgI від температури (а) та вмісту йодиду срібла (б). Вміст AgI, %: 1 – 36; 2 – 42; 3 – 50; 4 – 69; 5 – 100. Частота, кГц: 6 – 0,1; 7 – 1; 8 – 10.

питомої електропровідності композитів пентапласт-AgI на частотах 0,1, 1 та 10 кГц (рис. 1а) свідчать про різке зростання величини σ (більше трьох порядків величини) для AgI при $T > 420$ К, що пов'язано із збільшенням рухливості іонів срібла Ag^+ внаслідок фазового $\beta \rightarrow \alpha$ переходу йодиду срібла з діелектричного в суперіонний стан [3]. На концентраційній залежності електропровідності (рис. 1б) має місце стрімке збільшення величини σ ($T > 420$ К) для композитів, що містять $C > 42$ % наповнювача. Таке зростання величини σ можна пояснити утворенням суцільного кластера з частинок йодиду срібла в полімерній матриці. Слід відмітити, що характер концентраційних залежностей електропровідності (криві 6, 7, 8) від частоти якісно співпадає. Однак для композитів з вмістом наповнювача $C > 42$ % на частоті 10 кГц значення σ в

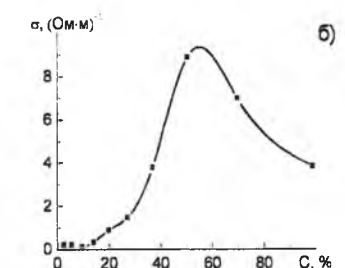
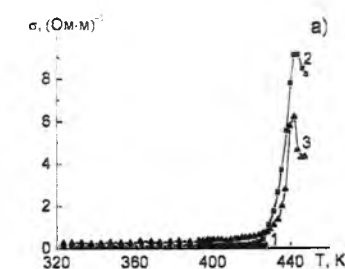


Рис. 2. Температурні (а) та концентраційна (б) залежності питомої електропровідності σ композитів пентапласт-AgI на частоті 10 ГГц (426 К). Концентрація AgI, %: 1 – 0; 2 – 50; 3 – 100.

2 рази перевищують відповідні значення для частоти 0,1 кГц, що може бути пояснено на основі моделі адсорбційної релаксації подвійного шару та RC-ланцюга. Згідно з моделлю RC-ланцюга, частинки провідного наповнювача інтерпретуються як резистори, а опір контакту між двома частинками (який складається з опору міжфазної границі та опору полімерного прошарку) – паралельно підключеними ємністю і резистором. Композит, таким чином, моделюється схемою, що містить велику кількість RC-ланцюгів, або один RC-ланцюг з узагальненими параметрами. З підвищенням частоти електропровідні шляхи, що являють собою нескінченний кластер, включають у себе прошарки між частинками, що призводить до їх спрямлення і зміни провідності [8].

В системі пентапласт-AgI поріг перколяції спостерігається в околі концентрації $C \sim 43$ %, що на 10 % нижче, ніж для системи поліхлортрифторетилен (ПХТФЕ)-AgI ($C \sim 53$ %) [9]. Слід зазначити, що в даних системах розмір частинок AgI однаковий, а полімеру різний: для пентапласту він становить ~ 45 , для ПХТФЕ $\sim 0,2$ мкм.

На рис. 2, б наведено температурні та концентраційну залежності електропровідності композитів системи пентапласт-AgI на частоті 10 ГГц, що розраховувалась із співвідношення $\sigma = 2\pi f \epsilon_0 \epsilon''$ (де f – частота, ϵ_0 – електрична стала, ϵ'' – уявна частина комплексної діелектричної проникності). Видно, що із збільшенням концентрації наповнювача σ зростає. Найбільше значення σ спостерігається при вмісті йодиду срібла ~ 50 %. При подальшому зростанні концентрації йодиду срібла провідність композитів зменшується. Останнє явище є нетривіальним, оскільки збільшення об'ємної долі провідного компонента призводить до зменшення електричної провідності композита в цілому на НВЧ.

Нелінійний характер залежності $\sigma = f(C)$ можна пояснити тим, що електропровідність в змінних полях (σ') є сумою двох складових – наскрізної (σ_n) (в більшості випадків співпадає з електропровідністю на постійному струмі) та релаксаційної складової (σ_p): $\sigma' = \sigma_n + \sigma_p$. Релаксаційна складова електропровідності визначається сукупністю релаксаційних процесів в полімері, наповнювачі та на міжфазній границі [10].

частотах описується моделлю RC-ланцюга, як для більшості полімерних композиційних систем з електропровідними компонентами. Нелінійний характер залежності електропровідності від вмісту AgI на надвисоких частотах пов'язаний з проявом міжфазної взаємодії полімера та наповнювача. Максимальне значення електропровідності при вмісті йодиду срібла 50 % відповідає максимальній поверхні розділу фаз, на якій відбувається взаємодія компонентів.

Висновки

Аналіз результатів експериментальних досліджень дозволяє зробити висновок про вплив властивостей міжфазних границь на електропровідність композитів пентапласт–AgI в надвисокочастотній області. Характер концентраційних залежностей електропровідності композитів з суперіонним наповнювачем на низьких

Горбик І.І. – доктор фізико-математичних наук, професор;
Левандовський В.В. – кандидат фізико-математичних наук, доцент;
Мазуренко Р.В. – кандидат фізико-математичних наук, науковий співробітник;
Махно С.М. – кандидат фізико-математичних наук;
Рокицький М.О. – викладач.

- [1] О.М. Гаркуша, П.П. Горбик, Л.С. Дзюбенко и др. Электрофизические свойства системы полихлортрифторэтилен – дисперсный иодид серебра // *Металлофизика и новейшие технологии*, **22**(8), сс. 12-18 (2000).
- [2] В.В. Левандовський, П.П. Горбик, Л.К. Янчевський, О.В. Комащенко, І.В. Дубровін, М.В. Бакунцева, М.І. Шут, О.М. Собецька. Особливості електричної провідності системи поліхлортрифторетилен – дисперсний йодид срібла // *Фізика конденсованих високомолекулярних систем*. Наукові записки Рівненського педінституту. **3**, сс. 47-49 (1997).
- [3] Ю.Я. Гуревич *Твёрдые электролиты*. Наука, М. 206 с. (1986).
- [4] “*Пластические массы. Справочник.*” Под ред. М.Ю. Качнельсона, Г.А. Балаева. Химия, Л. сс. 359-363 (1978).
- [5] Ю.А. Мулин, И.К. Ярцев, А.Х. Пекур, В.П. Богданов и др. Наполненный пентапласт // *Пластические массы*, **2**, сс. 63-67 (1972).
- [6] А.В. Черенков. *Термофизические и механические свойства пентапласта*. ЛГПИ, Луганск – Киев 265 с. (1996).
- [7] Л.М. Ганюк, В.Д. Ігнатков, С.М. Махно, П.М. Сорока Дослідження діелектричних властивостей волокнистого матеріалу // *Український фізичний журнал*, **40**(6), сс. 627-629 (1995).
- [8] И.А. Чмутин, Н.Г. Рывкина, А.Т. Пономаренко, В.Г. Шевченко. Концентрационная зависимость электропроводности композитов в области высоких частот // *Высокомолекулярные соединения, Серия А*, **38**(2), сс. 291-296 (1996).
- [9] П.П. Горбик, Р.В. Мазуренко, В.В. Левандовський, С.М. Махно, О.О. Чуйко. Вплив діоксиду кремнію на електрофізичні властивості системи поліхлортрифторетилен – йодид срібла // *Доп. НАН України*, **5**, сс.133-137 (2005).
- [10] И.А. Чмутин, Н.Г. Рывкина, А.Б. Соловьева, Н.Ф. Кедрин и др. Особенности электрических свойств композитов с шунгитовым наполнителем // *Высокомолекулярные соединения, Серия А*, **46**(6) сс. 1061-1070 (2004).

M.A. Rokitskiy¹, R.V. Mazurenko², S.N. Makhno², V.V. Levandovskiy¹, P.P. Gorbyk²

Electrophysical Properties of Polymer Composites Based on Silver Iodide

¹National pedagogical university of the name of M.P. Dragomanova, Kyiv, Ukraine

²Institute of chemistry of surface of NAS of Ukraine, Kyiv, 03164, Ukraine

Electrophysical characteristics of penton – silver iodide polymer system composites in frequency range from 0,1 to 10 kHz and at 10 GHz in temperature range have been investigated. It have been shown, that in composites percolation observed at a volume filling point at ~ 43 % for low frequencies and ~ 30 % – for high frequencies. Electroconductivity values of penton – AgI specimens at frequencies dependence shows increasing with frequency increasing, what can be explained in RC – chain model limits. Non linear character of composites electroconductivity dependence from filling by silver iodide at high frequencies connected with interphase interaction of system components.

УДК 544.164

ISSN 1729-4428

О.І. Аксіментьєва, Я.М. Корень, П.С. Демченко, П.Й. Стахіра, Д.О. Польовий

Синтез і властивості гібридних композитів поліаніліну з нанодисперсним селенідом галію

Львівський національний університет імені Івана Франка
Вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005, Львів, Україна, E-mail: aksimen@ukr.net

Вивчено вплив умов синтезу на структуру і електричні властивості гібридних композитів поліаніліну з нанодисперсним селенідом галію. На основі даних рентгенівської дифракції та вимірювання питомої провідності знайдено оптимальну область співвідношення компонентів, яка відповідає утворенню нанорозмірних композитів полімер-напівпровідник. Запропоновано схему інкапсуляції частинок напівпровідника полімерними оболонками.

Ключові слова: селенід галій, поліанілін, X-променева дифракція, інкапсуляція, електропровідність

Стаття поступила до редакції 07.04.2009; прийнята до друку 15.09.2009.

Вступ

Одним із шляхів отримання нових матеріалів для електрооптичних, сенсорних пристроїв та альтернативних джерел енергії є синтез полімерних композитів з включеннями напівпровідникових частинок органічної чи неорганічної природи з використанням технологічно простих, безпечних, енергозберігаючих технологічних рішень та матеріалів, зокрема, за відсутності вакуумних технологій [1-3]. Серед різних типів органічних сонячних комірок, органо-неорганічні гібридні елементи є одними з найбільш перспективних, оскільки мають не тільки велику поверхню розділу фаз, де може відбуватись ефективна дисоціація екситонів (зв'язаних електрон - діркових пар), а також два окремих канали для ефективного електронного та діркового транспорту, як, наприклад, для композитів напівпровідникових нанодротин CdSe з полі-3-гексилтіофеном [2].

Перспективним фоточутливим матеріалом, який широко використовують у фотоелементах, є галій селенід – GaSe. Особливості кристалічної будови матеріалів цього типу не вимагають прецизійної механічної і хімічної обробки поверхні і зумовлюють підвищену інертність до адсорбції сторонніх атомів чи молекул. Відсутність обірваних зв'язків на поверхні цих матеріалів забезпечує дуже малу швидкість поверхневої рекомбінації [4]. Крім того, вони характеризуються високою фоточутливістю у видимій і ближній інфрачервоній області спектру та здатністю до люмінесценції за різних умов збудження [5,6]. Проте великий питомий опір GaSe, як і жорсткість його монокристалів, обмежують

застосування цього напівпровідника у пластичних елементах електрооптики та нанофотоники. Модифікація поверхні наночастинок GaSe електропровідним полімером, зокрема, поліаніліном (ПАН), може привести до суттєвого покращення електропровідності при збереженні її напівпровідникового характеру.

В даній роботі вивчено вплив умов синтезу на структуру і електричні властивості композитів поліаніліну з нанодисперсним селенідом галію.

I. Експериментальна частина

Одержання композитів проводили в умовах окисної полімеризації аніліну під дією персульфату амонію $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ у водному середовищі за наявності толуол сульфокислоти (ТСК) як легуючого і стабілізуючого агента. Вміст наповнювача змінювали в межах від 0 до 100%. Методика отримання композиту складалась з декількох етапів. Спочатку проводили диспергування певної наважки (від 45 мг до 1,82 г) високодисперсного порошку GaSe, отриманого за методикою [6,7] (розмір частинок 6-8 нм) у розчині поверхнево-активної речовини – 0,12 М ТСК за допомогою ультразвуку протягом 30 хвилин. Потім 0,2044 г мономеру вводили краплями у дисперсію GaSe при неперервному перемішуванні, і через 10 хвилин додавали 0,005 мл 0,47 М розчину окисника $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$. Процес проводили при $T = 293$ К протягом 24 годин. Утворювався завис, який виділяли за допомогою центрифуги.

Визначення питомого опору та вивчення його

температурної залежності для отриманих композитів проводили у спеціально сконструйованій комірці в умовах динамічної зміни температури (5 К/хв) як описано в [8]. Зразок у вигляді порошку поміщався у кварцовий циліндр ($d = 5$ мм, $h = 2$ мм) між двома нікелевими дисковими контактами з вмонтованою термопарою. Під час вимірювань зразок знаходився під навантаженням 10 Н/см^2 . Температура фіксувалася за допомогою термопар хром-нікель, вмонтованої у кварцовий циліндр, опір - за допомогою автоматичного імпульсного омметра - вольтметра ВС-35 та терраомметра Е6-13А. Нагрівання зразка в інтервалі $T = 293\text{-}373 \text{ К}$ забезпечувалося пічкою, змонтованою на кварцовому циліндрі. Відносна похибка визначення для серії паралельних вимірювань не перевищувала 5%.

Структура компонентів і композитів досліджувалася за допомогою порошкової X-променевої дифракції з використанням дифрактометра STOE STADI P, $\text{CuK}\alpha_1$ -випромінювання; 2θ - сканування проводили інтервал кутів 2θ від 4 до $109,585$ з кроком $0,015^\circ 2\theta$, час сканування в кроці 300 с. Вимірювання проведені в міжфакультетській науково-навчальній лабораторії рентгеноструктурного аналізу ЛНУ ім. І.Франка.

II. Результати та їх обговорення

На основі вивчення електричних властивостей отриманих композитів встановлено суттєвий вплив вмісту GaSe у композитах на величину їхнього питомого опору, ρ , (або провідності, σ), порівняно з поліаніліном, легованим толуолсульфокислотою (ТСК), отриманим в аналогічних умовах (ПАН-ТСК), але без наповнювача. Знайдено, що за наявності нанодисперсії GaSe при вмістах неорганічної фази в межах 0-22,5 % (мас.) електропровідність отриманих композитів майже постійна і навіть дещо збільшується порівняно з чистим ПАН-ТСК (рис.1). При вмістах, GaSe, більших за 30% питомий опір різко зростає, провідність при цьому падає на 6 порядків, досягаючи значень σ , характерних для чистого GaSe при його вмісті понад 70 мас. %.

У всіх випадках при підвищенні температури спостерігається зменшення питомого опору композитів. Температурна залежність питомого опору, представлена на рис.2, добре описується рівняннями:

$$\rho = \rho_0 \exp(\varepsilon_\sigma / 2kT) \quad (1)$$

$$\text{або } \ln \rho = \ln \rho_0 + \frac{\varepsilon_\sigma}{2kT} \quad (2),$$

де ρ - питомий опір при заданій температурі; ε_σ - енергія активації провідності; k - стала Больцмана; T - температура, ρ_0 - стала [8].

Визначені з отриманих залежностей ефективні значення енергії активації перенесення заряду ε_σ зростають із збільшенням вмісту GaSe в композиті від $\varepsilon_\sigma = 0,17\text{-}0,25 \text{ еВ}$ (0-22,5 % GaSe) до $\varepsilon_\sigma = 0,40\text{-}0,76 \text{ еВ}$ (50-100% GaSe). Лінійний характер

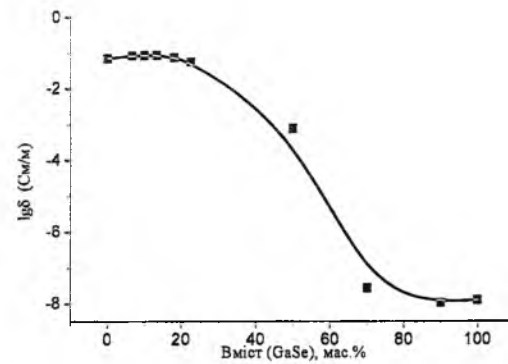


Рис. 1. Залежність логарифму питомої провідності композиту GaSe-ПАН (ТСК) від вмісту нанодисперсного селеніду галію.

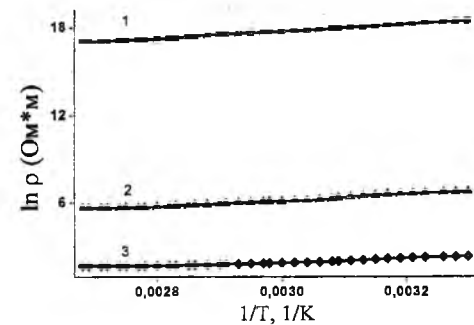


Рис. 2. Температурна залежність питомого опору композитів GaSe-ПАН(ТСК) при різному вмісті галій селеніду. 1 - 90%, 3 - 70%, 4 - 50% GaSe.

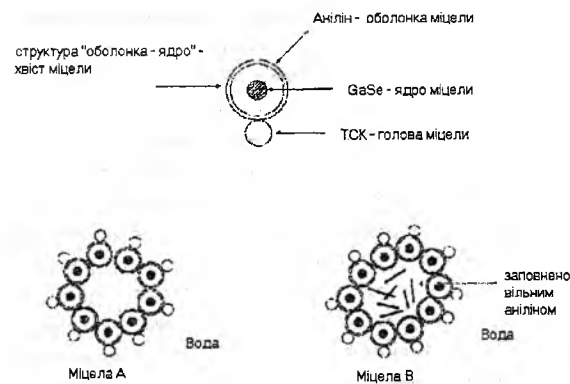


Рис. 3. Схема процесу утворення гібридного композиту на основі селеніду галію і поліаніліну.

залежності логарифму опору від оберненої температури (рис.2) свідчить про напівпровідниковий характер електропровідності композитів GaSe-ПАН (ТСК) у широкому діапазоні їхнього складу.

Складний характер залежності питомого опору композитів від вмісту нанодисперсного наповнювача (рис.1) дає підстави вважати, що за певних умов проведення синтезу, а саме в інтервалі концентрацій GaSe в межах 6,5-22,5 мас.% відбувається утворення упорядкованих структур (нанокомпозитів) з достатньо високою провідністю. Можливим

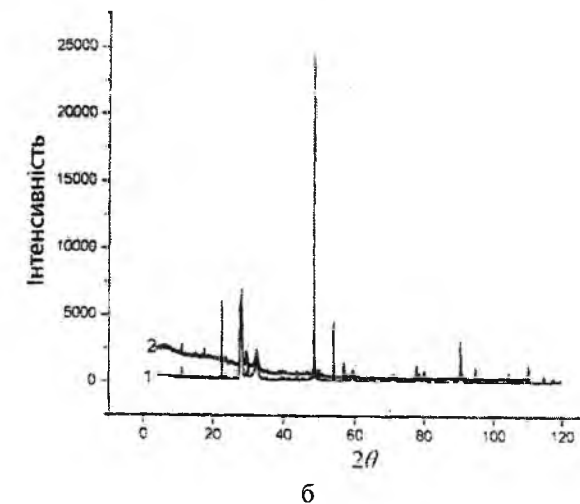
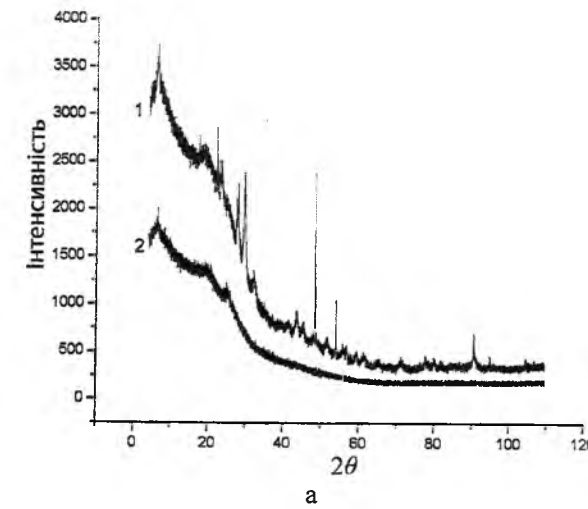


Рис. 4. Рентгенівські дифрактограми композитів: (а) GaSe—ПАН-ТСК з масовою часткою GaSe 10% (1); та ПАН-ТСК без наповнювача (2); (б) GaSe (1) та механічна суміш ПАН-ТСК і GaSe з масовою часткою GaSe 10 % (2).

механізмом цього процесу може бути інкапсуляція [9,10].

Молекули ТСК адсорбуються на поверхні нанодисперсних неорганічних частинок GaSe, утворюючи стабільну нанодисперсію. При цьому молекули ТСК, адсорбуючись гідрофільною частиною ($-\text{SO}_3\text{H}$), виступають «головою» міцели (див. схему на рис. 3). При введенні мономеру (аніліну) частинки GaSe, завислі у воді, стають центрами адсорбції аніліну, який має гідрофобні властивості і у розчині поверхнево-активної речовини (ТСК) виштовхується до поверхні поділу фаз, обгортаючи частинку GaSe. З іншого боку, молекули аніліну утворюють з ТСК амінну сіль, що створює передумови для отримання допованої провідної форми ПАН в процесі синтезу. Введення окисника $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ініціює реакцію полімеризації аніліну, яка розвивається на поверхні диспергованих частинок GaSe, загортаючи їх в полімерну оболонку ПАН-ТСК.

Оскільки частинки GaSe виступають центрами полімеризації, очевидно, що від співвідношення GaSe

- анілін буде залежати кінцевий результат взаємодії: при надлишку мономеру він буде полімеризуватися не тільки на поверхні, але й в об'ємі; при надлишку GaSe частинка не повністю інкапсульована і буде мати вільну поверхню, здатну до подальшої взаємодії, тобто злипання з подібними частинками У випадку великих вмістів GaSe (більших за 25 мас.%), ймовірно, відбувається агрегування наночастинок, і руйнування структури композиту, що викликає зменшення його провідності.

Підтвердженням даного припущення є дані структурних досліджень синтезованих композитів та їх порівняння із структурою зразків, отриманих механічним змішуванням компонентів. Згідно отриманих рентгенограм (рис.4, а, б), нанодисперсний селенід галію в основному характеризується наявністю відбиттів, властивих β -модифікації цього кристалу [4]. При 48% Se параметри елементарної комірки $a = 3,742 \text{ \AA}$, $c = 15,919$, $n = 8$, тип $R\bar{3}m$. Структура ПАН-ТСК, отриманого за відсутності галій селеніду, в основному аморфна, з декількома кристалічними рефlekсами при $2\theta = 6,80, 19,60, 22,60$ (рис. 4,а). Розмір кристалітів, визначений за методом Шерера згідно [11] становить в середньому $25\text{-}27 \text{ \AA}$, що добре співпадає з даними [12]. Для композитів, отриманих при вмістах GaSe 6-25 мас.%, дифрактограми характеризуються наявністю як аморфного гало поліаніліну, так і кристалічних відбиттів GaSe, які накладаються на рентгенодифракційний спектр ПАН-ТСК (рис.4,а), що вказує на утворення гібридного наноматеріалу [9, 10]. В разі утворення механічної суміші компонентів, рентгенівський дифракційний спектр майже повністю повторює дифрактограму галій селеніду (рис. 4, б).

Аналіз отриманих дифрактограм показує, що поліанілін, легований ТСК, є майже аморфним матеріалом з рентгенівським ступенем кристалічності, визначеним за інтегруванням кристалічних максимумів та аморфного гало згідно [13], близьким до 8-10 %. Формування композиту з галій селенідом в умовах полімеризаційного наповнення (інкапсуляції) приводить до утворення матеріалу з рівнем кристалічності 17-36 %. При цьому суттєво збільшуються розміри кристалітів (до $96\text{-}98 \text{ \AA}$), що зумовлює значне зростання електропровідності композитів порівняно з компонентами - ПАН-ТСК та GaSe.

Для композитів такого складу можна очікувати залежності електропровідності від освітленості [14], що є передумовою для практичного використання отриманих систем для створення гібридних сонячних комірок, що вимагає продовження досліджень в цьому напрямі.

Робота фінансується Державним Фондом Фундаментальних досліджень Міністерства освіти і науки України, проект Ф 25.4/116.

Аксіментьєва О.І. – доктор хімічних наук, головний науковий співробітник;
Корень Я.М. – студент хімічного факультету;
Демченко П.С. – науковий співробітник;
Стахіра П.Й. – доктор технічних наук, професор;
Польовий Д.О. – молодший науковий співробітник.

УДК.538.971.

ISSN 1729-4428

Н.Т. Покладок¹, І.І. Григорчак¹, М.В. Матвіїв², Ю.О. Кулик², В.В. Мокляк³ Вплив фізико-хімічної модифікації активованого вугілля трихлоридом заліза на структуру і параметри подвійного електричного шару межі його розділу з електролітом

¹Національний університет „Львівська політехніка”, 79013, м. Львів, вул. С. Бандери, 12
²Львівський Національний університет імені Івана Франка,
³Інститут металофізики НАН України
e-mail : Ivanger@rambler.ru , npokladok@rambler.ru

В роботі розглянута двоседина задача, пов'язана зі спряженням пористої структури вуглецевих матеріалів з їх електронною будовою задля досягнення максимальної ефективності накопичення заряду у подвійному електричному шарі межі його розділу з 30% водним розчином КОН. Показано, що поєднання FeCl₃ – хімічної модифікації з наступною термічною обробкою суттєво підвищує питому ємність та покращує кінетику процесів заряд – розряд подвійного електричного шару.

Ключові слова: конденсатор, подвійний електричний шар, питома ємність шару Гельмгольца

Стаття постуила до редакції 14.04.2009; прийнята до друку 15.09.2009.

Вступ

Сьогоднішній розвиток електроавтомобілебудування та нетрадиційної енергетики актуалізував задачу створення ефективних систем акумулювання і зберігання енергії. Докладені значні зусилля до розробки новітніх систем енергозабезпечення хоч і дозволили підвищити робочу напругу до 4,5 ÷ 4,7 В, проте їхня питома потужність залишається на низькому рівні. Подолання цієї проблеми може бути досягнуте застосуванням так званих молекулярних накопичувачів енергії (МНЕ) з ємнісним чи псевдоємнісним механізмом накопичення заряду. Однак запорукою успіху на цьому шляху є забезпечення поєднання оптимальної пористої структури з відповідною електронною будовою матеріалу, яка забезпечувала б деблокування гелмгольцевої ємності ємністю просторового заряду в твердому тілі. Використовувані для цієї мети відомі хімічні методи модифікації пористої структури [1-5] не дають одночасної потрібної зміни електронної будови.

Мабуть одним з перших кроків для вирішення цієї проблеми і присвячена дана робота, оскільки переважний масив робіт щодо удосконалення активних матеріалів суперконденсаторів необгрунтовано пов'язується лише з модифікацією їхньої пористої структури [6-9] чи з привиттям до поверхні певних функціональних редокс- груп [10-12].

І. Концептуальні положення і методика експерименту

Концептуальний підхід до вирішення поставленої задачі очевидно повинен базуватися на особливостях структури подвійного електричного шару (ПЕШ), сформованого на межі розділу електроліту з неметалічною твердою фазою (рис. 1а). Останнє неодмінно передбачає наявність в найпростішій еквівалентній електричній схемі (рис. 1б) ємності області просторового заряду (ОПЗ) в твердій фазі –

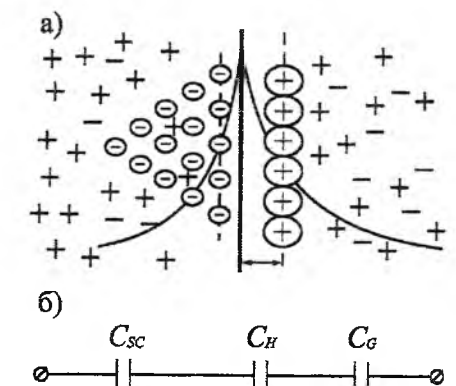


Рис. 1. Модель подвійного електричного шару для неметалічних електродів– а) та відповідна їй еквівалентна електрична схема – б).

- [1] P.Y. Stakhira., Ya.I. Vertsimakha, O.I.Aksimentyeva, O.B.Dorosh, V.P.Savchyn, V.V.Cherpak. Photovoltaic properties of conducting polymer-InSe heterostructures // *Molec.Cryst. Liq.Cryst.*, **426**, pp. 265-274 (2005).
- [2] Y. Kang, N.G.Park, D.Kim. Гібридна сонячна комірка з вертикально впорядкованими CdTe нанодротинами і спряженим полімером // *Appl.Phys. Lett.*, **86**, pp. 113101 (2005).
- [3] P.Y. Stakhira. Ya.I. Vertsimaha, O.I. Aksimentyeva, B.R. Tsizh, V.V. Cherpak. Hybrid solar cells based on dispersed InSe-polyaniline composites // *Physics and Chemistry of Solid State*, **6**(1), pp. 96-98 (2005).
- [4] Л.И.Ман, Р.М.Иманов, В.А.Семилетов. Типы кристаллических структур халькогенидов галлия, индия и таллия // *Кристаллография*, **21**(3), сс. 628-639, (1976).
- [5] Chen Xiang-Bai, and F.K. David. Photophysics of GaSe/InSe Nanoparticles Heterojunction // *J.Phys.Chem.B.*, **10**(50), pp. 25259-25265 (2006).
- [6] L.C. T.Shoute, D.F. Kelley. Spatial Organization of GaSe Quantum Dots: Organic/Semiconductor Liquid Crystals // *J. Phys. Chem. C.*, **111**, pp. 10233-10239 (2007).
- [7] V. Chikan, D.F. Kelley. Carrier Relaxation Dynamics in GaSe Nanoparticles // *Nano Lett.*, **2**, pp. 141-145 (2002).
- [8] О.І. Аксіментьєва, М.Я. Гриців, О.І.Конопельник. Температурна залежність провідності і структура аміновмісних поліарилєнів // *Журнал фізичних досліджень*, **6**(2), сс. 180-184 (2002).
- [9] Z.Zhang, M.Wan. Nanostructures of polyaniline composites containing nano-magnet // *Synthetic Metals*, **132**, pp. 205-212 (2003).
- [10] D.R. Paul, L.M. Robeson. Nanotechnology: Nanocomposites // *Polymer*, **49** pp. 3187-3204 (2008).
- [11] S.Hanna, P.D.Coulter, A.H.Windle. Determination of crystal structure of poly-(p-phenylene)terephthalate from power diffraction data // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **91**(16), pp. 2615-2622 (1995).
- [12] O.I.A ksimentyeva, O.I. Konopelnyk. Structure of the near-order of. conducting polyaniline films // *Molec.Cryst.Liq.Cryst.* **427**, pp. 127-137 (2005).
- [13] A. Wolter, P. Rabnno, J.P. Travers, B. Gilles, D. Djurado. Model for aging in HCl protonated polyaniline: Structure, conductivity, and composition studies // *Phys. Rev.B.*, **58**(12), pp. 7637-7647 (1998).
- [14] Ya.I. Vertsimakha. Photoelectrical properties of interfaces between organic films and CdSe // *Mol.Cryst.Liq.Cryst.*, **355**, pp. 275-288 (2001).

O.I. Aksimentyeva, Ya.M. Koren', P.S. Demchenko, P.Y. Stakhira, D.O. Poliovyi

Synthesis and Properties of the Polyaniline Hybrid Composites with Nanodispersive Gallium Selenide

Ivan Franko National University of Lviv
6/8 Kyryla&Mefodia str., 79005, Lviv, Ukraine; E-mail: aksimen@ukr.net

An effect of the synthesis conditions on the structure and electrical properties of polyaniline composites with nanodispersed gallium selenide has been studied. From the data of X-ray diffraction and specific volume conductivity a nanocrystalline structure of composites obtained at GaSe content in the range 8-22,5 w.% was confirmed. It proposed a scheme for incapsulation of semiconductor particles by polymer shells.

Key words: gallium selenide, polyaniline, composite, conductivity, X-ray diffraction.

C_{SC} , яка очевидно може блокувати гелмгольцеву ємність. У відповідності до схеми 1б загальна ємність ПЕШ визначається співвідношенням:

$$C^{-1} = (C_{SC})^{-1} + C_H^{-1} + C_G^{-1}, \quad (1)$$

де C_H – ємність Гельмгольца, а ємність C_G – Чепмена дифузійного шару в електроліті C_G , зазвичай значно перевищує ємність щільної частини ПЕШ – шару Гельмгольца. Зазначена проблема блокування практично відсутня для металічних електродів, проте актуальна для вуглеграфітових, оскільки в останніх дебаєвський радіус екранування може складати достатньо високе значення. Зрозуміло, що деблокуванню гелмгольцевої ємності сприяє збільшення C_{SC} , яка в свою чергу є пропорційною густині станів делокалізованих носіїв заряду на рівні Фермі. Власне підвищення останньої і повинна забезпечувати технологія модифікування.

Для цієї мети ми пропонуємо застосувати оброблення трихлоридом заліза, який добре інтеркалює графітові вклучення, покращуючи пористу структуру та її гідрофільність [13] з наступною термічною інжекцією заліза в структуру активованого вугілля задля підвищення концентрації вільних носіїв заряду. Виходячи з цього 3г вихідного деревного вугілля марки БАУ-А (ГОСТ 6217-74) змішували з 20 мл насиченого водного розчину $FeCl_3$ і витримували при кімнатній температурі впродовж 5 діб. Висушування здійснювалося у два етапи. На першому проводили нагрівання активованого вугілля, просоченого насиченим водним розчином трихлориду заліза, при температурі $110^\circ C$ до постійної маси. На другому – термічне оброблення при температурі $305^\circ C$ впродовж 8 годин. Далі отриману композицію поміщали в потік CO_2 і проводили нагрівання до температури $320^\circ C$, при якій здійснювалася витримка протягом однієї години. Після цього температуру підвищували до $750^\circ C$ і витримували при ній 0,5 години. Охолодження проводили в потоці CO_2 зі швидкістю $250^\circ C/год$.

Нетривіальним візуальним результатом такої технології було збільшення об'єму композиту майже у два рази.

Після технологічне очищення отриманого модифікованого вугілля від адсорбованих продуктів реакції і непрореагованих інгредієнтів проводилося наступним чином:

- Оброблення при кімнатній температурі концентрованою фтористоводневою кислотою (HF) впродовж 22 ÷ 24 год, відмивання у дистильованій воді до $pH = 5,5$.

- Оброблення при кімнатній температурі концентрованою соляною кислотою (HCl) впродовж 22 ÷ 24 год, відмивання у дистильованій воді до $pH = 5,5$.

- Оброблення при кімнатній температурі 30% азотною кислотою (HNO_3) впродовж 22 ÷ 24 год, відмивання у дистильованій воді до $pH = 5,5$.

Фінальне висушування проводилося при температурі $110^\circ C$ до постійної маси.

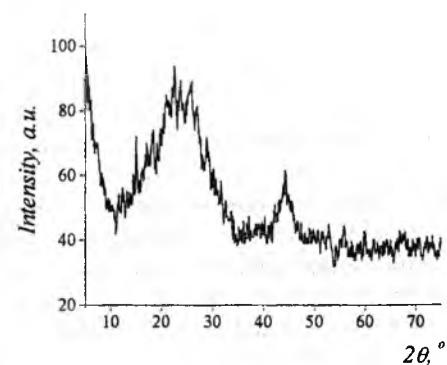
Рентгеноструктурні дослідження проводили на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-3 в $Si Ka$

випромінюванні, монохроматизованому відбиванням від площини (200) монокристалу LiF , в режимі θ - 2θ сканування з кроком $0,05^\circ$ в кутовому інтервалі $2\theta = 5-75^\circ$. Для проведення дифракційних досліджень в області малих кутів розсіяння ($2\theta = 0,2-4^\circ$) використовували спеціальну систему колімації первинного та розсіяного променів [14].

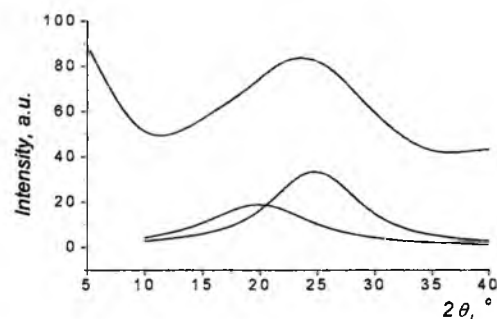
Електрохімічні дослідження отриманого активованого вугілля проводилися в трьохелектродній комірці з хлорсрібним електродом порівняння. Імпедансні виміри проводилися в частотному діапазоні ($10^{-3}-10^6$ Гц) за допомогою вимірювального комплексу "AUTOLAB PGSTAT-100" фірми "ECO CHEMIE" (Голландія), укомплектованого комп'ютерними програмами FRA-2 та GPES. Циклічні вольтамперограми електрохімічних комірок записувались зі швидкістю розгортки напруги $0,01$ В/с. Гальваностатичні цикли „заряд-розряд” забезпечувались електронним гальваностатуючим пристроєм.

II. Результати та їх обговорення

Крива інтенсивності розсіяння рентгенівських променів отриманого модифікованого матеріалу наведена на рис. 2а. На ній спостерігаються дифузні максимуми, які є характерними для аморфного стану



а



б

Рис. 2. а) Залежність інтенсивності розсіювання рентгенівських променів від величини кута розсіяння для БАУ після $FeCl_3$ -модифікації; б) розклад головного дифузного максимуму для БАУ після $FeCl_3$ -модифікації.

речовини. Істотне збільшення інтенсивності розсіяння в області малих кутів свідчить про розвинуту пористу структуру матеріалу. Детальний аналіз профілю головного дифузного максимуму виявляє його асиметричний характер, що проявляється в існуванні напливу зі сторони менших кутів розсіяння. На рис. 2б приведено розклад головного максимуму на симетричні складові, що відповідають розсіюванню від мікрообластей з різним типом ближнього порядку. Як видно з таблиці 1, головний максимум (2), локалізований при $2\theta = 24,7^\circ$ ($d = 3,6\theta \text{ \AA}$), є близький за положенням до дифракційного рефлекса (002) полікристалічного графіту з міжплощинною відстанню $d = 3,35 \text{ \AA}$. Крім того, на дифракційній кривій присутній дифузний максимум при $2\theta = 44,0^\circ$ ($d = 2,06 \text{ \AA}$), кутове положення якого майже співпадає з інтенсивним рефлексом (101) полікристалічного графіту ($d = 2,02 \text{ \AA}$). Отримані результати вказують на формування в досліджуваному матеріалі нанокластерів з ближнім атомним упорядкуванням, характерним для кристалічної ґратки графіту. Оцінений з напівширини максимуму (2) розмір областей когерентного розсіяння графітових нанокластерів становить $1,5$ нм. Менш інтенсивний та більш розмитий максимум (1), локалізований при $2\theta = 19,9^\circ$ ($d = 4,47 \text{ \AA}$) ймовірно зумовлений розсіюванням від неупорядкованої аморфної фази з менш щільним атомним розподілом.

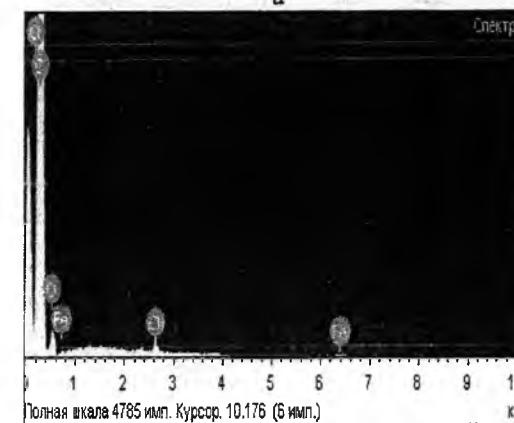
Високу інтенсивність дифузного гало з деякою ступінню вірогідності можна пов'язати з впровадженням заліза в аморфну структуру вугілля. Те, що останнє дійсно має місце підтверджено поелементним електроннографічним методом аналізу, виконаним на електронному сканувальному мікроскопі JEOL JSM-6490LV („Токіо Бокі СІС Лтд.”). На рис. 3 наведено мікроелектроннографічне зображення модифікованого вугілля та результат його поелементного аналізу.

Для знаходження відповіді на запитання, в якому стані знаходиться залізо у вугіллі, була застосована мессбауерівська спектроскопія. Отримана величина квадрупольного розщеплення (рис.4) дає підстави стверджувати, що воно знаходиться у стані Fe^{3+} . В результаті цього три електрони з кожного атома можуть стати делокалізованими, підвищуючи концентрацію вільних носіїв, а отже і C_{SC} . Знаходження вільних іонів Fe^{3+} поза структурою вугілля є малоімовірним, оскільки на заключному етапі модифікації проводилося термічне оброблення при температурі $750^\circ C$.

З метою з'ясування особливостей пористої структури проведено рентгенівське дослідження в області малих кутів розсіяння ($0,2-3^\circ$). Крива інтенсивності розсіяння наведена на рис. 5а. Методика аналізу експериментальних даних з метою визначення питомої пористої поверхні вуглецевих матеріалів детально описана в роботі [14]. На рис. 5б наведено функцію розподілу мікропор за розмірами, з якої видно, що найбільш імовірний електронний радіус інерції пор становить $12,5 \text{ \AA}$. На підставі рентгеноструктурних досліджень встановлено, що



а



б

Рис. 3. а) Мікроелектроннографічне зображення вугілля БАУ після $FeCl_3$ -модифікації; б) поелементний аналіз вугілля БАУ після $FeCl_3$ -модифікації.

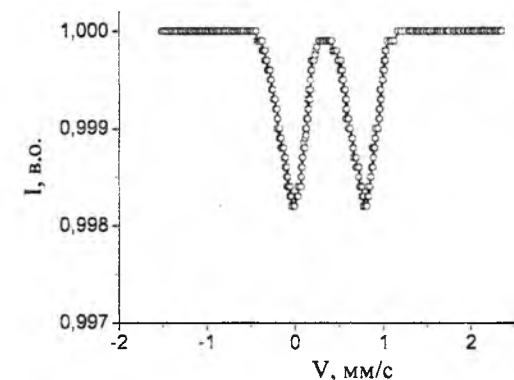
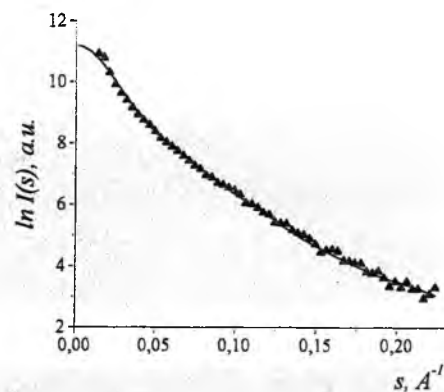


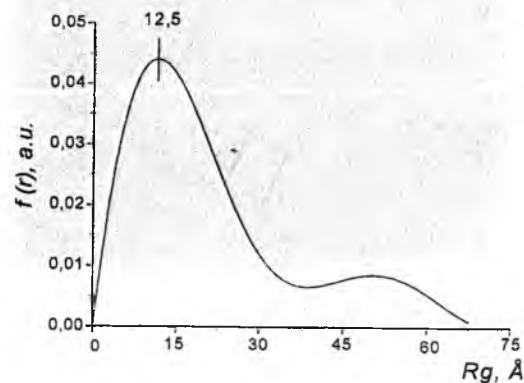
Рис. 4. Мессбауерівський спектр вугілля БАУ після $FeCl_3$ -модифікації.

густина матеріалу рівна $\rho_m = 0,6 \text{ г/см}^3$, тоді як його рентгенівська густина становить $\rho_x = 2,0 \text{ г/см}^3$. Таким чином, близько 70% об'єму матеріалу заповнено мікропорами. Площа питомої поверхні пор, оцінена за методикою [14], становить величину $810-920 \text{ м}^2/\text{г}$. Отримане значення активної поверхні наближається до граничного, яке забезпечує ємність ПЕШ у водних розчинах [15] і згідно до цитованої роботи немає сенсу подальше розвинення власне активної поверхні, яке взагалі кажучи, може погіршувати

електронну будову через зменшення концентрації вільних носіїв струму [10].



а



б

Рис. 5. а) Залежність інтенсивності розсіювання рентгенівських променів від хвильового вектора для БАУ після FeCl₃ - модифікації; б) функція розподілу відстаней для БАУ після FeCl₃-модифікації.

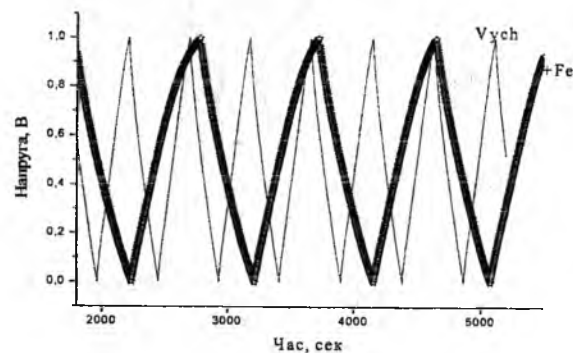


Рис. 6. Гальваностатичні цикли «заряд-розряд» для вихідного БАУ (1) та після його FeCl₃-модифікації (2).

На рис. 6 наведені криві гальваностатичні зарядно-розрядні криві, які засвідчують досягнення питомої ємності C_n отриманого модифікованого матеріалу ~147Ф/г. Порівнюючи його з відомими матеріалами з аналогічним значенням площі активної поверхні і функцією розподілу пор за їх розмірами можна констатувати підвищення C_n майже на 100%. В нашому випадку застосування до БАУ тільки хімічного оброблення (без температурної інжекції

заліза) підвищує C_n від 57 до 90 Ф/г. Це засвідчує суттєвий вклад модифікації електронної будови за

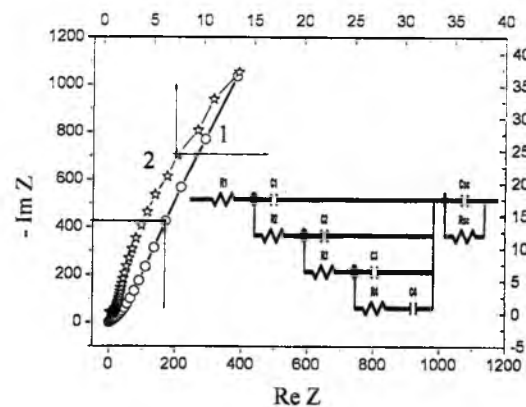
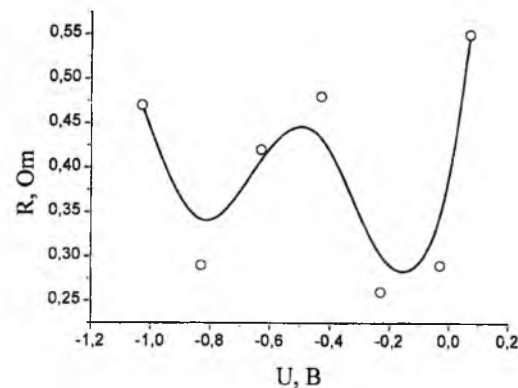
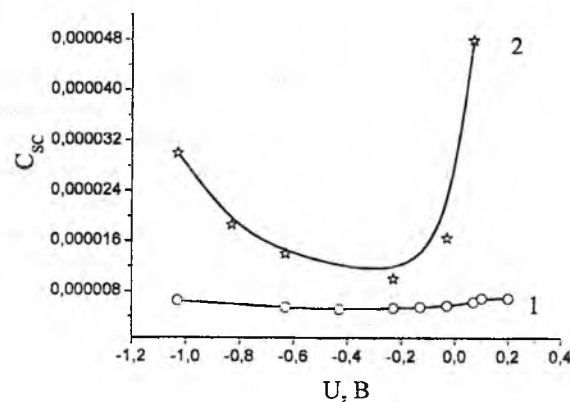


Рис. 7. Діаграми Найквіста для вихідного БАУ (1) та після його FeCl₃ - модифікації (2). На вставці наступна електрична схема.



а



б

Рис. 8. а) Залежність R₁ від величини прикладеної постійної напруги зміщення для БАУ після FeCl₃ - модифікації; б) Залежність C_{SC} від величини прикладеної постійної напруги зміщення для вихідного (1) та після FeCl₃ - модифікації (2).

рахунок температурної FeCl₃ - інжекції. Для аргументації такого висновку були проведені імпедансний, вольт-фарадний і ЦВА - аналізи.

На рис. 7 наведені діаграми Найквіста для

Таблиця 1

Параметри головного дифузного максимуму				
№	2θ, град.	D, Å	I/I ₀	β, град
1	19,9	4,47	55,9	10,80
2	24,7	3,60	100,0	8,90

(2θ – кутове положення максимумів, d = 2 sin(θ)/λ, I/I₀ – відносна інтенсивність максимумів, β – напівширина максимумів).

Таблиця 2

Результати комп'ютерно параметричної ідентифікації імпедансної моделі

матеріал	R ₁ ,	∑ _i R _i (i ≠ 1),	∑ _i C _i ,	C _{SC} ,	R _{SC} ,
БАУ	1,031	570,17	0,014	5,7·10 ⁻⁶	2,021
БАУмодиф.	0,29	104,92	0,85	1,6·10 ⁻⁵	0,6

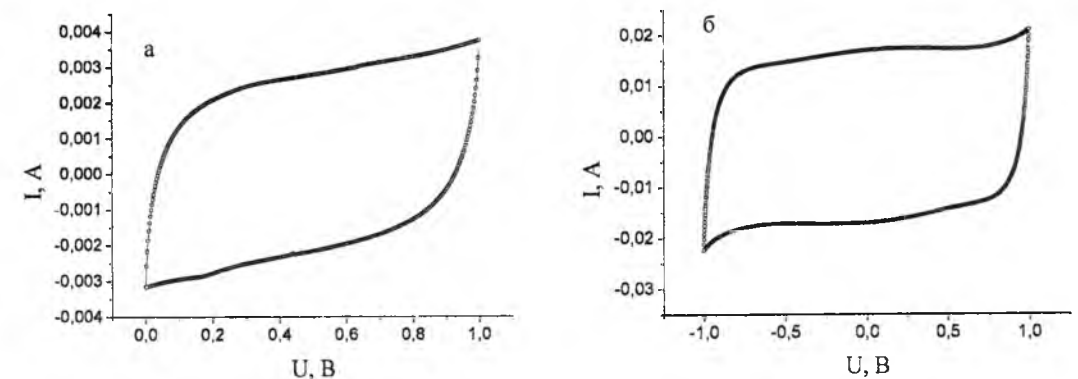


Рис. 9. Циклічні вольтамперограми для БАУ до (а) та після FeCl₃ - модифікації (б).

вихідного і модифікованого вугілля. Видно, що для обидвох матеріалів вони мають подібний характер, який вказує на розподіленість („деформованість”) ємностей відповідних ПЕШ. Це, та необхідність врахування ємностей ОПЗ вимагають при побудові імпедансних моделей застосувати модель де Леві [16], модифіковану послідовним приєднанням паралельної R_{SC}-C_{SC} - ланки, як це показано на вставці до рис. 7. Результати комп'ютерної параметричної ідентифікації за допомогою програми ZView2 для випадку нульового зміщення зведені в табл. 2.

Як з діаграм Найквіста, так і з даних табл. 2 видно суттєвий ріст питомої ємності шару Гельмгольца (∑ C_i), майже чотирьохкратне

зменшення опору матеріалу за рахунок росту концентрації вільних носіїв заряду та збільшення ємності ОПЗ. Накладання постійної напруги зміщення (U) виявляє цікаві закономірності - незмінність опору матеріалу вихідного БАУ та поява його залежності від U після модифікації. Характер останньої показано на рис. 8а. Вольт-фарадні характеристики для ОПЗ наведені на рис. 8б. Видно, що для БАУ мінімум знаходиться при потенціалі -0,43 В, а для БАУ модифікованого – при -0,23 В. Тоді згідно до [17]:

$$\tilde{\mu}_{E1} = F_1 - e\varphi_{S1}, \quad \tilde{\mu}_{E2} = F_2 - e\varphi_{S2}, \quad (2)$$

де e – заряд електрона, $\tilde{\mu}_{E1}$ і $\tilde{\mu}_{E2}$ - електрохімічні потенціали для кожного з матеріалів, F₁ і F₂ – відповідні положення рівня Фермі, а φ_{S1} і φ_{S2} – значення потенціалів, яким відповідають мінімуми на вольт-фарадних залежностях. Оскільки електроліт залишається незмінним, то:

$$\tilde{\mu}_{E1} = \tilde{\mu}_{E2} \text{ і } F_1 - e\varphi_{S1} = F_2 - e\varphi_{S2},$$

звідки знаходимо зміщення рівня Фермі в результаті його FeCl₃-модифікування:

$$F_1 - F_2 = e(\varphi_{S1} - \varphi_{S2}), \quad (3)$$

або F₁ - F₂ = 0,2 еВ.

Таким чином, можна зробити висновок, що FeCl₃ - модифікування збільшує як активну поверхню активованого деревного вугілля, так і зсуває положення рівня Фермі в енергетичну область, що характеризується підвищеною густиною станів делокалізованих електронів. В результаті ми отримуємо не тільки підвищення питомої ємності, потужності, але і „ідеалізацію” процесу ємнісного накопичення енергії, про що недвозначно засвідчує вигляд циклічних вольтамперограм, наведених на рис. 9.

ВИСНОВКИ

1. FeCl₃ – модифікування збільшує як активну поверхню активованого деревного вугілля, так і зсуває положення рівня Фермі в енергетичну область, що характеризується підвищеною густиною станів делокалізованих електронів

2. Поєднання FeCl₃ – хімічної модифікації з наступною термічною обробкою суттєво підвищує питому ємність та покращує кінетику процесів заряд – розряд подвійного електричного шару.

N.T. Pokladok¹, I.I. Grygorchak¹, M.V. Matviiv², J.O. Kulyk², V.V. Moklyak³

Physicochemical Modification of Activated Carbon Treated by FeCl₃ and its Influence on Structure and Parameters of Double Electric Layer at Electrode-Electrolyte Interface

¹Lviv Polytechnic National University, 12. Str. Bandery, Lviv, 79013 Ukraine

²The Ivan Franko National University of L'viv

³Institute of Metal Physics, NAS Ukraine

One in two task, related to the interface of porous structure of carbon materials with their electronic structure for the sake of achievement of maximal efficiency of accumulation of charge in the double electric layer of limit of his section with a 30% water solution, is in-process considered. It is rotined that combination of FeCl₃ – chemical modification with next heat treatment substantially promotes a specific-capacitance and a charge – digit of double electric layer improves kinetics of processes.

- [1] Б.Я. Венгрин, Г.М. Коцай, І.І. Григорчак. Модифікація пористої структури активованого вуглецю та оптимізація складу електродів суперконденсаторів на їх основі // В кн.: "Відкрита науково-технічна конференція професорсько-викладацького складу Інституту телекомунікацій, радіоелектроніки та електронної техніки Національного університету "Львівська політехніка" з проблем електроніки". Тези доповідей. м. Львів, Україна, 5-7 квітня 2005, С.11.
- [2] Б.П. Бахматюк, І.І. Григорчак, Б.Я. Венгрин, Р.І. Мережа, Р.Я. Швець. Вплив хімічної обробки активованого вугілля на ємність конденсатора з подвійним електричним шаром // In: *Third International workshop "Relaxed, nonlinear and acoustic optical processes; materials-growth and optical properties"*. Proceedings. Lutsk-Shatsk Lakes, Ukraine, 6-10 September 2006, pp. 148-150.
- [3] Chi-Chang Hu, Wen-Yar Li and Jeng-Yan Lin The capacitive characteristics of supercapacitors consisting of activated carbon fabric-polyaniline composites in NaNO₃ // *Journal of Power Sources*, **137**, pp. 152-157 (2004).
- [4] Feng-Chin Wu, Ru-Ling Tseng, Chi-Chang Hu and Chen-Ching Wang Effects of pore structure and electrolyte on the capacitive characteristics of steam- and KOH-activated carbons for supercapacitors // *Journal of Power Sources*, **144**, pp. 302-309 (2005).
- [5] K. Kierzek, E. Frackowiak, G. Lota, G. Gryglewicz and J. Machnikowski *Electrochemical capacitors based on highly porous carbons prepared by KOH* pp. 515-523.
- [6] A.B. Fuertes, Fernando Pico, Jose M. Rojo. *Influence of pore structure on electric double-layer capacitance of template mesoporous carbon*. *Journal of Power Sources*, **133** 329-336 (2004).
- [7] Mark W. Verbrugge, Ping Liu, Souren Soukiazian. Activated-carbon electric-double-layer capacitors: electrochemical characterization and adaptive algorithm implementation. *Journal of Power Sources* 141 (2005) 369-385.
- [8] K. Rajendra Prasad and N. Munichandriah. *High energy and high power characteristics of a solid-state redox supercapacitor*.
- [9] A. Malinauskas, J. Malinauskiene, A Ramanavicius. Conducting polymer-based nanostructured materials: electrochemical aspects // *Nanotechnology*, **16**, R15-R62 (2005)
- [10] А. Нисино, А. Есида, И. Танахаси, И. Тадзима, М. Ямасита, Г. Муракака, Х. Енэда. Плоские конденсаторы с двойным электрическим слоем с поляризуемыми электродами из активированного углеродного волокна : Пер. с японск // *National Technical Report*, **31**(3), pp. 318-330 (1983).
- [11] В.Е. Conway. *Electrochemical Supercapacitors*. New York: Plenum Publishing, 698 p.1999.
- [12] S.I. Yoon, T. Lee, S.M. Hyeon. On electric double layer capacitors performance of a new mesoporous carbon // *J. Electrochem. Soc.* **147**, pp. 2507-2512 (2000).
- [13] *Фізико-хімічні властивості графіта та його сполучень* / И.П. Черныш, И.И. Карпов, Г.П. Приходько, В.М. Шай. Наукова думка, К. 200 с. (1990).
- [14] Б.Я. Венгрин, І.І. Григорчак, Ю.О. Кулик, С.І. Мудрий, Р.Я. Швець. Дослідження пористої структури вуглецевих матеріалів методом малокутового рентгенівського розсіювання // *Фізика і хімія твердого тіла*, . - **8**(2), сс. 418-421 (2007).
- [15] M. Endo, T. Takeda, Y.J. Kim, K. Koshiba and K. Ishii // *Carbon Science*, **1**(3), 117-128 (2001).
- [16] З.Б. Стойнов, Б.М. Графов, Б. Савова-Стойнова, В.В. Елкин. *Электрохимический импеданс*. Наука, Москва, 336 с. (1991).
- [17] H. Gerischer An interpretation of the double layer capacity of graphite electrodes in relation to the density of states at the Fermi level // *J. Phys. Chem.*, **89** pp. 4249 (1985).
- [18] H. Gerischer, R. McIntyler, D. Scherson, W. Storck. Density of the electronic states of graphite: derivation from differential capacitance measurements // *J. Phys. Chem.*, **91** 1930 (1987).

H.V. Vasylyeva¹, A.P. Osypenko²

Studies on the Dependence Between the Sorption of Fission Radio Nuclides by Titanium Phosphate and the Solution Acidity

¹ Institute for Sorption And Endoecology Problem, National Academy of Science of Ukraine,
Gen. Naumova st., 13, Kyiv 03 164e-mail: h.v.vasylyeva@hotmail.com

² Uzhgorod National University, Chair of Theoretical Physic, Pidhirna st. 46, Uzhgorod, 88000.
e-mail: nphys@univ.uzhgorod.ua

Dependence between the fission radioactive nuclides' sorption by the titanium phosphate and the solution acidity was studied. The fission fragments, such as ⁹²Sr, ⁹⁷Zr, ⁹⁷Nb, ¹³⁹Ba, ¹⁴²La, ¹⁴³Ce were obtained from ²³⁵U fission by thermal neutrons. It's been shown that titanium phosphate sorbed intensively ¹³⁷Cs only at the pH ≥ 9; ⁹²Sr at the pH ≈ 6-12; ¹⁴²La and ¹⁴³Ce (III) - at the pH ≈ 2-7; ⁹⁷Zr, ⁹⁷Nb and ¹⁴³Ce(IV) can be sorbed only from the highly acidic solutions with the pH < 2, and only in case of the rapid change of the solution's acidity. The processes which take course on the absorbent's surface when the pH changes (hydrolysis, dissociation of -H₂PO₄⁻ and -HPO₄²⁻ groups, substitution of the phosphate groups with the hydroxyl groups) also make a great influence on the sorption of fission radioactive nuclides. In some cases (e.g., the ¹⁴²La sorption) the processes, that take course on the absorbent's surface, play a significant role.

Key word: titanium phosphate, solution acidity, fission fragments, hydrolysis, gamma-spectrometry.

Стаття постулила до редакції 07.04.2009; прийнята до друку 15.09.2009.

The nuclear fission of ²³⁵U results in formations of fission radio nuclides such as ⁹²Sr, ⁹⁷Zr, ⁹⁷Nb, ¹³³I, ¹³⁵I, ¹³⁹Ba, ¹⁴²La, ¹⁴³Ce along with other fragment elements [1]. The behavior of fission radio nuclides in some physico-chemical processes, including the process of sorption in inorganic ion exchangers is of certain scientific interest [2-5]. Here we report on the studies of fission radioactive nuclides' sorption by the titanium phosphate from water solution with different pH. The choice of titanium phosphate is determined by a number of factors. It is an ion exchanger with amphoteric properties being widely used for potable water purification as well as for radionuclide concentration. A certain role for the sorbent choice was played by the fact that Ti is capable of formation of coordination compounds with oxygen-containing ligands. This ability of Ti is essential since the fission radio nuclides exist in water solutions as aqua- or hydroxo-complexes [2].

The methodology of obtaining the solution of the fission radioactive nuclides with the density around 10⁻¹⁴ mole/l is described in details in [5]. The fission fragments, such as ⁹²Sr, ⁹⁷Zr, ⁹⁷Nb, ¹³³I, ¹³⁵I, ¹³⁹Ba, ¹⁴²La, ¹⁴³Ce were obtained from ²³⁵U fission by thermal neutrons and accumulated in water solution. An M-10 accelerator at the Department of Nuclear Physics, Uzhgorod National University, was employed for this reaction. The concentration of each element by the end of irradiation in this set up was about 10⁻¹⁴ mole/l. The determination of each radionuclide was performed using

γ-spectrometry. The γ-radiation spectra from the solution were measured by a Ge(Li) spectrometer. The concentration of a certain fission fragment was determined from the intensity of the corresponding maximum in the γ-spectrum. The half-life period and the irradiation conditions were taken into account. The detected pulse sum in the spectral maximum *S* is related to the radionuclide activity *N* directly after the irradiation as:

$$N = (S/q\epsilon Tm) \times (1/\exp(-\lambda t_1) - \exp(-\lambda t_2)), \quad (1)$$

Where ϵ is the general efficiency of γ -quanta registration, q is the quantum efficiency of the corresponding γ -line, λ is the decay constant; $t_1 = T_{dec}$, $t_2 = T_{dec} + T_m$ where T_{dec} is the time interval between the end of the irradiation session and the beginning of the spectrum measurement, T_m is the spectrum measurement time.

Sorption analysis started in 30 minutes after the radiation exposure. The water solution with the fission fragments was divided into several portions. One of them ($V = 20$ ml) to which no sorbent was added, was used to determine N_0 . Sorption under dynamic conditions was studied using a sorption glasses column 60-70 mm high and 5 mm in diameter, the sorbent mass being 600 mg, the solution feed rate 2,5 ml/min. According to the technique described in ref. [6], the sorption column was washed by the solution under investigation without the sorbed elements to remove the impurities which could have been sorbed by titanium phosphate from the air.

From the experimental activities, the coefficients K of the element extraction from the solution (hereinafter – the sorption coefficients) were calculated as:

$$K = (N_0 - N) / N_0 \quad (2)$$

Where N is the radionuclide activity in the water solution after the sorption process; N_0 is the activity of the same radionuclide in the solution which has been out of contact with the sorbent.

The sorption in acidity medium was studied from two solutions: HCl and HNO₃ (pH ≈ 2); in medium close to neutral from several solutions: distilled water, acetate and citrate buffer solutions (pH ≈ 7), sodium carbonate (pH = 7,2), 42% water/ethanol mixed (pH = 6,7). Fore the alkaline medium we used the ammonium buffer solution (pH = 9) and KOH (pH=12) solution.

The study of the sorption process (Tables 1, 2) shows a dependence of the sorption coefficients on the medium acidity.

The solution acidity greatly influenced on the general state of the reacting system. Inorganic amorphous titanium phosphate in H-form with Ti/P ratio 1, with amphoteric property of surface was utilized throughout the experiments. The sorbent structure can be explained as polymeric combinations of the following groups: ≡ Ti-O-Ti ≡, ≡ Ti-OH, -H₂PO₄⁻, -HPO₄²⁻, -PO₄³⁻ and so on. The Ti/P ratio 1:1 means that the sorbent has a certain amount of tertiary hydrogen whose dissociation degree is low enough, being revealed at pH close to 7. This means that ion exchange due to this hydrogen will be weak, taking place only in a neutral or weak alkali medium. With pH increasing, the anion-exchange capacity of the TiP decreases: at the pH=7 it equals to

30-40% of the initial anion-exchange capacity (which was measured at the pH = 2) [7].

In the acidic medium fission fragment's adsorption on glass is minimal. But it increase with increasing pH of solution and the process becomes irreversible for Zr over pH ≈ 2, for Nb over pH ≈ 3, for La, Ru, Y over pH ≈ 5,5-6 [2]. Besides, while further increasing the pH of the solution in the absorbent's matrix, the phosphoric acid starts to substitute actively for the OH⁻ groups [8].

At the pH = 2 the considerable coefficients of sorption was observed for ¹³⁹Ba, ¹⁴²La and ⁹⁷Nb. Since the radio nuclides, which were studied, are products of nuclear fission reaction, they get into the solution with the electron deficiency. In the acidic conditions the examined elements will have rather high oxidation rates and thus will coordinate a number of H₂O molecules around themselves. In that case the O-H bonds in aqua-complexes become unequal and thus predisposed to dissociation. As far as the titanium phosphate has amphoteric properties, it can absorb the negative aqua ions of polyvalent elements, such as ⁹⁷Nb. On the other hand, ⁹⁷Nb has a precursor ⁹⁷Zr with considerable half life (1980 min) [1]. But the influence of irradiation conditions on sorption processes needs further detailed examination and study.

Sorption of the alkali (¹³⁷Cs) or alkali earth (⁹²Sr) elements by titanium phosphate in acidic medium is rather weak. (Zero in case of ¹³⁷Cs). Divalent ¹³⁹Ba (as well as ⁹²Sr) can be contained in the water solutions in the form of hydrated cation – Ba(H₂O)₄²⁺ (Sr(H₂O)₄²⁺). The sorption coefficient of this element in the acidic medium is higher than that of strontium which has the

Sorption of the ²³⁵U fission fragments from the solutions with different pH

Fission fragment	K HNO ₃ (pH = 2)	K HCl (pH = 2)	K Ammonium b.s. pH = 9	K KOH (pH = 12)
¹⁴² La	0,57	0,54	0,01	0,12
¹³³ I	0,10	0,17	0,00	0,12
⁹⁷ Zr	0,27	0,17	0,11	0,04
⁹⁷ Nb	0,5	0,39	0,22	0,25
¹⁴⁰ Ba	0,35	0,44	0,63	0,47
¹⁴³ Ce	0,12	0,08	0,03	0,10
⁹² Sr	0,24	0,24	0,91	0,71
¹³⁷ Cs	0,0	0,0	0,89	0,55

Table 1

Sorption of the ²³⁵U fission fragments from the solutions with pH ≈ 7

Fission fragment	K H ₂ O (distilled)	K Water/ethanol Mixed (42%)	K Na ₂ CO ₃	K Acetate b.s.	K Citrate b.s.
¹⁴² La	0,43	0,535	0,50	0,45	0,0*
¹³³ I	0,18	0,315	0,00	0,46	0,00
⁹⁷ Zr	0,13	0,16	0,02	0,12	0,00
⁹⁷ Nb	0,13	0,63	0,27	0,00	0,00
¹⁴⁰ Ba	0,64	0,655	0,35	0,53	0,53
¹⁴³ Ce	0,12	0,52	0,00	0,00	0,31
⁹² Sr	0,84	0,79	0,78	0,35	0,00
¹³⁷ Cs	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

* Citrate acid is the complex-formation agent.

Table 2

similar properties. Moreover, the pH increasing has a lower influence on the barium isotopes' sorption than that on the strontium isotopes (the sorption coefficients for ^{92}Sr raise with pH increasing). This may be ascribed to the heavier weight and bigger ionic radius of ^{139}Ba in comparison with ^{92}Sr ; or maybe the ion-exchange centers of the titanium phosphate better correspond to the barium ion size. According to [9], the phases of phosphate or hydro phosphate barium or strontium were not found on the surface of amorphous phosphate sorbents. So, the sorption of ^{139}Ba and ^{92}Sr took place without interaction between these elements and sorbent's surface acidic groups ($-\text{H}_2\text{PO}_4^-$, $-\text{HPO}_4^{2-}$, $-\text{PO}_4^{3-}$). Their sorption could realize by hydrated titanium dioxide phase, which always represent in the amorphous titanium phosphate [10,11].

In the neutral medium, the irreversible sorption of the elements predisposed to hydrolysis starts on the glass surface. Generally speaking, having considered the small amounts of the elements under investigation, the hydrophilic property of the absorbent's surface and the obtained results, we can assume that the sorption process for the majority of the radioactive nuclides takes place without abiding the rules of the ion exchange. In that case not only the absorbent surface and some radioactive nuclide ion are interact, but some active groups of the absorbent's surface and aqua or hydrolyzed form of the radioactive nuclide. In the pH medium close to neutral high sorption coefficients can be seen for ^{142}La , ^{139}Ba and ^{92}Sr . It's well known, that lanthanum readily form complexes with phosphoric acid, so, its good sorption by the titanium phosphate may be ascribed to this capability. Process of dissociation of the phosphoric acid groups on the surface of titanium phosphate with increasing pH is treated as occurring in two steps: (i) dissociation of the $-\text{H}_2\text{PO}_4^-$ groups (pH = 1-4), (ii) dissociation of the hydro phosphate ($-\text{HPO}_4^{2-}$) groups (pH = 4-6). In this diapason of pH we observed considerable sorption coefficients for lanthanum isotopes.

In the alkaline medium (in the absorbent's matrix the phosphoric acid starts to exchange for the OH^- groups)

the lanthanum is joined with the remains of the phosphoric acid into complexes like $[\text{La}(\text{H}_2\text{O})_n(\text{H}_2\text{PO}_4)]^{2+}$ yet in the solution, and thus its sorption by the titanium phosphate is rather weak. The difference in sorption coefficients between ^{142}La and ^{143}Ce can be explained due to their different oxidation states. Cerium exist not only in trivalent state but also as Ce(IV). The number of desorbed phosphate ions from sorbent's surfaces reaches up to 5 mg/g at the $\text{pH} \geq 8$ [9]. And thus the content of the hydroxyl groups increases, which causes more intensive sorption of ^{92}Sr and ^{137}Cs . Those elements that hydrolyze intensively (^{97}Nb , ^{97}Zr and ^{143}Ce) are contained in the solution in the form of hydroxyl complexes and their sorption by the titanium phosphate is quite low.

So, we have studied a relation between the fission radioactive nuclides sorption by the titanium phosphate and the solution acidity. It's been shown that titanium phosphate sorbed intensively ^{137}Cs only at the $\text{pH} \geq 9$; ^{92}Sr at the $\text{pH} \approx 6-12$; ^{142}La and ^{143}Ce (III) – at the $\text{pH} \approx 2-7$; while ^{97}Zr , ^{97}Nb and ^{143}Ce (IV) can be sorbed only from the highly acidic solutions with the $\text{pH} < 2$, and only in case of the rapid change of the solution's acidity. The high sorption of ^{92}Sr isotopes shows that titanium phosphate may also be used to concentrate strontium trace. An assumption has been made that the sorption process for the majority of the radioactive nuclides takes place without abiding the rules of the ion exchange. The processes which take course on the absorbent's surface when the pH changes (hydrolysis, dissociation of $-\text{H}_2\text{PO}_4^-$ and $-\text{HPO}_4^{2-}$ groups, substitution of the phosphate groups with the hydroxyl groups) also make a great influence on the sorption of fission radioactive nuclides. In some cases (e.g., the ^{142}La sorption) the processes, that take course on the absorbent's surface, play a significant role.

Васильєва Е.В. – інженер кафедри
Осипенко А.П. – доцент кафедри теоретичної фізики.

[11] V.N. Beliakov *Comparative analysis of the ion exchange mechanisms on the dispersed dioxides of the IV group elements*. PhD dissertation. Kyiv, (1974).

Г.В. Васильєва¹, А.П. Осипенко²

Вивчення впливу кислотності розчину на сорбцію уламкових радіонуклідів фосфатом титану

¹ Інститут сорбції і проблем екології, КиївВул. Генерала Наумова, 13; 03164

e-mail: h.v.vasylyeva@hotmail.com

² Ужгородський Національний університет, кафедра теоретичної фізики, вул. Підгірна 46, Ужгород, 88000, e-mail: nphvs@univ.uzhgorod.ua

Була вивчена залежність між сорбцією уламкових радіонуклідів – продуктів поділу ^{235}U фосфатом титану та кислотністю розчину. Уламкові радіонукліди такі як ^{92}Sr , ^{97}Zr , ^{97}Nb , ^{139}Ba , ^{142}La , ^{143}Ce утворювались внаслідок реакції поділу ^{235}U тепловими нейтронами. Було показано, що фосфат титану добре сорбує ^{137}Cs лише при $\text{pH} \geq 9$; ^{92}Sr в інтервалі значень $\text{pH} \approx 6-12$, ^{142}La і ^{143}Ce (III) при $\text{pH} \approx 2-7$, ^{97}Zr , ^{97}Nb та ^{143}Ce (IV) можуть сорбуватися лише в сильноокислому середовищі $\text{pH} < 2$. Процеси, що відбуваються на поверхні сорбенту із зміною pH (гідроліз, дисоціація $-\text{H}_2\text{PO}_4^-$ та $-\text{HPO}_4^{2-}$ груп, заміна фосфатних груп на гідроксильні) мають значний вплив на сорбцію уламкових радіонуклідів. У деяких випадках, наприклад при сорбції ^{142}La , процеси, що відбуваються на поверхні фосфата титану відіграють визначальну роль.

Ключові слова: фосфат титана, кислотність розчину, уламкові радіонукліди, гідроліз, гамма-спектрометрія.

- [1] C.M. Lederer, V.S. Shirley *Table of Isotopes*, 7th ed., John Wiley&Sons, New York (1978).
- [2] Yu.P. Davydov. *State of the radioactive nuclides in the solutions. Science and techniques*. Minsk, 222p. (1978).
- [3] I. Zuravlev, O. Zakutevsky, T. Psareva. et al. Uranium sorption on amorphous titanium and zirconium phosphates modified by Al^{3+} or Fe^{3+} ions // *J. Radioanal. Chem.*, **25** (1), pp. 85-89 (2002).
- [4] V.N. Beliakov, V.V. Strelko and others. Characteristics of the transition metals cations sorption by the different forms of TiP // *Ukrainian Chemistry Journal*, **50** (1), pp. 43-47 (1984).
- [5] H.V. Vasylyeva, V.V. Strelko, A.P. Osypenko, V.S. Kuts Sorption investigation of fission fragments of uranium nuclei by titanium phosphate in water solution // *Uzhgorod Univ. Scient. Herald*, **8**, pp. 313-315 (2000).
- [6] V.I. Paramonova, G.A. Alkonov and others. Ion exchange kinetics on the phosphate absorbents with different forms of fractions // *Radiochemistry*, **9** (6), pp. 945-951 (1967).
- [7] A.I. Bortun, G.A. Malinovski and others. Amphoteric features of ionites on the basis of titanium and zirconium phosphates with low phosphorus concentration // *Ukrainian Chemistry Journal*, **56** (1), pp. 7-10 (1990).
- [8] A.I. Bortun, T.A. Budovitskaya Hydrolytic stability of the saline forms of titanium and zirconium hydroxide phosphates // *Ukrainian Chemistry Journal*. **8** (3), pp. 42-47(1991).
- [9] V.V. Strelko. *Selective sorption and catalysis on the activated carbons and mineral ionites*. Naukova Dumka, Kyiv, 303 p. (2008).
- [10] H.O. Zaytseva *Titanium phosphate based ionites, synthesized from the titanium sulfate by the sol-gel method*. Dissertation abstract. Kyiv, (2008).

Ю. Стецишин², А. Коструба¹, О. Заїченко², Н. Мітіна²

Дослідження структури нанощару олігопероксидного європійвмісного металокомплексу на поверхні скла

¹Інститут фізичної оптики вул. Драгоманова, 19, 79011, м. Львів, Україна;
Львівська комерційна академія, вул. Самчука, 9, м. Львів

²Національний університет "Львівська Політехніка", м. Львів, вул. Бандери, 12

Модифікація поверхні полімерами з люмінесцентними властивостями знаходить широке застосування в області нанотехнології, біосенсорів та системах визначення біомолекул у розчинах. Як модифікатор поверхні скла для формування адсорбційних нанощарів використали олігопероксидний європійвмісний металокомплекс (ОП-Еу). Структуру нанощару досліджували методами вимірювання контактного кута змочування поверхні водою та методом атомно-силової мікроскопії. Перебіг адсорбції та структура нанощарів олігопероксидних молекул залежать від концентрації олігопероксиду у розчині та часового інтервалу адсорбції.

Ключові слова: олігоперокси, адсорбція, нанощари, атомно-силова мікроскопія, контактні кути змочування.

Стаття постуила до редакції 03.04.2009; прийнята до друку 15.09.2009.

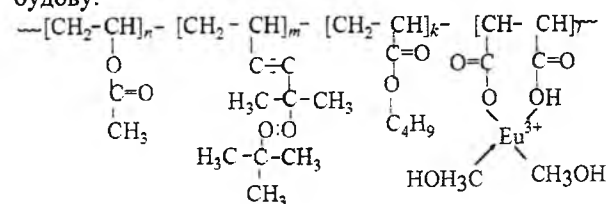
Вступ

Модифікація поверхні матеріалів є одним із найважливіших методів цільової зміни їх поверхневих властивостей, таких, як змочування, реакційна здатність, біосумісність, адгезія, оптичні характеристики [1-5]. В останні роки приділяється всезростаюча увага до полімерів зі спеціальними властивостями, наприклад люмінесценцією [6-9]. Модифікація поверхонь полімерами дозволяє розширити сферу їх застосування в нанотехнології і розглядати такі поверхні, як потенційні системи визначення білків, біомаркування чи діагностики пухлинних клітин.

З літературних даних відомо [10], що структура нанощару на поверхні, його шорсткість, а також здатність до змочування певними рідинами відіграють ключову роль при взаємодії полімерного нанощару з оточуючим середовищем. У попередніх роботах [11-12] нами була показана поверхнева активність нових функціональних олігопероксидів та отриманих на їх основі координаційних металокомплексів, однак принципи формування структури нанощару при адсорбції олігопероксиду з водного розчину, шорсткість нанесеного шару, а також змочуваність ще залишаються питаннями, що потребують більш детального вивчення.

I. Методи та матеріали

Створення адсорбційних нанощарів ОП-Еу на поверхні скла. Складні пластинки занурювали на визначені проміжки часу в водно-аміачний розчин олігопероксиду ОП-Еу. Олігопероксид має наступну будову:



Пластинки виймали з розчину та висушували на повітрі.

Визначення ступеня модифікації полімерної поверхні. Для поверхні, що включає ділянки з різною змочуваністю застосовували рівняння Касье [13]:

$$\cos \theta = x \cos \theta_1 + (1-x) \cos \theta_2$$

де x – частка поверхні, яка зайнята ділянками типу 1; $(1-x)$ – частка поверхні, яка зайнята ділянками типу 2; θ_1 – крайовий кут змочування рідиною однорідної поверхні 1; θ_2 – крайовий кут змочування рідиною однорідної поверхні 2; θ – крайовий кут змочування рідиною поверхні, що досліджується.

Топографію поверхонь модифікованої та не

модифікованої поверхні скла досліджували за допомогою атомно-силової мікроскопії з використанням приладу "CP Park Scientific Instruments" (безконтактний метод), щуп Si_3N_4 за звичайних умов у пульсаційно-силовому режимі, на площі 1 мкм^2 .

II. Результати та їх обговорення

На рис. 1 наведено залежність між контактним

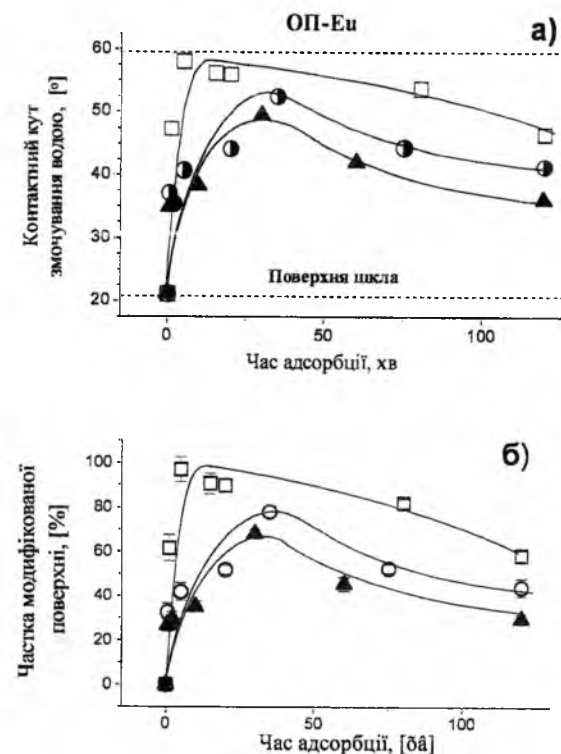


Рис. 1. Залежність контактного кута змочування поверхні (а) та частки модифікованої поверхні (б) від часу адсорбції ОП-Еу. Концентрація розчину 0,6 % (трикутники), 1,0 % (круги) і 2,5 % (квадрати).

кутом змочування модифікованої поверхні скла та часом адсорбції ОП-Еу. Вихідна поверхня скла є сильно гідрофільною (контактний кут змочування H_2O становить 21°), адсорбція макромолекул олігопероксиду значно змінює поверхневі характеристики – веде до зростання гідрофобності поверхні. Ці закономірності спостерігаються для всіх наведених концентрацій олігопероксиду у розчині. Заміри проведені на поверхні суцільної плівки олігопероксиду показали, що наступальний (advancing) контактний кут змочування плівки становить 79° , а вимірювання проведені через 10 хв показали, що відступаючий (receding) кут змочування водою плівки олігопероксиду ОП-Еу становить 59° . Гістерезис між наступальним і відступаючим контактними кутами змочування становить $(\Delta\theta = 20^\circ)$, що свідчить про проходження процесів

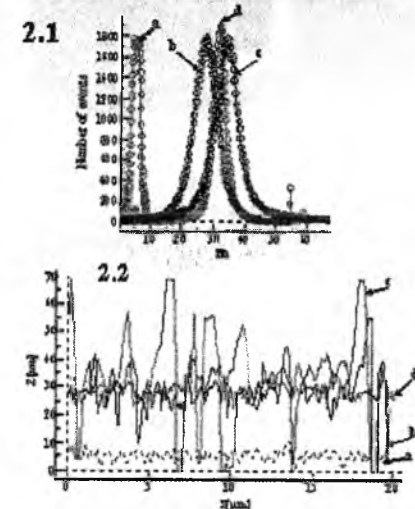
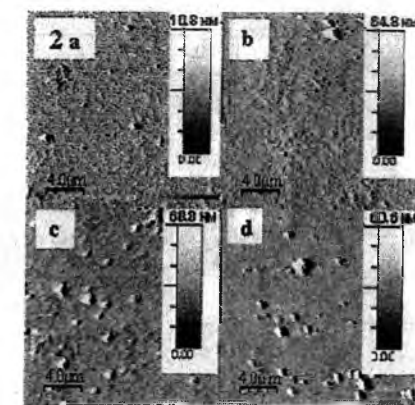


Рис. 2. АСМ зображення поверхонь (перепад висот) отриманих із водно-аміачного 0,6 % розчину ОП-Еу; 2.1 розподіл частот перепад висот для поверхонь з різним часом адсорбції колігопероксиду; 2.2. профіль поверхні за перепадом висот. Час адсорбції олігопероксиду ОП-Еу: а – 0 хв; б – 0,5 хв; с – 5 хв; d – 10 хв.

гідратації макромолекул у плівці під час якої полімерні ланки досягають конформацій, що зменшують міжфазний натяг [10].

Аналогічні закономірності спостерігались при вимірюванні кута змочування на поверхнях з адсорбованими макромолекулами колігомеру. В подальшому, у роботі ми користувались тільки замірами відступаючого контактного кута змочування (часовий інтервал 10 хв), що є кінцевим (незмінним) значенням цього параметра. Згідно рівняння Касье було розраховано ступінь модифікації поверхні скла (рис.1б).

Показано, що максимальна ступінь модифікації поверхні (97 %) досягається при використанні 2,5 % водно-аміачного розчину ОП-Еу та часі адсорбції 5 хв. Після досягнення максимально можливої величини адсорбції розпочинається процес десорбції. Незважаючи на ряд спільних закономірностей криві адсорбції-десорбції для олігопероксиду ОП-Еу при різних концентраціях дещо відрізняються.

Паралельно виконувались дослідження зразків методом АСМ. Для розуміння механізму формування шару, вимірювання здійснювались на зразках,

Таблиця 1

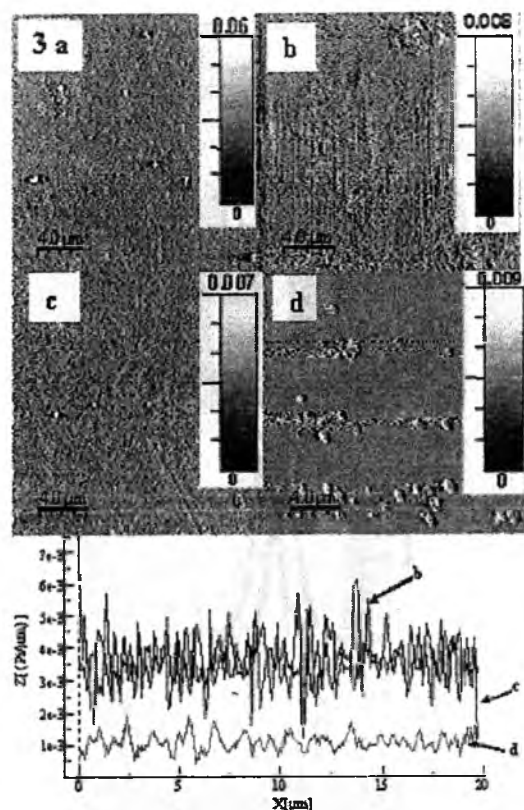


Рис. 3. АСМ зображення поверхонь отриманих із водно-аміачного 0,6 % розчину ОП-Еу (фазовий аналіз); 3.1. профіль поверхні за фазовими характеристиками поверхні. Час адсорбції кополімеру: а – 0 хв; б – 0,5 хв; с – 5 хв; д – 10 хв.

одержаних з розчинів з концентрацією 0,6 % в часовому діапазоні 0,5-10 хв. Результати АСМ вимірювань наведені на рис.2 та в таблиці 1.

Поверхні з адсорбованим наночастинок олігопероксиду з 0,6 % розчину показують, що вже після 0,5 хв адсорбції середній перепад висот складає 27,5 нм (рис. 2 б; рис. 2.1, крива б; та рис. 2.2, крива б). Слід відмітити значну гетерогенність такого шару. З даних АСМ вимірювань видно, що практично у 5 разів зростає величина середнього перепаду висот порівняно з вихідною поверхнею скла та в 4 рази зростає середньо квадратична шорсткість поверхні (RMS). Зростання величини шорсткості поверхні та її гетерогенності відбувається в процесі подальшої адсорбції. Максимум гетерогенності досягається для $t=5$ хв. Значення RMS складає 11, а середній перепад висот становить 34,5 нм (рис.2 (с); рис. 2.1, крива с; та рис. 2.2, крива с).

Починаючи з часу адсорбції $t=10$ хв, величина RMS значно знижується, що свідчить про проходження процесу “впорядкування” на поверхні, відбувається “забудова” вільних ділянок. Про це свідчить також деяке зниження середнього перепаду висот (рис.2(d); рис. 2.1, крива d; та рис. 2.2, крива d).

Найбільш повно властивості поверхні характеризує фазовий аналіз АСМ зображень. На рис.3 показано зображення фазового аналізу модифікованих поверхонь. Рис. 3(d) та рис. 3.1 (крива d) відповідають часу адсорбції олігопероксиду на

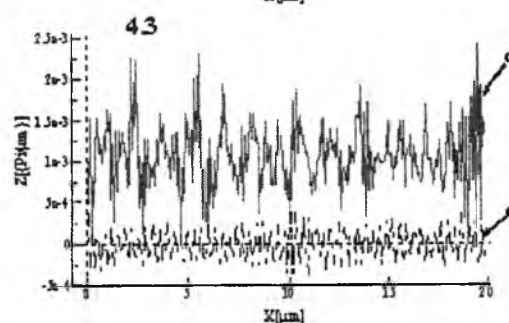
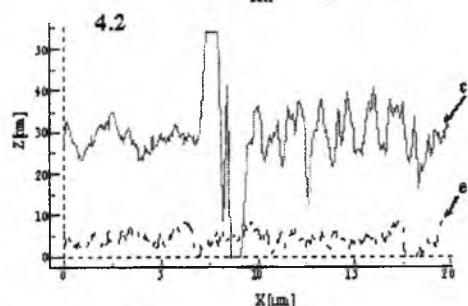
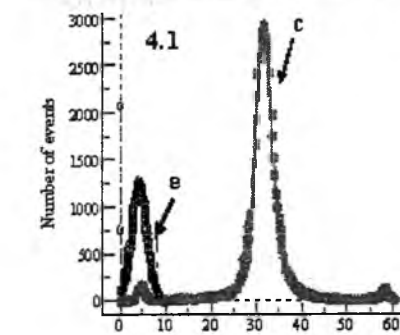
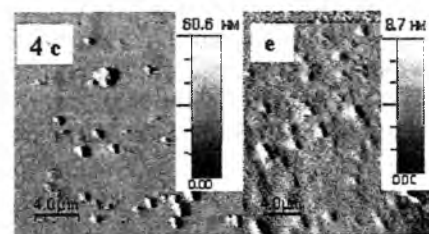


Рис. 4. АСМ зображення поверхонь (перепад висот) отриманих при часі адсорбції 5 хв з водно-аміачних розчинів олігопероксиду ОП-Еу; 4.1 розподіл частот перепаду висот поверхонь при адсорбції олігопероксиду з розчинів з різною концентрацією; 4.2 профіль поверхні за перепадом висот; 4.3 профіль поверхні за фазовим аналізом. Концентрації розчинів 0,6 % (с) та 2,5 % (е).

поверхню скла 10 хв. Крива d (рис. 3.1) свідчить про утворення практично гомогенної фази на відміну від кривих b та c, рисунку 3.1, на яких спостерігаються значні флуктуації.

Порівняльний аналіз АСМ зображень отриманих з водно-аміачних розчинів з концентрацією 0,6 % та 2,5 % після 5 хвилин адсорбції показав значні відмінності у характеристиках цих поверхонь (рис. 4). Так, поверхня, адсорбція на яку відбувалась з розчину з концентрацією олігопероксиду 2,5 %, практично гомогенна (рис. 4.2, крива e). Про це

Характеристики поверхонь отримані внаслідок АСМ досліджень

Топографічні характеристики досліджуваних поверхонь	Скло, чиста поверхня	Поверхня скла модифікована адсорбційним наночастинок ОП-Еу при різних умовах			
		C = 0,6 %		C = 2,5 %	
		t = 0,5 хв	t = 5 хв	t = 10 хв	t = 5 хв
Середньо квадратична шорсткість (RMS) (нм)	1,56	6,3	11	6,42	2,14
Максимальний перепад висот (нм)	10,4	54,9	68,8	60,6	8,57
Середній перепад висот (нм)	5,2	27,5	34,5	31,85	5,49

свідчать невисокі значення середнього перепаду висот ($h_{av} = 5,5$ нм) та значення RMS - 2,14. Ще більш ілюстративним є фазовий аналіз такої поверхні (рис. 4.3, крива e), де показана значна вища однорідність поверхні у порівнянні з поверхнею модифікованою з 0,6% розчину олігопероксиду (рис.4.3, крива c).

Висновки

Досліджено структуру наночастинок олігопероксиду ОП-Еу на поверхні скла сформованих адсорбцією з водно-аміачного розчину. Структура наночастинок олігопероксиду є багаточастиковою, про що свідчать значення перепаду висот, та має складний характер. Структура наночастинок залежить від концентрації олігопероксиду ОП-Еу у розчині та часу адсорбції.

Максимально гомогенний наночастинок отримується при концентрації олігопероксиду у розчині 2,5 % та часу адсорбції 5-7 хв.

Отримані наночастинок олігопероксиду мають потенційне застосування для створення систем визначення білків, біомаркування чи діагностики пухлинних клітин.

Коструба А.М. – кандидат фізико-математичних наук, доцент;
Стецишин Ю.Б. – кандидат хімічних наук, асистент;
Заїченко О.С. – кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник;
Мітіна Н.Є. – кандидат хімічних наук, науковий співробітник.

- [1] Y. Roiter, S. Minko. AFM Single Molecule Experiments at the Solid-Liquid Interface: In Situ Conformation of Adsorbed Flexible Polyelectrolyte Chains.// *Journal of the American Chemical Society*, 127(45), pp. 156-188 (2005).
- [2] R. Lupitsky, Y. Roiter, C. Tsitsilianis, S. Minko. From Smart Polymer Molecules to Responsive Nanostructured Surfaces// *Langmuir*, 21(19), pp. 85-91 (2005).
- [3] S. Minko, Y. Roiter. AFM single molecule studies of adsorbed polyelectrolytes (Invited review)// *Current Opinion in Colloid & Interface Science* 10(1-2), pp. 9-13 (2005).
- [4] P. Uhlmann, N. Houbenov, S. Minko, M. Stamm. Surface functionalization by smart binary polymer brushes to tune physico-chemical characteristics at biointerfaces // *e-Polymers* 75(10) (2005).
- [5] A. Voronov, O. Shafranska. Dependence of thin polystyrene films stability on the thickness of grafted polystyrene brushes // *Polymer* 44, pp. 277-283 (2003).
- [6] M. P. O. Wolbers, F. C. J. M. van Veggel, J. W. Hofstraat, F. A. J. Geurts, D. N. Reinhoudt Luminescence properties of m-terphenyl-based Eu^{3+} and Nd^{3+} complexes: visible and near-infrared emission // *J. Chem. Soc., Perkin Trans 2*, pp. 2275-2282 (1997).
- [7] Yi-Bo Wang, Chang-Yan Sun, Xiang-Jun Zheng, Song Gao, Shao-Zhe Lu, Lin-Pei Jin Synthesis and characterization of new polynuclear lanthanide coordination polymers with 4,4'-oxybis(benzoic acid) // *Polyhedron* 24, pp. 823-830. (2005).
- [8] D. Shi, Y. Guo, Z. Dong, J. Lian, W. Wang, G. Liu, L. Wang, R. C. Ewing Quantum-Dot-Activated Luminescent Carbon Nanotubes via a Nano Scale Surface Functionalization for in vivo Imaging // *Adv. Mater.* 19, pp. 4033-4037. (2007).
- [9] M. Mitsuishi, S. Kikuchi, T. Miyashita and Y. Amaob Characterization of an ultrathin polymer optode and its application to temperature sensors based on luminescent europium complexes // *J. Mater. Chem.*, 13, pp. 2875-2879. (2003).
- [10] D. Miksa, E. R. Irish, D. Chen, R. J. Composto, D. M. Eckmann Dextran Functionalized Surfaces via Reductive Amination: Morphology, Wetting, and Adhesion. // *Biomacromolecules*, 7, pp. 557-564. (2006).

- [11] A. Kostruba, A. Zaichenko, N. Mitina, K. Rayevska, O. Hertsyk Kinetics of the formation and structure of oligoperoxide nanolayers and grafted polymer brushes on glass plate surface // *Cent. Eur. J. Phys.*, 6 (3), pp. 454-461. (2008).
- [12] A.S. Zaichenko, S.A. Voronov, O.M. Shevchuk, V.P. Vasilyev, A.I. Kuzayev. Kinetic Features and Molecular - Weight Characteristics of Terpolymerization Products of the Systems Based on Vinyl Acetate and 2-tert-Butylperoxy-2-Methyl-5-Hexene-3-yne. // *Journal of Applied Polymer Science*, 67, pp. 1061-1068. (1997).
- [13] P.S. Swain, R. Lipowsky. Contact angles on heterogeneous surfaces: A new look at Cassie's and Wenzel's laws // *Langmuir*, 14, pp. 6772-6780. (1998).

Yu. Stetsyshyn², A. Kostruba¹, A. Zaichenko², N. Mitina²

Structure Study of the Olygoperoxide Europium-Containing Nanolayer on the Glass Surface

¹Lviv Academy of Commerce, Samtshuk 9, and Lviv Institute for Physical Optics, Dragomanov 19, 79011 Lviv, Ukraine
²"Lvivska Polytechnika" National University, S. Bandery 12, 79013 Lviv, Ukraine

Modification of surface using the polymers with luminescent properties applies broadly in nano-, biosensors technology and in the systems of the bio-molecules detection from different solutions. Olygoperoxide Eu-containing complex (OP-Eu) was used as the modifier of the glass surface for forming of adsorption nano-layers. Structure of nanolayers was studied by measuring of the wetting contact angle of surface for water and using method of atomic-force microscopy (AFM). Kinetic of the adsorption process and structure of the olygoperoxide nanolayer depend on concentration of polymer in solution and on the adsorption time.

УДК 621.891.22:621.892.094:621.892.099.6

ISSN 1729-4428

О.В. Кузишин¹, Г.О. Сіренко¹, О.Г. Сіренко², Н.І.Джуренко², О.П.Паламарчук²,
О.Л.Сав'як¹

Мастильні матеріали на основі рослинних олій для контактних поверхонь твердих тіл під час тертя та зношування (огляд)

¹Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76025, Україна

²Національний ботанічний сад ім. М.М. Гришка Національної Академії Наук України,
вул. Тімірязєвська, 1, Київ, 01014, Україна

Піддані аналізу літературні джерела інформації по рослинних оліях як альтернативних (щодо вуглеводневих мінеральних олів та синтетичних рідин) мастильних матеріалів, а саме: сировинна база, фізико-хімічні, екологічні, антифрикційні, в'язкісно-температурні властивості, хімічна модифікація та використання.

Ключові слова: рослинна олія, машинна олива, в'язкість, екологія, антифрикційні властивості, хімічна модифікація, тертя, зношування, поверхня твердого тіла, мащення, мастило

Стаття постуила до редакції 07.03.2009; прийнята до друку 15.09.2009.

Вступ

Рослинні олії розглядаються в [1-9] як альтернативні поновловальні джерела енергії. Метиллові естери насичених і ненасичених жирних кислот рослинних олій, які утворюються в наслідок хімічної реакції переестерифікації (обміну молекули гліцерину на 3 молекули метанолу), досліджуються як біодизельне пальне [1-9]. Висока корозійна активність такого пального, на жаль, обмежує його практичне застосування.

Синтезом аміновмісних сполук з рослинними оліями отримують катіонні поверхнево-активні речовини [1,5,6], які використовують для бурових розчинів, мастильно-охолоджуючих технологічних засобів для обробки металів та стопів різанням, штампуванням, видавлюванням тощо та, як доданки, що підвищують корозійний опір матеріалів, як допоміжні матеріали в технології обробки шкіри та хутра, або у побутовій хімії тощо [1, 5-8].

Сучасний стан використання рослинних олій як мастильних матеріалів – машинних олів, пластичних мастил, мастильно-охолоджуючих технологічних засобів (МОТЗ), мастильних паст, брикетів і покриттів – періодично висвітлюється в публікаціях [10-13]. Дослідження хімії і хімічної технології рослинних олій як антифрикційних матеріалів та створення композиційних мастил на їх основі стимулює прогнозована вичерпаність розвіданих покладів вугілля, нафти та газу. Окрім того,

мінеральні і синтетичні мастила, що використовує сучасна триботехніка, 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 [14,15].

За даними [16] країни Західної Європи використовують ~ 5 млн. т мастильних олів, з яких ~ 50% перебувають в експлуатаційному режимі (кінцевий стан їх – викиди відпрацьованих токсичних газів), ~ 14% піддають вторинній переробці, ~ 15% використовують як паливо, ~ 21% попадає у повітря, воду і землю у вихідному стані. За останні 5-10 років ці співвідношення не змінилися. Рослинного і тваринного походження олії і жири як основи мастильних матеріалів стають конкурентноздатними до мастильних матеріалів, що отримані з нафти, газу, вугілля, з-за відновлюваності сировини, їх нетоксичності і майже 100% біорозкладу.

Рослинні олії є перспективними як самостійні мастильні матеріали, так і як дисперсійне середовище для композиційних рідких і пластичних мастил та рідких палив.

За останні 15-20 років різко зросла зацікавленість науковців і споживачів практичним застосуванням рослинних олій, тваринних жирів, продуктів і відходів їх переробки як базових мастил і присадок до мінеральних олів [16-18, 25-28].

Систематичні дослідження, які присвячені антифрикційним та іншим властивостям рослинних

Таблиця 2

Хімічний склад рослинних олій за ненасиченими жирними кислотами [10,16-19,23,24,50,59]

Олива	Кислота, %						
	Пальмітолева	Олеїнова	Гадолеїнова	Ерукова	Рицинолева	Лінолева	Ліноленова
Ріпакова	сліди	15-60	2-7	5-60	-	15-20	7-9
Рицинова	-	7	-	-	80-88	3	-
Пальмова	-	38-41	-	-	-	8-12	-
Пальмоядрова	0,5	15	-	-	-	1	-
Арахісова	сліди	50	-	-	-	30	-
Бавовняна	0,5	29	-	-	-	45	1
Соева	0,5	22-31	-	-	-	43-58	6-11
Соняшникова	сліди	14-35	-	-	-	50-75	0,1
Ляна	-	20-26	-	-	-	14-20	51-54
Оливкова	-	64-86	-	-	-	4-15	0,5-1
Кукурудзяна	-	26-40	-	-	-	40-55	1
Кокосова	0,2	7	-	-	-	1,3	-
Суріпна	-	15-32	-	38-50	-	15-21	8-10

Таблиця 3

Фізико-хімічні властивості рослинних олій [10-12,16-22,59]

Олива	Температура плавлення (застигання), °С	Густина при 288К, кг/м ³	Температура деструкції, К	Молекулярна маса	Число омилення, мг КОН/г	Йодне число, мг I ₂ /100г	Дистиляційне число
Ріпакова	258...269	911-918	513-523	850-940	170-196	94-106	36,5
Рицинова	255-263	959-974	513-523	850-940	175-191	80-90	33,5
Ляна	253-255	930-936	-	-	188-192	170-200	-
Соняшникова	254-265	921-926	513-523	850-940	188-194	119-136	25
Соева	250-253	922-934	-	-	191-194	114-137	-
Бавовняна	271-275	905-930	-	-	191-198	100-116	-
Оливкова	267-277	914-919	513-583	850-940	189-196	75-88	54
Пальмова	295-303	921-947	-	-	196-206	34-61	-
Кокосова	293-301	923-938	-	-	253-258	7,7-10	-
Кукурудзяна	258-275	922-926	513-523	850-940	-	-	-
Арахісова	270-276	911-929	513-523	850-940	-	83-108	53
Виноградна	253-263	909-956	513-523	850-940	-	-	-
Томатна	261-266	920-929	513-523	850-940	-	-	-
Абрикосова	251-261	915-921	513-523	850-940	-	-	-
Сливово	265-268	915-920	513-523	850-940	-	-	-
Вишнева	253-289	921-929	513-523	850-940	-	-	-
Суріпна	265-267	-	513-523	850-940	-	105-122	-

олій, присадок та пластичних мастил на їх основі, вельми не чисельні, і до того всього майже не вивчені механізми їх дії, процеси хімічної модифікації металевих поверхонь тертя та зношування та властивості плівок, що утворюються на таких поверхнях.

I. Сировинна база

Сировинна база для отримання рослинних олій антифрикційного призначення у світі, зокрема в Україні, дуже широка. З цією метою використовують плоди, кісточку, насіння олійних рослин і дерев, які належать різним ботанічним родинам. До олійних деревинних порід, які дають рідкі оливи, належать: маслини (оливки), тунгове дерево, сибірський кедр, грецький горіх і горіх кешью, мигдальник, і які дають тверді оливи з температурою топлення $t_{\text{топ}} \geq 290 \text{ К}$ – кокосова та олійна пальми, дерево какао, воскове дерево, дерево авокадо тощо [12]. Рідкі оливи отримують з однолітніх олійних рослин: соняшника, ріпаку, рицини, суріпиці, льону-кучерявця, льону-межеумка (проміжного), гірчиці, рижю, сафлори та прядивних культур комплексного використання: бавовни, льону-довгунця (прядивного), коноплі тощо [11,12]. Можливе використання оливи з ліщини, арахісу, сої, насіння кунжуту, а також з відходів сільськогосподарської сировини: плодів кісточок сливи, вишні, абрикосу, персика та з насіння томатів, винограду тощо [11,12].

До жирних олій рослинних відносять [19,21,48-51]: абрикосову, арахісову, бавовняну, букову, виноградну, вишневу, гірчичну, горіхову олії, олію з насіння дині, кавуна і гарбуза, рицинову, кедрову, кокосову, конопляну, коріандрову, кукурудзяну, кунжутну, ляну, макову олії, олію какао, крамбе, лямлеманцеву, мигдальну, молочайну, оливкову,

пальмову, пальмоядрову, перилову, персикову, ріпакову, рисову, соняшникову, сафлорову, сливову, соєву, суріпну, томатну, тунгову олії та олію з рижю тощо.

За [12] вміст жирів у плодах та насінні олійних рослин складає: кокосової пальми – 65-72%; оливкового дерева – 23-49%; коноплі – 30-38%; соняшника – 29-65%; бавовни – 17-29%; рицини – 58-70%; льону – 29-48%; кунжуту – 35-58%; ріпаку – 36-40%.

За [12] структура світового виробництва рослинних олій складає: соєва – 28,8%; пальмова і пальмоядрова – 17,8%; соняшникова – 15,1%; ріпакова – 15,1%; бавовняна – 6,9%; арахісова – 5,5%; кокосова – 5,5%; оливкова – 2,7%; рицинова, кукурудзяна, кунжутова та інші – 2,7%.

За [25 та ін.] об'єм світового виробництва рослинних олій у 1989 році досяг (млн. т): соєва – 15,5; пальмова – 8,5; соняшникова – 7,8; ріпакова – 7,8; кокосова – 2,7; пальмоядрова – 1,2; інші – 12,8.

Прогноз виробництва рослинних олій показує, що на 2000 рік цей об'єм виріс у ~1,5 рази, на 2010 – у ~2,2 рази (прогноз).

На першому місці за виробництвом соєвої олії знаходяться Китай, США, Бразилія; значний об'єм ріпакової олії припадає на Україну, Західну Європу, Індію, Туреччину, а соняшникової олії – на Україну, Західну Європу та ПАР; 60 % світового виробництва пальмової, пальмоядрової та кокосової олій припадає на Малайзію, Філіппіни, Сінгапур і Таїланд [12,29].

На продукти харчування і кормові добавки припадає 86% всього світового виробництва рослинних олій і лише 14% – на технічне використання, при цьому ~ 10% використовуються як спеціальні мастильні матеріали та рідке паливо [12].

Таблиця 1

Хімічний склад рослинних олій за насиченими жирними кислотами [10,16-19,23,24,59]

Олива	Кислота, %									
	Капронова	Каприлова	Капринова	Лауринова	Миристинова	Пальмітинова	Стеаринова	Арахінова	Бегенова	Лігноцерінова
Ріпакова	-	-	-	-	0,5	2-4	1	0,5	1	1
Рицинова	-	-	-	-	-	2	1	-	-	-
Пальмова	-	-	-	-	2	40-42	4-6	-	-	сліди
Пальмоядрова	0,5	4	5	50	15	7	2	сліди	-	-
Арахісова	-	-	-	-	-	10	3	3	2	2
Бавовняна	-	-	-	-	1	21	2	0,5	-	-
Соева	-	-	-	-	сліди	7-10	3-5	0,5	-	-
Соняшникова	-	-	-	-	сліди	4-9	3-6	0,5	0,5	-
Ляна	-	-	-	-	-	6-7	3-5	сліди	-	сліди
Оливкова	-	-	-	-	-	7-16	1-3	-	-	-
Кукурудзяна	-	-	-	-	-	9-19	1-3	-	-	-
Кокосова	0,5	8	7	48	17	9	2	-	-	-
Суріпна	-	-	-	-	-	4-4,5	2	<1,8	0,5-0,6	0,6-1,0

Таблиця 4

Екологічні характеристики олив [12,17,25,58]

Характеристики	Нафтова олива	Синтетичний естер	Поліетиленгліколь (M=300)	Рафінад ріпакової оливи
Розчинність у воді, %	0,01	0,01	100	0,1
Біорозклад (%): через 7 діб через 21 добу	25 45	82 94	- 100	98 100
Поглинання кисню (10 ⁶ , мг/л) хімічне біологічне	2,0-2,9 0,45	2,5 -	1,9 -	2,6-2,7 1,5
ХПК:БПК	4,4-6,4	-	-	1,7-1,8

Таблиця 5

Антифрикційні, протизносні та протизадирні властивості рослинних олив

Олива	Навантажувальна здатність, Н			Індекс зношування, мм		Індекс антифрикційності	
	N _{II}	N _{III}	N _{IV}	\bar{d}_I	\bar{d}_{II}	$\bar{\mu}_I$	$\bar{\mu}_{II}$
ріпакова	258	517	820	0,39	0,82	0,087	0,076
вишнева	258	648	730	0,43	0,93	0,108	0,122
соняшникова	205	578	648	0,41	0,91	0,102	0,107
томатна	164	517	578	0,37	0,90	0,098	0,122
рицинова	205	459	578	0,43	0,96	0,068	0,105
оливкова	205	517	578	0,43	0,87	0,085	0,100
кукурудзяна	205	517	578	0,41	0,82	0,089	0,103
абрикосова	164	517	578	0,43	0,80	0,106	0,120
сливова	324	459	578	0,46	0,95	0,093	0,105
виноградна	258	459	578	0,47	0,81	0,108	0,117
арахісова	258	459	517	0,44	0,83	0,089	0,106

За можливостями отримання, фізико-хімічними властивостями і цінами оптимальною як базовий мастильний матеріал є ріпакова олія [16,18,20]. Починаючи з 1987 року використання ріпакової олії зросло ~ на 0,3 млн. т на рік, а з 2000 року – ~ на 0,38 млн. т на рік, а її кількість для технічних цілей зросла від 4 до 12% [12]. При отриманні ріпакової олії ~ 1000 – 1200 л/га можна очікувати у найближчі 20 – 30 років заміни ~ 40 – 50% нафтових олив на продукти з ріпакової олії [18]. Виробники прагнуть вирощувати ріпак із мінімальним вмістом ерукової кислоти.

Рослинні олії виробляють холодним або гарячим пресуванням насіння, екстракцією або комбінованими методами [12]. Для виробництва мастильних матеріалів використовують як вихідні олії, так і після дистиляції жирних кислот, продукти хімічної переробки (складні ефіри, полімерні і сульфидовані сполуки, мила) та відходи рафінації – жирові гудрони і соапстоки [12]. Для антифрикційних матеріалів використовують рафіновані і нерафіновані рослинні олії. Механічну рафінацію здійснюють відстоюванням, центрифугуванням і фільтрацією (осади (фузи) теж використовують як мастильні матеріали при металообробці і прокатці сталей) [12].

Хімічну рафінацію рослинних олій здійснюють водою при 40–50°C (гідратація), або слабким розчином лугу (лужна рафінація) [12]. Рафінади олій піддають адсорбційній очистці за допомогою активованого вугілля, бентонітів, аеросилів, кремнеземів тощо. Так, технологія рафінації ріпакової олії включає [17]: 1) видалення домішок (шламу – фосфатидів, слизу тощо) обробкою водою з додаванням лугу або кислоти при 90°C; 2) нейтралізацію лугом з видаленням мила; 3) адсорбційне очищення і фільтрація через активоване вугілля; 4) дезодорацію водяною парою.

II. Фізико – хімічні властивості

Рослинні олії класифікують на рідкі: невисихаючі (рицинова олія); напіввисихаючі (ріпакова, бавовняна, соняшникова, оливкова, кукурудзяна і соєва олії); висихаючі (лляна, конопляна, тунгова олії), та тверді: кокосова, пальмова, какао [12].

Рослинні олії являють собою естери гліцерину та вищих одноосновних карбонових кислот. У рослинних олив тригліцериди завжди з парним числом атомів Карбону в ацилатній групі.

У табл.1 приведений хімічний склад рослинних олив за насиченими жирними кислотами, а в табл.2 – за ненасиченими жирними кислотами [10; 16-19; 23,24]. Як видно з табл.1 і 2, основний хімічний склад олив складають пальмітинова, стеаринова, олеїнова і лінолева кислоти. Крім того, пальмоядрова і кокосова оливи містять каприлову, капронову, лауринову і міристинову кислоти, а рицинова олива – рицинову кислоту, ріпакова олива – ерукову, ліноленову і гадолеїнову кислоти, лляна і соєва оливи – ліноленову кислоту.

У табл. 3 зведені фізико – хімічні властивості рослинних олив [10-12; 16-22]. Як видно з табл. 3, температура плавлення рослинних олив коливається від –23 до +30°C (для ріпакової оливи від –15 до –4°C); густина при 15°C – від 905 до 974 кг/м³ (для ріпакової оливи від 911 до 918 кг/м³); температура деструкції – від 240 до 310°C (для ріпакової оливи в межах 240-250°C); число омилення від 170 до 258 мг КОН/г (для ріпакової оливи від 170 до 196 мг КОН/г); йодне число від 7,7 до 200 мг I₂/100г (для ріпакової оливи 94-106 мг I₂/100г); дистиляційне число – 25-54 (для ріпакової оливи 36,5). Рослинні оливи мають достатньо високу молекулярну масу в межах 850-940, що визначає їх низьку леткість навіть при глибокому вакуумі [21]. Для порівняння високов'язкий полібутен для сукцинимідних присадок має молекулярну масу 860, полібутен «тредкат-99» - 463 [32], а авіаційна олива МС-20 – 664 і вазелінова олива для приладів – 270 [33].

У жирах олій, окрім 95-97% гліцеридів, присутні воски, вільні жирні кислоти, спирти, мила, фосфатиди, вітаміни, барвники, ліпохроми, токоферолі тощо [17-20; 51]. Рослинні оливи нерозчинні у воді, малорозчинні у спиртах і добре розчиняються у хлороформі, чотирихлористому вуглеці, ацетоні, бензині, діетиловому ефірі, бензолі, сірковуглеці [12].

Такі характеристики рослинних олив дають підстави для синтезу ефективних дисперсійних середовищ композиційних мастильних матеріалів [23,24,27,34,35] та мастильно-охолоджуючих технологічних засобів і паст для механічної обробки металів [28,36,37].

III. Експлуатаційні властивості

1. Екологічні властивості

Екологічним властивостям мастильних матеріалів дають оцінку за біорозкладом і розчинністю у воді. Цим вимогам задовольняють синтетичні складні ефіри і рослинні оливи, а полігліколи, незважаючи на 90-100% біологічний розклад, мають 100% розчинність у воді. Рослинні оливи значно переважають нафтові оливи за екологічними властивостями (табл.4) [12,17,25], які оцінені за розчинністю у воді, біорозкладом за 7 діб і за 21 добу, хімічним (ХПК) і біологічним (БПК) поглинанням кисню, співвідношенням ХПК/БПК тощо. Ці оцінки доповнюються перевіркою

токсичності по відношенню до водних організмів і впливу на вищі рослини в ґрунтах.

2. Антифрикційні властивості

Антифрикційні властивості рослинних олій та їх хімічних модифікацій розглянуто в [11,69-96]. У роботі [11] на чотирикульовій машині тертя (число обертів верхньої кульки 1460 за хв., час випробувань на одному ступені навантаження 10с, кульки з сталі ШХ-9; НРС 60-62; температура до 21°C) досліджено протизадирні та антифрикційні властивості рослинних олив: оливкової, кукурудзяної, соняшникової, рицинової, а також з плодкових кісточок сливи, вишні, абрикоса і насінні арахісу, ріпаку, томатів і винограду.

Виконаний нами графічний аналіз результатів дослідження дозволив виявити деякі закономірності, які не були висвітлені авторами [11].

У [11] приведена таблична залежність навантажувальної здатності – діаметра плями зносу d від осьового навантаження на 3 кульки N одинадцяти рослинних олив. З побудованого авторами цієї статті рисунка видно, що всі лінії за формою є обернені Z-криві, що дозволяє виділити два навантаження заїдання N_I і N_{II} і, відповідно, дві ділянки, що характеризують антифрикційні та протизносні властивості, що пов'язані з в'язкістю, сорбційною активністю та хімічною взаємодією 1-го порядку – в об'ємі самого мастила (I) та з хімічною взаємодією мастила з металевою поверхнею, завдяки чому утворюються полімери тертя, а на поверхні формуються багаточасточкові плівки (II). Задир I в присутності рослинних олив відрізняється від задир при машині сталевих кульок мінеральними оливами: для перших діаметр плями зносу змінюється від 0,35-0,55мм до 0,65-0,85мм, коефіцієнт тертя від 0,06-0,10 до 0,09-0,14, а для других діаметр плями зносу – від 0,45-0,55мм до 3-4мм, коефіцієнт тертя – від 0,07-0,09 до 0,48-0,55 [38], що характеризує вже настання металевого контакту.

У табл. 5 зведені результати розрахунків, виконані авторами цієї статті за результатами роботи [11]. Навантажувальній здатності олив дано оцінку за критичним навантаженням на одну кульку в теоретичній точці контакту N_{II} і N_{III} (Н) та навантаженням на одну кульку при зварюванні N_{IV} (Н); протизносним властивостям дано оцінку за індексом зношування кульок з сталі ШХ-15, який являє собою середній діаметр плями зносу від N_I до N_{II} (\bar{d}_I , мм) та від N_{I+II} до N_{III} (\bar{d}_{II} , мм) при ступінчастому підвищенні навантаження; антифрикційним властивостям дано оцінку за індексом антифрикційності – середнього коефіцієнта тертя ($\bar{\mu}_I$, $\bar{\mu}_{II}$) за попередньою схемою.

Комплексна оцінка цих властивостей олив дозволяє виділити такі ряди: за N_{II} сливова > ріпакова, вишнева, виноградна, арахісова > соняшникова > рицинова > оливкова, кукурудзяна > томатна, абрикосова;

Таблиця 6

Антифрикційні властивості рослинних олив

Олива	Навантаження заїдання на 1 кульку, N ₁ , Н		Навантаження зварювання на 1 кульку N ₁₃ , Н		Індекс задиру J ₃	
	[12]	[24]	[12]	[24]	[12]	[24]
Ріпакова	324	322	820	820	43,5	44,7
Соняшникова	324	322	648	648	35,4	36,3
Кукурудзяна	324	322	578	578	35,0	35,9
Рицинова	258	257	578	578	34,7	36,1
Оливкова	324	-	578	-	33,1	-
Арахісова	324	-	578	-	32,0	-

Таблиця 7

В'язкісно-температурна характеристика олив [23,61]

Олива	Кінематична в'язкість (мм ² /с) при температурі (К)		
	293	333	373
Ріпакова	101	22	6,5
Сульфидована ріпакова олива: ~ 3,5% S 6%S	751 1030	120 135	30 40
Авіаційна МС-20	1105	91,35	20,7
Приладна МВП	33,6	9,0	4,3
Авіаційна МС-14	672	61,0	14,9
Індустріальна І 20А	84,1	12,8	4,7
Турбінна Т-22	100,8	14,9	5,0

Таблиця 8

Властивості досліджених ефірів фосфорної і тіофосфорної кислот [65]

Сполука (добавки до нафтової оливи)	Критичне навантаження на ЧКТМ, Н	Температура кипіння, К (мм рт.ст.)	d ₄ ²⁰	p _D ²⁰
-	800	-	-	-
(CH ₃) ₂ CH(CH ₂) ₂ OP(OC ₂ H ₅) ₂	1500	358-361(3)	1,0164	1,4150
O				
CCl ₃ (CH ₂) ₄ OP(OC ₂ H ₅) ₂	2270	428-429(2)	1,2685	1,4580
O				
CH ₃ (CH ₂) ₄ SP(OC ₂ H ₅) ₂	1500	418-419(6)	1,0434	1,4575
O				
CH ₃ (CH ₂) ₃ OP(OC ₂ H ₅) ₂	1200	408-409(3)	1,0412	1,4505
S				
CCl ₃ (CH ₂) ₄ SP(OC ₂ H ₅) ₂	2000	438-439(2)	1,2892	1,4940
O				
CCl ₃ (CH ₂) ₄ OP(OC ₂ H ₅) ₂	1700	426-427(4)	1,2647	1,4873
S				
CCl ₃ (CH ₂) ₄ SP(OC ₂ H ₅) ₂	1300	-	-	-
S				

за N_{III} вишнева > соняшникова > ріпакова, томатна, оливкова, кукурудзяна, абрикосова > рицинова, сливова, виноградна, арахісова;
за N₁₃ ріпакова > вишнева > соняшникова > томатна, рицинова, оливкова, кукурудзяна, абрикосова, сливова, виноградна > арахісова;

за d_I томатна < ріпакова < соняшникова, кукурудзяна < вишнева, рицинова, оливкова, абрикосова, арахісова < сливова, виноградна;

за d_{II} абрикосова, виноградна < ріпакова, кукурудзяна, арахісова < оливкова < томатна, соняшникова < вишнева, сливова, рицинова;

за μ_I рицинова < оливкова, ріпакова, кукурудзяна, арахісова < сливова < томатна < соняшникова < вишнева, абрикосова, виноградна;

за μ_{II} ріпакова < оливкова < кукурудзяна, рицинова, сливова, арахісова, соняшникова < виноградна, абрикосова, вишнева і томатна.

Оцінки (в балах) за місцем оливи в ряду ефективності дали такі результати:

ріпакова	13
кукурудзяна, арахісова	22
соняшникова, оливкова	23
вишнева	24
рицинова, сливова	25
виноградна, томатна	26
абрикосова	28.

Таким чином, ріпакова олива є явним лідером серед рослинних олив за антифрикційними властивостями.

Дослідженнями [12,24] показано, що ріпакова олива за навантажувальною здатністю до заїдання і зварювання переважає такі рослині оливи, як соняшникова, кукурудзяна, рицинова, оливкова і арахісова (табл. 6). У роботі [12] приведені порівняльні антифрикційні характеристики рафінаду ріпакової оливи та нафтової оливи SN 150: при відношенні в'язкостей при 40 і 100^oC 4,4 для ріпакової оливи і 5,6 для нафтової оливи навантажувальна здатність становила 533 і 410 Н, а навантаження зварювання 574 і 451 Н відповідно. Механізм мастильної дії рослинних олив автори [12] пояснюють утворенням на поверхнях тертя міцних плівок з вільних жирних кислот, спиртів, естерів, що входять у склад олив.

Тут виявлені певні закономірності:

- реологічні властивості олив визначаються їх молекулярною масою і ступенем ненасиченості молекул тригліцеридів;
- температура плавлення кислот і їх гліцеридів зростає з молекулярною масою і зменшується із збільшенням ступеня ненасиченості їх молекул;

- в'язкість зростає з молекулярною масою і знижується із збільшенням ступеня ненасиченості їх молекул.

Все це впливає на механізми мастильної дії рослинних олив.

Автори [30,31] стверджують, що за теплотами адсорбції як характеристиками енергії зв'язку адсорбованих молекул з металевою поверхнею тертя (досліджені нафтова, рицинова оливи, олеїнова, рицинова і стеаринова кислоти, цетиловий спирт і цетиламін) можна визначити ефективність протизносної дії присадок. За даними цих авторів нами розрахований коефіцієнт кореляції між теплотами адсорбції і зносом на ЧКМТ, який становив γ_{1,2} = -0,681, що менше критичного [39]:

$$|\gamma_{1,2}| < \gamma_{кр} \{ \alpha=0,05; f=N-2=7-2=5 \} = 0,754,$$

що не дає підстав прийняти нульову гіпотезу рівності нулю генерального коефіцієнта кореляції, тобто надійного лінійного зв'язку між цими величинами не існує з ймовірністю p=1- α=0,95. Що знаходить пояснення в адсорбції ПАР при терті на металевих поверхнях, покритих оксидами і адсорбційною водою.

3. В'язкісно-температурні властивості

Рослинні оливи мають добрі в'язкісно-температурні властивості і не потребують додаткового введення в'язкісних присадок типу полібутенів, полізобутиленів і поліметакрилату тощо. Так, індекс в'язкості ріпакової оливи сягає 167 [23], рафінаду ріпакової оливи 214, а нафтової оливи SN 150 [12]. Щоби такій нафтової оливі досягнути індексу в'язкості 214, необхідно додати до 7% в'язкісної присадки.

У табл. 7 приведена кінематична в'язкість ріпакової і мінеральних олив. Як видно з табл. 7, в'язкісно-температурні характеристики ріпакової оливи і її хімічної модифікації наближені до мінеральних.

IV. Хімічна модифікація

Зниження ненасиченості молекул рослинних олив досягають димеризацією, відома реакція полімеризації, яка приводить до отримання двоосновних кислот [12], реакцією переетерифікації [19] одноатомними спиртами (алкоголіз) та заміною ацильних груп естеру (ацидоліз). Можливі обмінні реакції між гліцеридами.

Підвищення стабільності ненасичених молекул рослинних олив можна досягти шляхами геометричної ізомеризації подвійних зв'язків та окисленням її нестабільних компонентів з наступною очисткою активованим вугіллям або бентонітами [12].

Окремим напрямком є багатостадійна хімічна переробка рослинних олив з утворенням складних ефірів, моно- та дикарбонових кислот тощо.

Ефективним способом модифікації гліцеридів рослинних олив є введення в їх структуру трибо-хемоактивних елементів S, P, Cl, які разом з

наданням їм високих протизадирних і протизносних властивостей, покращують стійкість мастил до окислення [12,14].

У роботах [13,23,24,27,28,34,35,37,60] розглянута технологія сульфидування ріпакової оливи, властивості отриманих продуктів та створення композиційних матеріалів на їх основі.

Результати дослідження [64] зношування кульок з сталі ШХ-15 при випробуваннях на ЧКМТ (діаметр кульок 12,7 мм, число обертів верхньої кульки 1460 за хв., час випробувань 10с) при мащенні аргоном, вазеліновою оливою, повітрям, розчином сірководню, сірководнем, порошком елементарної сірки в атмосфері аргону, розчином ди-трет-бутилтетрасульфідів, фтористим воднем, суспензією елементарної сірки показали, що зношування сталі в аргоні і повітрі наближено до зношування у вакуумі; зношування сталі у присутності сірки залежить від її агрегатного і хімічного стану: сірководень > розчин сірководню > розчин ди-трет-бутилтетрасульфідів > суспензія елементарної сірки > порошок елементарної сірки в аргоні.

У роботі [65] розглянуто вплив трибохемоактивних елементів S, P, Cl ефірів фосфорної та тіофосфорної кислот у нафтової оливи (6 ммоль на 100г оливи) на зношування сталі ШХ-9 на ЧКМТ (діаметр кульок 12,7 мм, число обертів верхньої кульки 600 за хв.).

За [65] аналіз кривих діаметра зношування кульок від навантаження (властивості досліджених естерів фосфорної і тіофосфорної кислот та результату трибовипробувань на ЧКМТ приведений у табл. 8.

Як видно з табл.8, критичне навантаження, що витримує нафтова олива, значно зростає у присутності ефірів фосфорної кислоти. Ще більше навантаження витримує олива з ефірами, що містять трихлорметильну групу, при цьому зміна довжини алкільних радикалів в алкоксигрупах або в трихлоралкогрупах практично не впливають на навантажувальну здатність. Аналогічні результати спостерігаються і з ефірами тіофосфорної кислоти, що містять тільки та тійну сірку. Різниця полягала в тому, що введення трихлорметильної групи в естери тіофосфорної кислоти дають менший ефект, ніж у випадку ефірів фосфорної кислоти. При зростанні вмісту сірки в триалкілфосфітах і триалкілфосфатах критичне навантаження знижується. Кращі результати були отримані в ефірах з тійною сіркою, ніж з тійною. Ще більше зниження ефекту спостерігається для ефіру, що містить обидва типи сірки.

Механізм дії протизадирних присадок, що містять фосфор, пояснюють утворенням на поверхнях тертя проміжних плівок з фосфату заліза [66], а тих, що містять сірку, – утворенням плівок меркаптиду заліза [66] з наступним утворенням сульфідів заліза [67]. Дослідження антифрикційних властивостей сульфідів показало, що протизносні властивості зростають з пониженням міцності зв'язку S-S, а протизадирні властивості зростають з пониженням міцності зв'язку C-S [67].

Протизадирні присадки, що містять хлор, утворюють при терті з металом проміжні плівки хлористого або хлорного заліза, кристали яких мають шарову будову, що зменшує тертя в контакті і збільшує навантажувальну здатність поверхонь тертя [68].

Отримані результати необхідно врахувати при введенні елементів S, P, Cl в молекулу рослинних олій.

V. Використання рослинних олій та їх модифікацій

Загальні питання використання рослинних олій як мастильних матеріалів розглянуто в роботах [45,53,55,59].

У роботі [10], наведені приклади використання рослинних олій як мастильних матеріалів:

- пальмової оливи у складі МОТЗ – для прокатки металів;
- рицинової оливи після дегідратації та обробки P₂O₅ – для синтезу антифрикційної і протизносної присадки для черв'ячних передач;
- ріпакової оливи і оливи з суріпиці у сульфидованому вигляді – для антифрикційних присадок;
- бавовняної оливи у вихідному, гідрованому або сульфидованому вигляді – для багатфункціональних присадок;
- соєвої оливи – для протизносних і антифрикційних присадок.

У роботі [46] приведені порівняльні з нафтовими олівами показники мастильних властивостей, в'язкісно-температурної характеристики, холодостійкості та низької корозійної активності ріпакової оливи, що дозволили її рекомендувати для вузлів тертя. Разом з тим відзначається низька стабільність при гідролізі та дії тепла на ріпакову оливу.

У патенті [40] для безперервного лиття виробів з алюмінію і його сплавів запропонована мастильна композиція на основі 65-95% гліцеринтриолеату, 5-35% рослинної оливи (ріпакової, кукурудзяної, рицинової, соняшникової, лляної, тунгової, оливкової, кунжутної), 0,05-1% інгібітору окислення – 2,6-ди-трет-бутил-п-крезолу або його суміші з пропілгаллатом, 0,01-2% інгібітору корозії міді – 2-меркаптобензотіазолу та бактеріцидних речовин – суміші 4-(2-нітробутил) морфоліну і 4,4(2-етил-нітрометилена).

У роботі [41] дана порівняльна оцінка антифрикційних властивостей нафтової оливи HD 90, що застосовується для короби передач, та рослинних олій. Виявлено, що за протизадирними, протизносними та противтомними властивостями пальмова, кокосова, соєва оливи та олива земляного горіха у 1,8-2,9 рази перевищують нафтову оливу HD 90. Особливу ефективність виявлено для легкої фракції пальмової оливи з антиоксидантами.

У роботах [42,57] дана порівняльна оцінка антифрикційних властивостей гудрону соняшникової, кісточкової та бавовняної оливи та кісткового жиру з нафтовою оливою И-12А. Виявлено, що досліджені гудрони рослинних олій мають кращі протизносні і протизадирні властивості у всьому діапазоні досліджених навантажень порівняно з мінеральною оливою И-12А. Додавання у малов'язке мінеральне масло суміші жирних гудронів суттєво знижує коефіцієнт тертя і поліпшує якість металевих поверхонь контакту [57].

У якості протизадирних і протизносних присадок та композицій мастильних матеріалів досліджені антифрикційні властивості рослинних олій [43,35].

У роботі [44] досліджені властивості ріпакової оливи з присадками, що підвищують її антиокислюючу стабільність, що дозволило розробити мастильні композиції, які значно підвищили (порівняно з нафтовими мастилами) строк роботи гідравлічних систем, трансмісійні і ланцюжкові передачі.

В якості антифрикційних присадок до мастильних олій запатентована присадка на основі сульфидованої суміші 25-75% тригліцеридів рослинних олій і 25-75% ненасичених естерів парафіну, наприклад естери ненасиченої кислоти C₁₈₋₂₂ і ненасиченого спирту C₁₈₋₂₂ або естеру рослинних олій (переважно ріпакової оливи) [47].

У патенті [52] запропонована екологічно чиста базова олива для гідравлічних рідин з покращеними в'язкісними і низькотемпературними характеристиками. Базова олива містить суріпну або соєву оливу, 0,5-5% антиоксиданту, вибраного з групи метоксифенолу, етоксифенолу, бутилгідрокситолуолу, метоксигідроксінону та інші, або неопентилгліколіз з монокарбонною кислотою C₅-C₁₀ або жирних кислот суріпної і соєвої олій, а в роботі [54] – вихідні рослинні олії (переважно ріпакова олія) або їх синтетичні естери. При порівняльних випробуваннях нафтових олій та рослинних олій в гідравлічних системах за 323К, тиску 20-36 МПа і часі випробувань 1800 год. відмічено зниження в'язкості (індекс в'язкості знизився від 180 до140) і зростання зносу для нафтових олій і відсутність цих змін для рослинних олій – індекс в'язкості залишився на рівні 210-220 [62].

У патенті [35] з метою підвищення антифрикційних властивостей мастильних композицій на основі сульфидованої (1-20% сірки) ріпакової олії за технологією [23] або її сумішей з мінеральними олівами у співвідношенні від 10:90 до 80:20 додатково введено 0,1-3,2% дифенілтіосечовини, 0,1-1,7% трифенілфосфіну, 0,1-1,7% бензтриазолу. В цій композиції оптимальний вміст сірки в хімічно зв'язаному вигляді в структурі сульфидованої ріпакової оливи складає 6,5-8,5%, дифенілтіосечовини 1,7-2,45%, трифенілфосфіну 0,1-0,9%, бензтриазолу 0,7-1,26% [24]. Органічні добавки, що містять трибохемоактивні елементи S, P, N добре розчинялися в сульфидованій ріпаковій оливі або її суміші з мінеральними олівами [28].

У патенті [12] запропонована концентрат-паста, яка отримана на основі неповного (30-65%) лужного гідролізу суміші ріпакової оливи і продуктів її сульфидування в межах 6-8% з додаванням мінеральної оливи. Концентрат-пасту запропоновано використати як мастило для обробки металів тиском (штампування, волочіння, прокатка тощо) і у вигляді водної емульсії – для обробки металів різанням [28].

У відкритих вузлах тертя сільськогосподарських, лісозаготівельних і будівельних машин і агрегатів використовують кальцієві пластичні мастила на основі ріпакової олії, досягаючи їх ефективної роботи від 253 до 353 К при мінімальному зношуванні і ефективного захисту від корозії [18].

Рослинні олії рекомендовано використовувати у виробництві пластичних мастил для реборд-коліс і стрілкових переводів на залізничних коліях і трамвайних лініях, для мащення кабелів систем подачі в гірничій справі, вузлів підвісних канатних доріг, привідних агрегатів у тунелебудуванні [59].

Комбіновані мастильні матеріали готують на основі суміші рослинних і нафтових олій та синтетичних рідин при їх сумісності. Для відкритих зубчатих передач використовують мастильний матеріал на основі суміші рицинової і високов'язкої нафтової оливи, рицинової оливи і ще низьки добавок [59]. Така мастильна композиція стійка до дії вологи, працездатна у широкому діапазоні температур і має антикорозійні властивості. Масляні композиції на основі рослинних олій застосовують у якості консерваційних мастил [59].

Рослинні оливи широко використовують в МОТЗ і технологічному мащенні для металообробки. Відомий мастильний матеріал для витягування металевого дроту зі сплавів Ti, Nb, Ta, який містить рослинну та нафтову оливи з добавкою 1-10% порошку графіту [59].

Як протизносні і протизадирні присадки використовують 3% порошку сірки та 2,5-5% сульфидованої рицинової оливи, які додають до пластичних мастил на основі нафтових олій, загущених літєвими і натрієвими милами та силікагелем [14].

На відміну від нафтової оливи у системах рослинна олива – наповнювач виявлено взаємний вплив дисперсійного середовища і наповнювача: додавання до рицинової оливи 5-30% порошку слою, графіту, дисульфиду молібдену приводить до збільшення навантаження до задиру і зменшення зносу при зростанні концентрації наповнювача, при цьому ефективність наповнювача зменшується в рядках:

при концентрації 5%: слою > MoS₂ > графіт;
при концентрації 30%: MoS₂ > слою > графіт [14].

Мастила для приладів з покращеними протизносними властивостями готують на полярних олівах, наприклад на рицинової оливі [14], а добавка олеїнової кислоти до нафтової оливи зменшує коефіцієнт тертя, а збільшує зношування сталі [14].

Для отримання пластичних мастил застосовують продукти переробки рослинних олій: саломаси, технічний стеарин, олеїн, 12-оксистеаринову

кислоту, частіше – рицинову, ріпакову і бавовняну оливи. Для суміші нафтових і рослинних олій найбільше придатні для загушення літєві мила, при цьому мастила, що отримані на рициновій і соєвій оливах, мають кращі властивості, ніж на пальмовій і бавовняній оливах [12]. Для нафтових дисперсійних середовищ ефективні загушувачі – кальцієві мила, що отримані з дистильованих жирних кислот бавовняної оливи [63].

Висновки

1. Застосування рослинних олій та їх відходів при технологічних операціях переробки та хімічних модифікацій як альтернативи нафтовим оливам і синтетичним рідинам для виробництва рідких олій, присадок, пластичних масил та мастильно-охолоджуючих технологічних засобів дозволяє розв'язувати складні технічні та екологічні проблеми.

2. Найбільш раціональним є використання рослинних олій як дисперсійні середовища, їх мила – як загушувачі, а їх хімічні модифікації – як ефективні протизадирні і протизносні добавки.

Перспективними в останньому є введення у склад жирних кислот і гліцеридів рослинних олій трибохемоактивних первнів S, P, Cl, N, O.

3. На базі ріпакової олії (вихідної або сульфидованої), її хімічних модифікацій, особливо сульфидованої та суміші її з мінеральними оливами або синтетичними рідинами можливе створення ефективних рідких і пластичних масил, паст та мастильно-охолоджуючих технологічних засобів.

Кузишин О.В. – викладач кафедри теоретичної і прикладної хімії, магістр;
Сіренко Г.О. – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри теоретичної і прикладної хімії;
Сіренко О.Г. – кандидат біологічних наук, молодший науковий співробітник відділу прикладної флори;
Джуренко Н.І. – кандидат біологічних наук, зав. відділом медичної ботаніки;
Паламарчук О.П. – кандидат біологічних наук, старший науковий співробітник відділу медичної ботаніки;
Сав'як О.Л. – старший лаборант кафедри теоретичної і прикладної хімії;

- [1] А.С. Федорів, Б.Л. Литвин. Використання продуктів хімічної модифікації рослинних олій як альтернатива нафтової сировини (огляд) // *Вісник Прикарп. Нац. Ун-ту ім. В. Стефаника. Сер. «Хімія»*, VII, сс. 23-27 (2009).
- [2] А.Д. Кустовська, С.В. Іванов, О.І. Косенко. *Альтернативні палива*. НАУ, К. 268 с (2007).
- [3] А.С. Федорів, Б.Л. Литвин. Біодизельне паливо як шлях до вирішення проблеми збереження нафтогазової сировини // *Збірник наукових праць Науково-технічної конференції «Перспективи нарощування та збереження енергетичних ресурсів України»*. Івано-Франківськ. С. 102-109 (06-08 грудня 2006 р.).
- [4] Федорів А., Шкрібляк О., Литвин Б. Технологічні аспекти та аналітичний контроль переетерифікації тригліцеридів рослинних олій метиловим спиртом // *Збірник наукових праць: 11 наукова конференція «Львівські хімічні читання - 2007»*. - Львів, 30 травня - 1 червня 2007 р. - С. 121.
- [5] Б.Л. Литвин, А.С. Федорів, В.С. Курганський, Д. Я. Брускова. Синтез і дослідження оксєтильованих аміновмісних похідних ортофосфорної кислоти як компонентів змащувально-охолоджуючих технологічних середовищ // *Фізика і хімія твердого тіла*. 8(1), С. 152-158 (2007).
- [6] А.С. Федорів, Р.І. Вишневський, Б.Л. Литвин. Хімічна модифікація рослинних олій о- та п-нуклеофільними реагентами // *Тези доп. I Всеукраїнської наукової конференції студентів, аспірантів, і молодих учених «Хімічні проблеми сьогодення»*. Донецьк, С. 92 (27-29 березня 2007р.).
- [7] Б.Л. Литвин, А.С. Федорів. Переробка кубового залишку стадії дистиляції при виробництві β-оксєтилетилєндіаміну в змащувально – охолоджуючі рідини (ЗОР) для алмазної обробки скла // *Сборник научных статей XIV международной научно-практической конференции*, I, с. 367-369 (2006р.).
- [8] Федорів А.С., Вишневський Р.М., Литвин Б.Л. Цілеспрямований синтез сполук із антикорозійними властивостями на основі рослинних олій // *Тези доп. XXI Української конференції з органічної хімії*. Чернівці, С.339 (1–5 жовтня 2007р.).
- [9]
- [10] А.С. Федорів, Б.Л. Литвин, Р.М. Вишневський, І.Р. Соляник. Одержання катіонних ПАВ взаємодією кубового залишку виробництва β – оксєтилетилєндіаміну з жирами для застосування їх при обробці поверхні шкіри та хутра // *Вісник національного університету «Львівська політехніка»*. 590, С. 180-185 (2007).
- [11] И.Е. Виноградова. *Противозносные присадки к маслам*. Химия, М. С.152 (1972).
- [12] А.Т. Крачун, В.Е. Морарь, С.В. Крачун. Исследование смазочных свойств некоторых растительных масел // *Трение и износ*, 1(5), С. 929 (1990).
- [13] А.Ю. Евдокимов, И.Г. Фукс, Л.Н. Бандасаров. *Смазочные материалы на основе растительных и животных жиров*. ЦНИИТЭИМС, М. 47с. (1992).

- [14] В. Кириченко, Л. Кириченко, В. Свідерський, Г. Сіренко, В. Ковтун. Дослідження триботехнічної ефективності нових мастильних композицій на основі модифікованої ріпакової оливи в контексті протизношувально – і протизадирних їх властивостей // *Праці симпозиуму «Трибофатика»*. Тернопіль: Терноп. держ техн. ун-т ім. І. Пулюя, Тернопіль, С.733 (2002).
- [15] И.Г. Фукс. *Добавки к пластичным смазкам*. Химия, М. 248с. (1982).
- [16] В.В. Синицын. *Подбор и применение пластичных смазок*. Химия, М. 376с. (1969).
- [17] S. Hadlington // *Chem. Brit.* 27(1). P.12 (1991).
- [18] A. Hubmann // *Mineralöltechnik*. 34(10). S.1 (1989).
- [19] H. Ihrig // *Mineralöltechnik*. 5(8). S.1 (1990).
- [20] Б.Н. Тютюнников. *Химия жиров*. Пищепром, М. 448с. (1974).
- [21] R.P.S. Bisht, G.A. Sivasankaran, V.K. Bhatia // *J. of Scientific and Indust. Research*. 48(4). С.174 (1989).
- [22] В.Г. Щербаков. *Биохимия и товароведение масличного сырья*. Пищепром, М. С.3 (1974, 1991).
- [23] Краткая химическая энциклопедия. / Под ред. И.Л. Кнунянца. Химия, М. 2. С.5 (1963).
- [24] Л.М. Кириченко, Г.О. Сіренко, В.І. Кириченко. Триботехнічні характеристики нових мастильних композицій на основі хімічно-модифікованої ріпакової оливи // *Бюл. Всеукр. наук. та профес. тов-ва ім. М. Міхновського «Хімія і хімічна технологія мастильних матеріалів»*. 8. С.25 (1998).
- [25] Л.М. Кириченко, Г.О. Сіренко. Оптимізація технології мастильних матеріалів на основі хімічно - модифікованої ріпакової оливи // *Наук. зб.: «Всеукр. наук. та профес. тов-ва ім. М. Міхновського»*. К. 8. С. 40-47 (1998).
- [26] U.J. Von Möller // *Tribologie und Schmierungstechnik*. 37(4). S.188 (1990).
- [27] V.K. Bhatia, Alka Chandhry, G.A. Sivasankaran // *JAOS*. 67(1). P.1 (1990).
- [28] Л.М.Кириченко, В.І. Кириченко, Г.О. Сіренко, В.П. Свідерський. Триботехнічні характеристики нових мастильних композицій на основі хімічно – модифікованої ріпакової оливи // *Темат. зб. наук. праць Технол. ун-ту Поділля «Проблеми сучасного машинобудування»*. ТУП, Хмельницький. С.143-145 (1996).
- [29] Л.М. Кириченко, В.І. Кириченко, В.П. Свідерський, В.В. Ковтун. Теплотехнічні, триботехнічні і технологічні характеристики мастильних матеріалів на основі нових базових олій // *Проблеми трибології*. 1. С.34 (2002).
- [30] R.J. Vries // *Perform. Chem.* 3(2). С.10, 12, 14, 17 (1988).
- [31] A.I. Groszek // *ASLE Trans.* 5. P.105 (1962).
- [32] C.N. Rowe // *ASLE Trans.* 6. P.101 (1966).
- [33] Г.А. Сиренко, В.П. Свідерський, В.Д. Герасимов, В.З. Никонов. *Антифрикционные термостойкие полимеры*, Техніка, К. С.210 (1978).
- [34] Г.А. Сиренко, В.П. Свідерський, В.Д. Герасимов, Н.Д. Журавлев // *Применение синтетических материалов. Антифрикционные свойства кремнийорганических жидкостей и нагрузочная способность граничных слоев при трении алифатических и ароматических полиамидов*. Карта Молдовеняскэ, Кишинев. С.113 (1975).
- [35] В.І. Кириченко, Л.М. Кириченко, В.П. Свідерський, Г.О. Сіренко, В.В.Ковтун. Регулювання полярності і функціональних властивостей мастильних матеріалів на основі ріпакової оливи в результаті обробки їх електромагнітним полем // *Зб. «Вимірювальна та обчислювальна техніка в технологічних процесах»*. Технол. ун-т Поділля, Хмельницький. 1. С.100 (2002).
- [36] Пат 18077А (Україна), МКИ С 10М1/28, С10М 1/18. Мастильна композиція / Г.О. Сіренко, В.І. Кириченко, Л.М. Кириченко, В.П. Свідерський. - №95031240 Заяв. 20.03.95. Опубл. 17.06.97. – Оф. бюл. «Промислова власність». №5 (1997).
- [37] Пат 37362А (Україна), МКИ С10М1/28, С10М1/18. Концентрат-паста подвійного призначення для процесів механічної обробки металів. – Опубл. 5.03.99.
- [38] Л.М. Кириченко, В.І. Кириченко, В.П. Свідерський. Нові мастильно-охолоджуючі засоби для механічної обробки металів: проблеми одержання і застосування // *Вісник Технол. ун-ту Поділля*, 1(3). С.95.(2001).
- [39] А.А. Кутьков, Г.А. Сиренко, В.А. Щеголев. Жидкое стекло как смазочный материал для подшипников качения и зубчатых передач // *Труды Новочерк. политехн. ин-та «Вопросы теории трения, износа и смазки»*. 215. С.42. (1969).
- [40] Ю.П. Адлер, Е.В. Маркова, Ю.В. Грановский. *Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий*. Наука, М. 280с. (1976).
- [41] Пат. №4775418 (США), МКИ В28В 7/36. Отделяющие составы, содержащие глицерин-триолеат и растительное масло / Bohaychick Sohn, Lansdale Willie. – Заяв. №893728, 06.08.86. – Опубл. 4.10.88.
- [42] Odi-Owec Steven. Tribological properties of some vegetable oils and fats // *Lubric. Eng.* 45(11). P.685 (1989).
- [43] М.В. Боледзюк, В.Ф. Гологан. Смазочные материалы на основе гудронов растительных масел и технических жиров // *Матер. докл. всесоюз. науч.-техн. конф. «Трибология и повторные ресурсы»*. Кишинев, С.132 (20-22.09.89).

- [44] R.P.S.Bisht, G.A. Sivasakarah, V.K. Bhatic. Vegetable oils as lubricants and adolitives // *J. Sci and Ind. Res.* Vol. 48(4). P.174 (1989).
- [45] Lappö Mōki Eero, Stenmoric Cieri, Linden Karl – Erik. Lubricating oil from rapessed oil // *Biomass Energy and Ind.: 8 –th Eur. Conf.* 2 P.891 (Lisbon, 9-13.10.89. London – New York, 1990).
- [46] Natural oils to the rescul // *Ind. Lubr. and Tribol.* 42(5). P.4 (1990).
- [47] Schmilrtoffe von Acker Einsafr und Eigenschften von pflanzlichen Ölen und Fetten // *BD i Baumaschinendiensf.* Bd.27(9). S. 741 (1991).
- [48] Пат. №4970010 (США), МКИ С10М 135/06. Производные растительных масел как присадки к смазочным маслам / Erickson Frank, Anderson Robert E., Landis Phillips. – Заяв. №282014, 09.12.88. – Оpubл.13.11.90.
- [49] А.М. Голдовский. *Теоретические основы производства растительных масел.* М., С.3 (1958).
- [50] Белобродов В.В. Основные процессы производства растительных жиров. – М., 1966. –С.3.
- [51] Руководство по методам исследования, теххимическому и учету производства в масло -жировой промышленности. – Т.5. –Л., 1969. –С.3.
- [52] В.В. Белобродов, А.С. Зайцев. Масла растительные // *БСЭ.* 15. С.440 (1974).
- [53] Заявка №3927155А (ФРГ), МКИ С10М 169/04, С10N40/08. Экологически чистое базовое масло для гидравлических жидкостей / Bongardt Frank, Schmid Karl, Wüst Reinold. – Заяв.№P39271552, 17.08.89. – Оpubл.27.02.91.
- [54] Л.В. Селезненко, И.В. Лендьел. Растительные масла из семян, выращенных на экологически загрязненных территориях - сырье для смазочных материалов // *Тез. докл. 7 нефтехим. симпозиума.* Киев, С.275 (15-20 окт. 1990).
- [55] Lustav Adolf. Rapsöl oder Synthetische Ester. Trend ru umweltschonenden Hydraulikölenl Horscheid // *Ind. – Ans.* Bd.113(9). S.70 (1991).
- [56] Worgetter Manfred. Schmierstoffe und pflam renölbasis // *Forderungsdienst.* – 1991. – Bd. 39. – Nr1. – S.22.
- [57] Pauve Ian I., Blasé Melvin G. Development, technical difficulties and economic flasibility of cramble Deseal high temperature erucic acid lubricants // *Amer. Inst. Chem. Eng. Summer Nat. Meet., Penver Colo. Extend. Abstr.* S.I., s. a. P.12E (Aug. 21-24, 1988).
- [58] В.Е. Иванов, Я.М. Золотовицкий. Структурирование смазочных композиций отходами переработки растительных масел // *Химия и технология топлив и масел.* 4. С.7 (1990).
- [59] И.Г. Фукс, А.Ю. Евдокимов, А.А. Джамалов. Экологические аспекты использования топлив и смазочных материалов растительного и животного происхождения // *Химия и технология топлив и масел.* 6. С.36 (1992).
- [60] И.Г. Фукс, А.Ю. Евдокимов, А.А. Джамалов, А. Лукса. Растительные масла и животные жиры – сырье для приготовления товарных смазочных материалов // *Химия и технология топлив и масел.* 4. С.34 (1992).
- [61] В.І. Кириченко, Л.М. Кириченко, Г.О. Сіренко, В.П. Свідерський. Вітчизняні мастильні матеріали: нові базові компоненти для якісних мастильних композицій // *Тез. доп. Між нар. наук.-техн. конф. «Зносостійкість і надійність вузлів тертя машин».* Техн. ун-т Поділля, Хмельницький. С.49 (17-19.10.2001).
- [62] Г.И. Чередниченко, Г.Б. Фройштетер, П.М. Ступак. *Физико –химические и теплофизические свойства смазочных материалов.* Химия, Л. С.173 (1986).
- [63] E. Lappalainen, M. Vilenius, K. Jokinen .Hydraul. Pneum. Mech. Power. 30(358). P.281 (1984).
- [64] А.А. Джамалов, А.Ю. Евдокимов, М.Ю. Юнусов, Д.Д. Рузиева. Теория и практика рационального использования горюче-смазочных материалов в технике // *Тез. докл. Всесоюзн. науч.-техн. конф.* Челябинск, С 144 (21-23.05.1991).
- [65] Г.Ф. Павенко. Смазывающие свойства химически активных продуктов, образующихся из органических сульфидов и галогенуглеродов в условиях граничного трения // *Трение и износ.* Т.11(5). С.926 (1990).
- [66] П.И. Санин, Е.С. Шепелева, А.О. Мянник, Б.В. Клейменов. Химическое модифицирование поверхностей трения // *Новое о смазочных материалах.* Химия, М. С.60 (1967).
- [67] D. Godfrey // *ASLE Trans.* 8. P.1 (1965).
- [68] K.G. Allum, E.S. Forbes // *J. Inst. Petrol.* 53. P.104 (1967).
- [69] Furey M.I. // *Wear.* Vol.9. P.369 (1966).
- [70] В.В. Кириченко, О.М. Полумбрик, В.І. Кириченко. Трибохімічні аспекти використання технічних рослинних олій в галузі мастильних матеріалів // *Вопросы химии и химической технологии.* 5. с. 194-200 (2006).
- [71] Г.О. Сіренко, О.В. Кузишин, О.М. Завойко. В'язкісно – температурні властивості олій для етиленових компресорів надвисокого тиску // *Проблеми трибології.* 1. С.102-110 (2004).
- [72] Г.О. Сіренко, О.Л. Сав'як, О.В. Шийчук. Вплив концентрації сірки на властивості ріпакової оліви // *Проблеми трибології.* 2. С.139-146 (2005).
- [73] Б.Л. Литвин, Г.О. Сіренко, О.Л. Сав'як, Р.М. Вишневський. Інгібіторний ефект модифікованої ріпакової оліви та фенольних і хіноїдних похідних бензотриазолу // *Вопросы химии и химической технологии.* 4.- С.144-147 (2005).
- [74] Г.О.Сіренко, О.В. Кузишин. Зношування твердих тіл при наявності на їх поверхнях наноплівоч мастильних матеріалів: залежність товщини плівок мінеральних олій від навантаження і температури // *Фізика і хімія твердого тіла.* 7(3). С.593-600 (2006).
- [75] Г.О.Сіренко, О.Л. Сав'як. Дослідження рослинних олій у якості мастильних матеріалів // *Полімерний журнал.* 28 (1). С.69-78 (2006).
- [76] Г.А.МСіренко, О.Л. Сав'як, А.В. Шийчук. Влияние концентрации серы на реологические и триботехнические свойства рапсового масла // *Трение и износ.* 27(6). С.659-664 (2006).
- [77] Г.О. Сіренко, О.В. Кузишин, Л.Я. Мідак, Л.М. Кириченко, В.І. Кириченко. Зношування металічних поверхонь при мащенні полікомпонентними композиціями на основі хімічно-модифікованої ріпакової оліви // *Фізика і хімія твердого тіла.* 8(3). С.641-650 (2007).
- [78] Г.О. Сіренко, Л.Я. Мідак, О.В. Кузишин, Л.М. Кириченко, В.І. Кириченко. Протизносні властивості полікомпонентних композицій на основі хімічно-модифікованої ріпакової оліви під час мащення пари бронза – сталь // *Вопросы химии и химической технологии.* 1. С.172-177 (2008).
- [79] О. Г.Сіренко, Н.І.Джуренко, О.В.Кузишин, О.В.Шийчук, Г.О.Сіренко. Рослинні оліви як мастильні матеріали для металевих поверхонь: ІЧ-спектральний аналіз ріпакової олії, олій горішків карпатського та сибірського кедру // *Фізика і хімія твердого тіла.* 9(2). С.394-406 (2008).
- [80] Г.О. Сіренко, Л.Я. Мідак, О.В. Кузишин, Л.М. Кириченко, В.І. Кириченко. Антифрикційні властивості полікомпонентних композицій на основі хімічно-модифікованої оліви під час мащення пари ароматичний поліамід – сталь // *Полімерний журнал.* 30 (4). С. 338-344 (2008).
- [81] Г.О. Сіренко, О.В. Кузишин, Б.Л. Литвин. Вплив каталізатора сульфідуювання на навантажувальну здатність мастильних наноплівоч ріпакової оліви на металевих поверхнях // *Фізика і хімія твердого тіла.* Т.10(1). С. 189-192 (2009).
- [82] Сіренко Г.А., Смирнов А.С. Критерии оценки смазочной способности масел на четырехшариковой машине трения // *Вопросы теории трения, износа и смазки / Труды Новочерк. политех. ин-та.* РИО НПИ, Новочеркасск. 215. С.38-42 (1969).
- [83] Л.М. Кириченко, Г.О. Сіренко, В.І. Кириченко. Триботехнічні характеристики нових мастильних композицій на основі хімічно-модифікованої ріпакової оліви // *Наук. зб.:«Всеукр.наук. та проф. тов-ва ім. М.Міхновського».* К., 8. С.25-39 (1998).
- [84] Л.М. Кириченко, В.І. Кириченко, В.П. Свідерський, Г.О. Сіренко, В. Ковтун. Регулювання полярності і функціональних властивостей мастильних матеріалів на основі ріпакової оліви в результаті обробки їх електромагнітним полем // *Зб "Вимірювальна та обчислювальна техніка в технологічних процесах".* Технол. ун-т Поділля, Хмельницький. 9(1). С.100-103 (2002).
- [85] Г. Сіренко, О. Сав'як. Рослинні оліви як альтернативні мастильні матеріали і присадки // *Вісник Прикарпат. ун-ту ім. Василя Стефаника. Сер. "Хімія".* Укр. видав спілка, К. III. С.117-141 (2002).
- [86] О.В. Кузишин, Г.О. Сіренко, О. Завойко. Полівінілбутиловий ефір як присадка до нафтових і мінеральних олій // *Вісник Прикарпат. нац. ун-ту імені Василя Стефаника. Хімія.* IV. С.57-62 (2004).
- [87] О.В. Кузишин, Г.О. Сіренко, Л.Я. Мідак, О.В. Шкрібляк, Г.І. Гринишин. Зношування металічних та полімерних поверхонь при мащенні полікомпонентними композиціями на основі хімічно-модифікованої ріпакової оліви // *Вісник Прикарп. нац. ун-ту ім. Василя Стефаника. Сер. Хімія.* Гостинець, Івано-Франківськ. VI. С.57-66 (2008).
- [88] Г.О. Сіренко, Л.М. Кириченко. Хімічна модифікація ріпакової оліви // *Тези доповід. Укр. конф. "Актуальні питання органічної та елементарноорганічної хімії та аспекти викладання органічної хімії у вищій школі".* Ніжин. держ. педагог. ун-т ім. Миколи Гоголя, Ніжин, С.15 (2002).
- [89] Г.О. Сіренко, О.Л. Сав'як. Вплив ступеня оксидилювання на антифрикційні властивості ріпакової оліви // *Тези допов. V Міжнародної науково-технічної конференції «Зносостійкість і надійність вузлів тертя машин (ЗНМ-2003)».* Хмельницький: Технологічний ун-т Поділля, Очаків. С.64-65 (2003).
- [90] Кузишин О.В., Сіренко Г.О., Завойко О.М. Сумісність нафтових і полігліколевих олій, полівінілбутилового ефіру з поліетиленом високого тиску // *Тези допов. Десятої української конференції з високомолекулярних сполук.* Ін-т високомол. сполук НАНУ, К. С.118 (2004).
- [91] Г.О. Сіренко, О.Л. Сав'як. Створення мастильних матеріалів на основі сульфидованої оксидилюваної ріпакової оліви // *Тези допов. Десятої української конференції з високомолекулярних сполук.* Ін-т високомол. сполук НАНУ, К., С.162 (2004).
- [92] Сіренко Г.А., Мідак Л.Я., Кузишин О.В. Растительные масла как смазочные материалы для металлических поверхностей: ИК-спектральный анализ рапсового масла // *Materialy IV Mezinarodni vedecko-prakticka conference «Nastoleni moderni vedy – 2008».* Praha. 10. – P.68-70 (27.09-05.10.2008).

- [93] О.В. Кузишин, Г.О. Сіренко. Навантажувальна здатність та товщини квазітвердих наноплівки з мастильних матеріалів на основі полігліколевих та мінеральних олив на металевих поверхнях // *Матеріали XII Міжнародної конференції «Фізика і технологія тонких плівок та наносистем»*. Прикарп. нац. ун-т ім. В. Стефаника, Івано-Франківськ, Україна .II. С. 205 – 206 (2009).
- [94] Сав'як Оксана. Мастильні матеріали на основі ріпакової оливи // *Вісник Прикарп. ун-ту ім. В. Стефаника. Серія «Хімія»*. Вип. IV. Плай, Івано-Франківськ. С. 63-66 (2004).
- [95] Г.О. Сіренко, О.В. Кузишин, В.П. Свідерський, Р.В. Гриневич. Зношування твердих тіл при наявності на їх поверхнях наноплівок полігліколітів // *Фізика і хімія твердого тіла*. 10(3). С. 678-684 (2009).
- [96] Л.М. Кириченко, Г.О. Сіренко, В.І. Кириченко, В.П. Свідерський. Хіміко-технологічні аспекти переробки ріпакової оливи в базові матеріали паливо-мастильної галузі // *Вопросы химии и химической технологии*. 2. С. 171-178 (2004).
- [97] Л.М. Кириченко. Нова технологія та екологічні аспекти одержання мастильних матеріалів комбінуванням продуктів метанолізу та сульфидування рослинних олив // *Вопросы химии и химической технологии*. 6. С. 163-169 (2003).
- [98] В.С. Прохоров. *Трибологические методы испытаний масел и присадок*. Машиностроение, М. 183 с. (1983).
- [99] Ю.С. Заславский. *Трибология смазочных материалов*. Химия, М. 240 с. (1991).

О.В. Kuzyshyn¹, Н.А. Sirenko¹, О.Н. Sirenko², Н.І. Jurenko², О.Р. Palamarchuk²,
О.Л. Savjak¹

Lubricants on the Base of Vegetable Oils for the Contact Surfaces in Friction and Wear (Review)

¹Vasyl Stefanyk' PreCarpathian National University, 57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine

²National botanical gardens named after M.M.Grishko Natinal Academy of Science of UKRAINE,
1, Timirjazeva Str., 01014, Kyiv, Ukraine

The review of sources on vegetable oils as alternative (to carbonic, mineral oils, synthetic liquids) lubricants, such as: row base, physicochemical, ecological, antifriction, viscous-temperature properties, chemical modification and using has been presented.

УДК 661.666.2; 620.197; 539.12.04

ISSN 1729-4428

Ю.М. Нікіфоров, Б.П. Ковалюк, О.І. Ржешевська, В.Б. Гладь Металізація зразків фторопластової матриці з вуглецевими нанотрубками та оцінка їх властивостей при проходженні лазерної ударної хвилі

Тернопільський державний технічний університет імені Івана Пулюя,
вул. Руська, 56, м. Тернопіль, 46001, Україна.
Т.(0352) 251946; E-mail: kafiznikiforov@tstu.edu.ua

Розроблено методику металізації фторопластової матриці з вуглецевими нанотрубками на основі комплексного (хімічного та гальванічного) осадження. Проведено електронно-мікроскопічні дослідження металічного покриття та розрізу приповерхневого шару зразків до і після дії лазерних ударних хвиль малої амплітуди. Оцінено можливість використання матеріалів на основі фторопластової матриці з 5 ваг. % вмістом вуглецевих нанотрубок в якості індикаторів імпульсного тиску.

Стаття поступила до редакції 07.02.2009; прийнята до друку 15.09.2009.

Вступ

Вуглецеві нанотрубки (ВНТ) представляють собою моноатомний графеновий шар чи кілька шарів, згорнутих в трубку [1]. Одношарова ВНТ може мати діаметр ≈ 2 нм та довжину до 100 мкм, діаметр багатшарових ВНТ може бути 5-100 нм. Період розміщення графенових шарів у багатшарових ВНТ складає 0,34 нм, а діаметр кожного замкненого у циліндр шару зменшується для сусіднього внутрішнього шару на постійну величину (0,68 нм) [2]. Тобто ВНТ - це квазіодновимірна структура, яка за своєю фізичною суттю є нанодротом.

Завдяки своїм унікальним властивостям (в тому числі емісійним, електронним, пружним) [3] ці об'єкти мають значні потенційні можливості технічного застосування, як елементи сучасних комп'ютерів, електромагнітних екранів, холодних катодів в термоемісійних системах. Крім цього їх можна використовувати як перетворювачі механічного руху в електричний сигнал при різних зовнішніх впливах та для побудови на їх основі індикаторів високого тиску. Тому важливим є вивчення взаємодії зовнішніх чинників, зокрема мікрохвильового випромінювання (МХВ) та лазерних ударних хвиль (ЛУХ) із структурами вуглецевих нанотрубок в середовищі, яке є нейтральним як до ВНТ, так і до збуджуючого електромагнітного поля [4]. Таким середовищем є політетрафторетилен (фторопласт-4).

Дана робота присвячена експериментальному

отриманню електричних контактів до зразків із фторопласту-4 та композитного матеріалу із фторопласту-4 з вуглецевими нанотрубками, дослідженню мікрорельєфу їх поверхні та складу на електронному мікроскопі, оцінці їх механічної міцності при дії лазерних ударних хвиль з тиском до 1ГПа та визначенню величини електричного сигналу, що при цьому генерується.

Досліджувались зразки двох типів: з чистого фторопласту-4 та фторопластова матриця на основі фторопласту-4 із 5 ваг. % вмістом багатшарових вуглецевих нанотрубок. При цьому вирішувалась практична задача відпрацювання технології виготовлення надійних контактів до фторопластової матриці та оцінка характеристик отриманих зразків як можливих перспективних елементів датчиків (або індикаторів) ударної хвилі.

І. Методика досліджень

Методика досліджень складалась з двох частин: 1 – розробки технології металізації фторопластової матриці та дослідження механічних властивостей отриманого покриття; 2 – експериментальні дослідження електрофізичних характеристик створених зразків з низькоомними контактами. Технологічна частина включала створення металевих низькоомних контактів до матеріалу двох типів: (1) – чистого фторопласту-4 і (2) – до фторопластової матриці з 5 ваг. % вмістом вуглецевих нанотрубок та подальше дослідження їх механічних властивостей.

Зразки фторопластових матриць містили багатшарові ВНТ, отримані методом, описаним в [5]. Структурні характеристики багатшарових ВНТ і композиту багатшарові ВНТ-фторопласт-4 визначались методом трансемісійної мікроскопії за допомогою мікроскопа JEM-100CXII. Середній діаметр досліджуваних багатшарових ВНТ складав 10-20 нм, питома поверхня, визначена за десорбцією аргону – 200-400 м²/г, насипна густина змінювалась в межах 20-40 г/дм³. Зольний залишок у неочищених нанотрубках складав 6-20 %. За даними рентгенофотоспектральних досліджень [6] вміст кисню у багатшарових ВНТ у вихідному стані, після анодного окислення та короточасної термообробки на повітрі, склав відповідно 0,6; 1,1 і 2,3 ат. %. Введення багатшарових ВНТ у фторопластову матрицю збільшує межу плинності та модуль Юнга на стиснення в 1,5-2 рази [5].

Для одержання фторопластових матриць проводили змішування порошоків Ф-4ПН20 з багатшаровими ВНТ в присутності поверхнево активних речовин, коагуляцію емульсії фторопласту Ф-4Д на нанотрубках та наступне гаряче пресування [5].

Експериментальні дослідження отриманих зразків фторопластових матриць з мідними контактами включали: (1) - дослідження їх електроємності на частоті 1МГц; (2) – вивчення характеристик електричних сигналів, що виникають в досліджуваних зразках під дією лазерних ударних хвиль. Лазерні ударні хвилі генерувались лазером ГОС 1001, що працював в режимі модульованої добротності. Дослідження проводились на зразках у вигляді шайб різного діаметра і товщини (діаметром 15мм., 30мм., товщиною 1,1, 1,3, 1,7, 2,1мм).

Для датчиків, що працюють в режимі динамічного навантаження, важливим є надійність контактів. В той же час фторопластова поверхня є проблемною з точки зору нанесення хімічних та гальванічних покриттів і створення надійних механічних контактів з металом, оскільки фторопласт-4 має низькі гідрофільні властивості. Попередній аналіз літературних даних [7, 8] не дав безпосередніх рецептів для створення низькоомних контактів, а лише окреслив загальний шлях.

Методика створення провідних контактів до фторопластових зразків включала декілька стадій, а саме: підготовку поверхні зразків, створення сенсibilізаційного розчину та підбір оптимальної концентрації електроліту і режимів нанесення контактів. В першу чергу необхідно було створити певний рівень шорсткості поверхні та провести сенсibilізацію за допомогою солей олова. В процесі виготовлення контактів виявлено, що операція механічного створення шорсткості шліфуванням абразивною шкіркою (до декількох мікрметрів) є обов'язковою. Необроблені шкіркою зразки не металізувались. Це пояснюється тим, що наявність на шорсткій поверхні заглиблень призводить до утворення так званих "замків", які в процесі металізації затягуються металом і сприяють зчепленню покриття з поверхнею фторопласта.

Недостатньою виявилась спроба створення гідрофільності поверхні травленням зразків у спеціальному розчині на основі біхромату натрію та сірчаної кислоти. Не дала бажаного результату і попередня обробка поверхні лазером. На основі значної кількості експериментів було підібрано оптимальні концентрації розчинів та відпрацьовано режими нанесення контактів. При цьому встановлено, що на отримання щільного покриття суттєво впливає правильно підібрана концентрація чотиривалентних катіонів олова в сенсibilізаційному розчині. Останнє було досягнуто зістаренням розчину.

Сенсibilізація поверхні дозволила отримати можливість активування процесу, тобто, подальшого зв'язування іонів благородного металу (в нашому випадку - паладію). Активування здійснювалось за допомогою розбавлених солей паладію. Застосування цього активатора зумовлено тим, що солі паладію відомі як одні з найефективніших активаторів, що підходять для ініціювання реакцій хімічної металізації незалежно від природи металу, який осаджується. Застосування паладію вигідно і з економічної точки зору, оскільки при цьому вимагається невелика концентрація солей паладію в розчині. Це також означає, що вони практично не впливають на електрофізичні властивості покриття.

Нанесення мідного покриття проводилось в два етапи. На етапі хімічного міднення процес осадження матеріалу контакту протікав при наявності відновника (формальдегіду) і в низько концентрованому мідному електроліті із домішками нікелю. На другому етапі проводилось електрохімічне осадження міді в стандартному сірчаноокислому електроліті міднення

Для визначення сили зчеплення покриття - підкладка застосовувався метод відриву відповідно до ГОСТу 15140 -78, який схематично представлено на рис.1. Зразок складається з 3 частин: металевий

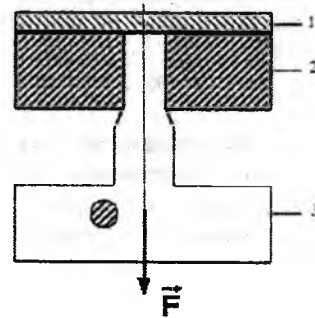


Рис. 1. Схема експериментальної перевірки механічної міцності контактів. 1 – металевий струмопровідний контакт, 2 – нерухома частина, 3 – рухома частина.

струмопровідний контакт(1) нанесено на нерухома частину(2) та рухома частину(3). При певному значенні сили F відбувся відрив нанесеного покриття від рухомої частини деталі.

Вивчення рельєфу металевих контактів та перехідного шару контакт - поверхня фторопластової матриці з ВНТ до і після відриву контакту при

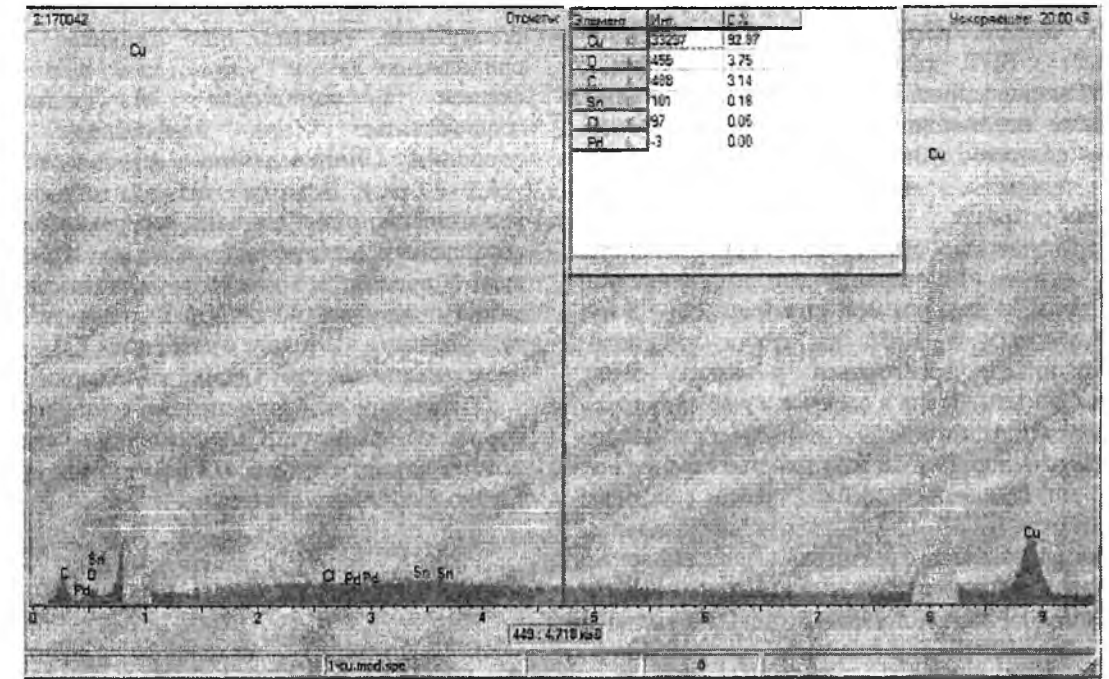


Рис. 2. Спектр хімічного складу металевих покриттів на фторопласті.

проведенні експериментів на міцність та хімічний склад нанесеного покриття здійснювалось на електронному мікроскопі РЕМ-106М з приставкою для визначення хімічного складу матеріалу.

II. Результати експериментів та їх аналіз

Як показали випробування, створені на чистому фторопласті контакти на основі міді витримують навантаження на відрив в статичному режимі 4 МПа. Одночасно проводилась перевірка якості контактів за

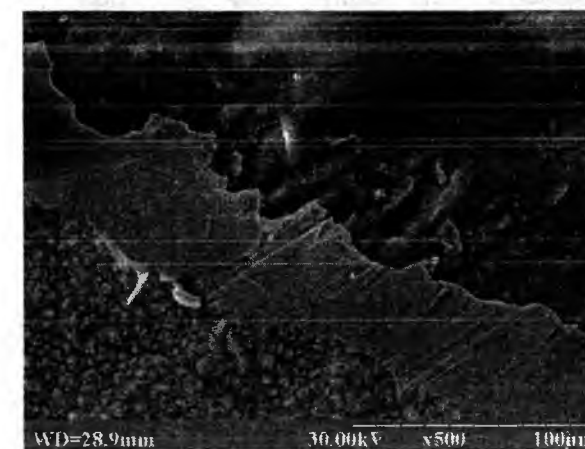


Рис. 3. Фрактограма зрізу контакту металеве покриття - фторопластова матриця з ВНТ.

допомогою загальноприйнятої в промисловості методики випробування – нанесенням сітки подряпин. Вона показала, що якість контактів зразків фторопласта з вуглецевими нанотрубками є вищою, ніж контактів отриманих на зразках фторопласта без ВНТ при тих самих умовах нанесення та

випробування. Якість контактів також залежить від складу електроліту.

На рис.2 представлено спектр хімічного складу покриття без його розподілу по глибині, отриманий на електронному мікроскопі РЕМ-106М.

Як видно із рисунку, нанесений металевий шар включає в себе 92,87% міді, 3,75% кисню, 3,14% вуглецю, 0,18% олова, 0,05% хлору. Слід відмітити, що в робочому розчині концентрація олова, що

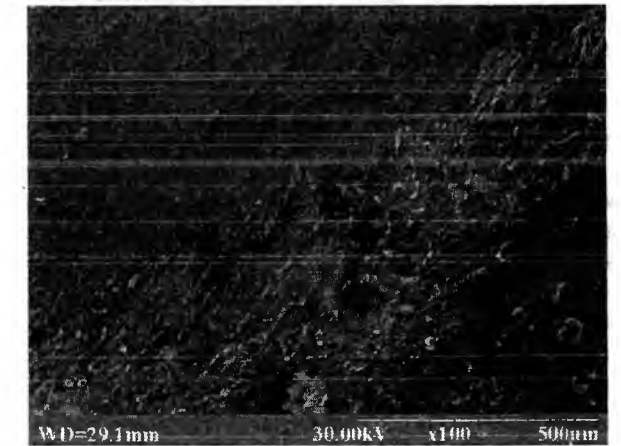


Рис. 4. Фрактограма поверхні зразка після відриву основного шару мідного покриття після багаторазової дії лазерної ударної хвилі.

служила сенсibilізатором, була на порядок вищою, ніж паладію, і тому в спектрі активатор паладій практично відсутній в утвореному металевий контакт.

Фрактограма зрізу отриманого контакту металеве покриття - фторопластова матриця з ВНТ показана на рис.3.

На фрактограмі зрізу чітко розрізняються чотири області: зовнішня поверхня мідного покриття, зріз

покриття, область перехідного шару покриття - фторопласт з ВНТ, зріз фторопластової матриці з ВНТ. Як видно із рис. 3, покриття є однорідним, рівномірним по товщині, без помітних макропор. Поверхня повторює напрямок ліній, утворених при обробці шкіркою, що здійснювалась перед нанесенням покриття.

Аналіз початкових стадій росту мідних покриттів показав, що на активованій паладієм поверхні ростуть тримірні зародки міді розміром 2,5 – 5 нм, що об'єднуються в 30-50 нм групи, які потім трансформуються, зростаються у великі зерна діаметром 2-5 мкм. Зерна в свою чергу об'єднуються в конгломерати діаметром 50 – 100 мкм, і як видно із зрізу, не мають пор. При 20 мкм товщині покриття це означає, що об'єднання дрібних зерен в процесі осадження окремих атомів утворюють плоскі шари.

На рис. 4 показано фрактограма поверхні зразка після відриву основного шару мідного покриття після багаторазової дії лазерної ударної хвилі. Як видно із рис. 4, в області переходу покриття – фторопластова основа пори на поверхні зразка і місця заглибин, утворених внаслідок абразивної обробки поверхні, заповнені металом і служать замками та центрами кристалізації для первинного осідання атомів металічного покриття.

Поверхня фторопластової матриці з вуглецевими нанотрубками, на ділянці зразка, де мідь не наносилась, має лускоподібний характер (див. рис. 4). Вона складається із світлих та темних (на більшій глибині) областей. Свічення окремих ділянок (до 20 – 30 мкм) пов'язане із стіканням заряду на гранях шаруватих лусок, розташованих на поверхні.

Металеві контакти наносились у відповідності до обраної топології зразків, яка дозволяла досліджувати як розподіл електроємності по поверхні вздовж радіальних напрямків відносно центру, так і об'ємну ємність окремих ділянок зразка та зразка в цілому

Дослідження ємності зразків показало, що в зразках з вуглецевими нанотрубками ємність на частоті 1МГц є в 3 - 4 рази більшою, ніж ємність фторопластових зразків без ВНТ такої самої топології. Якість контакту металу із поверхнею фторопластової матриці з ВНТ може бути вищою, ніж із чистим фторопластом також і в наслідок того, що вуглецева нанотрубка має високу питому поверхню. Це визначає особливості їх електрохімічних і сорбційних характеристик [9]. Аналіз впливу лазерних ударних хвиль показав, що контакти витримують навантаження в динамічному режимі на стискання більше 1,5 ГПа, а при динамічному розвантаженні – за оцінками на основі формул, приведених в роботі [10] з врахуванням процесів багаторазового відбивання - до 0,6 ГПа.

Електричний сигнал, що виникає внаслідок проходження лазерної ударної хвилі відрізняється за формою та амплітудою від сигналу, що спостерігається при опроміненні чистого фторопласту. Його величина відрізняється більш, ніж у 1,3 – 3 рази. Вона залежить від товщини зразка і кількості пострілів. Останнє, можливо пояснюється погіршенням електричного контакту в перехідному шарі фторопластова матриця – металеве покриття з кожним наступним пострілом, аж до моменту руйнування, а також наведеним в результаті проходження лазерної ударної хвилі зарядом.

Проведені експерименти свідчать про те, що фторопластові матриці з вуглецевими нанотрубками можуть служити чутливими елементами індикаторів ударно-хвильового впливу.

Висновки

В результаті виконання роботи було експериментально підібрано режими, що дозволяють створювати електричні контакти з високопровідних металічних матеріалів на фторопластових матрицях з вуглецевими нанотрубками.

Проведене дослідження показує, що металеві покриття, нанесені на фторопластову матрицю з вуглецевими нанотрубками хімічним способом, є більш механічно стійкими, ніж нанесені на чистий фторопласт-4. Як показують електронно-мікроскопічні дослідження, покриття представляють собою плоскі шари внаслідок об'єднання дрібних зерен, що утворились в процесі осадження окремих атомів міді.

Електричний сигнал, що виникає при проходженні лазерної ударної хвилі в зразках фторопласта з ВНТ є більшим, ніж в звичайному фторопласті. На даному етапі це вказує на можливість створення індикаторів імпульсного тиску на таких матеріалах.

Автори висловлюють щире подяку доктору фіз.-мат. наук М.М. Нищенко (ІМФ НАН України) та доктору хім. наук Г.П. Приходьку (ІХП НАН України) за надання зразків фторопластових матриць з вуглецевими нанотрубками.

Нікіфоров Ю.М. – кандидат технічних наук, професор кафедри фізики;
Ковалюк Б.П. – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри фізики;
Ржешевська О.І. – пошукач кафедри фізики;
Гладьє В.Б. – кандидат технічних наук, доцент кафедри будівельної механіки, вул. Руська, 56, м. Тернопіль, 46001, Україна.

- [3] Нанорозмірні системи. *Будова-властивості-технології. Тези конференції НАНСИС 2007*, Київ. Україна. 628 с. (2007).
- [4] І.В. Короташ, М.М. Нищенко, Е.М. Руденко, О.І. Ржешевська, Г.П. Приходько, Н.А. Гаврилюк. Виявлення ефекту гігантського поглинання мікрохвильового поглинання в структурах вуглецевих нанотрубок. *Металофиз. нов. технол.*, 28(4), 545 (2006).
- [5] А.В. Мележик, Ю.И. Семенов, В.В. Янченко. Синтез тонких углеродных нанотрубок на соосажденных металлооксидных катализаторах // *Журнал прикладной химии*, 78(6), 938 (2005).
- [6] Ю.И. Семенов, А.В. Мележик, М.Л. Пятковский и др. Свойства композиционных материалов фторопласт-многостенные УНТ. Proc. IX Inter. Conf. of Hydrogen Mat. Science @ Chemistry of Carbon Nanomaterials – ICHMS'2005 (Sevastopol-Ukraine, Sept. 5-11, 2005) p. 566.
- [7] М.И. Шалкаускас, А.Ю. Вашкалнус. *Химическая металлизация пластмасс*, „Химия”, Ленинград. 169 с. (1972).
- [8] Ю.М. Полупаров. *Гальваноластика в промышленности*. МДНТП, М.(1985)
- [9] А.В. Елецкий. Углеродные нанотрубки и их эмиссионные свойства // *Успехи физических наук*, 172(4), с.402 (2002).
- [10] И.Г. Епишин, В.В. Суслов, В.А. Янушкевич. Определение прочности пленочных структур изделий электронной техники лазерными ударными волнами // *Физика и химия обработки материалов*, 5, с. 80, (1988).

Yu. M. Nikiforov, B.P. Kovalyuk, O.I. Rzheshavska, V.B. Gladie

Metallization of Standards of Fluoroplastic Matrix with Carbon Nanotubes that Estimation of Their Properties at Passing of Laser Shock Wave

Ternopil'skiy state technical university of the name Ivan Pulyuy
 56 Ruska Str, Ternopil', 46001, Ukraine, E-mail: kafiznikiforov@tstu.edu.ua

Methods of metallization of thephlon-4 matrix with carbon nanotubes on the principals of complex (chemical and galvanical) precipitation were treated. Investigations of metal surface and section the layer surface of samples before and after the laser shock waves of small amplitude action have been done. The possibilities of the fluoroplastic foundation containing 5% of carbon nanotubes applying as the indicator of pulse pressure were estimated.

[1] А.В. Елецкий. Механические свойства углеродных наноструктур и материалов на их основе. // *Успехи физических наук*, 177(3), сс. 233-274, (2007)

[2] М.М. Нищенко, С.П. Лихторович. Электронно-позитронная аннигиляция в многослойных углеродных нанотрубках. *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии*, 2(3), сс. 983 (2004).

УДК 539.2:621.315.548.0:612.029.62
PACS NUMBER (s): 78.55.HX, 78.40.HA, 71.35.CC.

ISSN 1729-4428

Д.М. Фреїк¹, І.В. Горічок¹, В.В. Борик¹, Р.Я. Михайльонка²,
І.П. Яремій¹, Ц.А. Криськов²

Технологічні аспекти синтезу термоелектричного пльомбум телуриду

¹Фізико-хімічний інститут Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76025, Україна, e-mail: fcss@pu.if.ua

²Кафедра метало- і матеріалознавства, Брандербурзький технічний університет міста Котбус,
Алея Кондрата Вахсмана 17, D-03046 Котбус, Німеччина

³Кам'янець-Подільський державний університет, вул. І.Огієнка, 61, Кам'янець-Подільський, 32300, Україна.

Приведено результати дослідження впливу хімічного складу, режимів синтезу та пресування на структурний стан та електричні властивості пльомбум телуриду. Виявлена кореляція між технологічними факторами і термоелектричними параметрами отриманого матеріалу.

Ключові слова: пльомбум телурид, синтез, термоелектричний матеріал.

Стаття поступила до редакції 15.08.2009; прийнята до друку 25.09.2009.

Вступ

Нова зацікавленість у термоелектриці в цілому і термоелектричних матеріалах зокрема пов'язана із рядом причин. Перша із них, це пошук альтернативних екологічно чистих, дешевих джерел електричної енергії. Термоелектрична наука, термоелектричне матеріалознавство і термоелектрична індустрія у цьому напрямку має значні переваги і перспективи [1,2]. Що стосується матеріалознавства, то на перший план висувається питання пошуку нових сполук із високими термоелектричними характеристиками, що є не простою задачею, або ж розробка спеціальних технологічних процесів з метою їх покращення в уже відомих, що добре себе зарекомендували на практиці [3]. Останній напрямок наукових розробок є наразі оправданим [4-10].

Говорячи про термоелектричні матеріали (ТЕ), то слід відзначити, що вони є ефективними, якщо за своїми властивостями наближаються до «фононного скла і електронних кристалів». Це обумовлено тим, що ТЕ повинен мати малу теплопровідність і високу електропровідність.

Термоелектричні матеріали характеризуються наступними параметрами [2]: питомим електричним опором ρ [Ом·м] або питомою електропровідністю σ [Ом⁻¹·м⁻¹], коефіцієнтом Зеебека S [ВК⁻¹], теплопровідністю k [Вт·м⁻¹·К⁻¹], коефіцієнтом Томсона $\tau = TdS/dt$ [ВК⁻¹]. Крім того ϵ , так звана, термоелектрична добротність $Z = \frac{S^2}{\rho k} = \frac{S^2 \sigma}{k}$ [К⁻¹] та безрозмірна

термоелектрична ефективність ZT . Для термоелектричних пристроїв використовують матеріали, для яких при 300К $Z = 2,75 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$, а $ZT = 1$.

Метали мають низький коефіцієнт Зеебека (S) і великий електронний внесок у теплопровідність (k_e). Ізолятори, при значному коефіцієнті Зеебека і малому електронному внеску у теплопровідність, характеризуються незначною електропровідністю (σ). Напівпровідники виявили найбільш придатні термоелектричні властивості: велика рухливість ($\sim 10^3 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) і оптимальні значення концентрації ($\sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) носіїв, значний коефіцієнт Зеебека (100-300) мкВК⁻¹ і електропровідність (10^3 - 10^5) Ом⁻¹·см⁻¹, можливості змінювати електричні і теплові властивості складом, температурою і т.д [5].

Якщо мова йде тільки про електричні складові, то визначають ще коефіцієнт потужності $PF = S^2 \sigma$ [Вт·м⁻¹·К⁻²] та температурний коефіцієнт потужності $PTF = TS^2 \sigma$ [Вт·м⁻¹·К⁻¹]. Для кращих термоелектричних матеріалів (Bi_2Te_3) вони складають 0,004 Вт·м⁻¹·К⁻² та 0,5 Вт·м⁻¹·К⁻¹, відповідно. PF зручніше застосовувати для матеріалів, що використовуються для генерування енергії, так як він визначає рівень електричної потужності, що може бути одержаний термоелектричною парою.

Низьку граткову теплопровідність (k_e) мають матеріали із великою середньою масою (Bi , Pb , Te , Sb), великим числом атомів у елементарній комірці, шарувату структуру із великим координаційним числом і слабкими зв'язками між шарами. До такого класу напівпровідників відносяться, у першу чергу, Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3 , які є ефективними для кімнатних температур

та пльомбум телурид – у діапазоні (300-700) К [1, 6].

Пльомбум телурид кристалізується у структурі типу NaCl, просторова група $Fm\bar{3}m-O_h5$ з параметром гратки $a = 6,452 \text{ \AA}$ і плавиться конгруентно при 1190 К [4]. Природа хімічного зв'язку складна і відповідає змішаному іонно-ковалентно-металічному типу. Іонність гратки визначає значна (на порядок величини) різниця між статистичною ϵ_0 і високочастотною ϵ_∞ діелектричними проникностями. Для PbTe характерне існування двосторонньої області гомогенності і відхилення від стехіометричного складу, що й обумовлює великі значення концентрації носіїв струму (10^{18} - 10^{20}) см⁻³ і різну провідність. При цьому надлишок Pb визначає n-тип, а Te – p-тип провідності відповідно [4, 6]. Ширина забороненої зони складає 0.32 eV при 300 К із багатодолінним характером енергетичного спектру. Термоелектричний матеріал має низькі значення граткової теплопровідності ($k_g = 2.09 \cdot 10^{-2} \text{ Вт} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), порівняно високі рухливості ($\mu \approx 10^3 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$), велике значення відношення μ/k , що веде до суттєвого зростання термоелектричної добротності Z [5].

На основі пльомбум телуриду існують ізоморфні тверді розчини з PbSe , SnTe та іншими сполуками, що призводять до значного зменшення значення теплопровідності із зростанням термоелектричної ефективності. [7-10].

В останні роки інтерес до пльомбум телуриду продовжує зростати, накреслилися нові напрямки покращення його термоелектричних властивостей [3]. У роботі звернена увага на виявлення впливу технологічних факторів синтезу і виготовлення зразків із термоелектричного пльомбум телуриду на його властивості.

I. Методика експерименту

Технологічні деталі синтезу термоелектричного пльомбум телуриду наведено у таблиці. Використовували вихідні компоненти високого класу чистоти – свинець марки С-000, телур – Т-ВЧ, які брали у відповідних масових співвідношеннях, що відповідали стехіометричному складу (ампула I), а також із надлишком телуру (ампули II, IV) та свинцю (ампула III). Синтез проводили у вакуумованих кварцових ампулах, які попередньо промивали сумішшю азотної та соляної кислот ($\text{HNO}_3:\text{HCl}$ (1:3)) на протязі 2 год. та кілька разів почергово деіонізованою водою та спиртом. Перед завантаженням шихти стінки ампул попередньо графітувалися. Завантаження матеріалу в ампули проводили у наступній послідовності – телур, свинець. Ампули вакуумували до тиску $2 \cdot 10^{-4}$ мм.рт.ст., витримували 0,5 год. та запаювали. Були апробовані різні технологічні режими синтезу на другому етапі: витримка 132 години (I та II ампули) і 1 год. (III та IV ампули). При температурі 1290 К (таблиця). Попередній прогрів матеріалу (перший етап) проводили при температурі 770 К та витримці на протязі 3 год. для (I, II ампули) та 1 год. (III, IV ампули) (таблиця). Охолодження синтезованого матеріалу в ампулах проводили безпосередньо на повітрі (III та IV ампули), або циклічно понижуючи температуру безпосередньо у печі (I та II ампули).

Отриманий матеріал подрібнювали в агатовій ступці, а потім, розділивши на фракції (0,0 - 0,6 мм; 0,6 - 0,8 мм; 0,8 - 1,0 мм), пресували під тиском 0,5-1 ГПа, в результаті чого отримували циліндричної форми зразки з $d = 5 \text{ мм}$ та $l \approx 10 \text{ мм}$.

Фазовий склад отриманого матеріалу (подрібненого і спресованого) визначали методами рентгенографії на установці ДРОН-3 у хромовому випромінюванні

Таблиця

Технологічні умови синтезу термоелектричного PbTe .

Значення технологічних факторів	Ампули			
	I	II	III	IV
Склад, мас.%	$m_{\text{Pb}}=61.887$ $m_{\text{Te}}=38.113$ стехіометричний	$m_{\text{Pb}}=61.837$ $m_{\text{Te}}=38.163$ надлишок телуру	$m_{\text{Pb}}=61.933$ $m_{\text{Te}}=38.067$ надлишок свинцю	$m_{\text{Pb}}=61.850$ $m_{\text{Te}}=38.150$ надлишок телуру
Температура попереднього нагріву T_n , К	770	770	770	770
Час витримки при попередньому нагріві t_n , год.	3	3	1	1
Температура синтезу T_c , К	1290	1290	1290	1290
Час синтезу t_c , год.	132	132	1	1
Швидкість нагріву v_n , К/год.	100	100	1000	1000
Швидкість охолодження v_o , К/год.	Охолодження в печі, 100	Охолодження в печі, 100	Охолодження в повітрі, 1000	Охолодження в повітрі, 1000
Тип провідності	n	p	n	p
Коефіцієнт термо-е.р.с. α , мкВ/К (при 570 К)	-123	303	-200	254

ванні за методом порошків у геометрії Бреґга-Брентано в діапазоні кутів сканування $20^\circ \leq 2\theta \leq 110^\circ$. Обробка результатів рентгенофазового аналізу проводилася із використанням повнопрофільного методу Рітвелда із застосуванням програмного пакету FullProf.

Величину термоелектрорушійної сили $U = \alpha \Delta T$ визначали за стандартною методикою. Схема пристрою наведена на рис. 1. [11]. За допомогою нагрівників (2) на верхній і нижній гранях зразка (1) створювались температури відповідно T_1 і T_2 , причому $T_1 > T_2$. Це зроблено для того, щоб зміна температури зразка була зумовлена лише його теплопровідністю. Температуру граней вимірювали термометрами "хромель-алюмель" (3). На гранях зразка сформовані притисні контакти, різницю потенціалів яких вимірювали за допомогою цифрового мілівольметра В7-16А. У процесі дослідження температура T_2 підтримувалась сталою, а температура T_1 змінювалась (підвищувалась).

II. Результати дослідження та їх аналіз

Результати проведених рентгенофазових та електричних експериментальних досліджень представлені на рис. 2-рис. 5 відповідно. Зауважимо, що фазовий склад синтезованого матеріалу для вибраних технологічних умов (таблиця) відповідає стандартним характеристикам структури для чистої сполуки плумбум телуриду (рис. 2). Дифракційних ліній від окремих компонентів (свинець, телур) чи їх оксидів на дифрактограмах не виявлено. Додаткові піки (рис. 2 – криві 1, 2), по відношенню до стандартних ліній від кристалічної сполуки PbTe (рис. 2 – крива 3), пов'язані із $K_{\alpha_2}^{\text{Cu}}$ і K_{β}^{Cu} характеристичним випромінюванням хрому, які не були відфільтровані.

Звертає на себе увагу наступний факт. Інтенсивність лінії дифракційного відбивання (200) від синтезованого та подрібненого матеріалу (рис. 2 – крива 1) значно перевищує аналогічне для паспортизованого (рис. 2 – крива 3). Вже для спресованого зразка інтенсивність цього ж піку (рис. 2 – крива 2) є значно меншою від стандартного (рис. 2 – крива 3). Останнє пов'язано з тим, що ріст кристалів PbTe при синтезі має чітко виражену орієнтовану структуру у напрямку $\langle 100 \rangle$, яка частково зберігається ще при їх подрібненні. Це і є причиною спостережуваного

зменшення інтенсивності дифракційного відбивання (200) на дифрактограмах (рис. 2 – крива 1). Пресування порошків повністю руйнує орієнтаційну напрямленість окремих кристалітів, що і відображається на зменшенні інтенсивності цього відбивання (рис. 2 – крива 2). Тепер повернемося до аналізу електричних характеристик синтезованого термоелектричного плумбум телуриду. По-перше, матеріал синтезований із стехіометричного складу (ампула I) та надлишком свинцю (ампула III) має чітко виявлену електронну провідність, а надлишком телуру – діркову (таблиця). По-

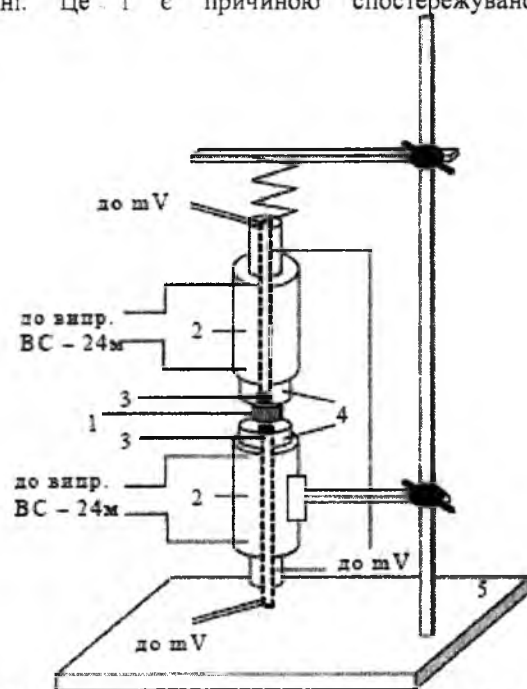


Рис. 1. Схема пристрою для вимірювання термо-е.р.с. 1 – зразок, 2 – нагрівач, 3 – термометр, 4 – мідний стержень, 5 – штатив [11].

значного зростання інтенсивності дифракційного відбивання (200) на дифрактограмах (рис. 2 – крива 1). Пресування порошків повністю руйнує орієнтаційну напрямленість окремих кристалітів, що і відображається на зменшенні інтенсивності цього відбивання (рис. 2 – крива 2).

Тепер повернемося до аналізу електричних характеристик синтезованого термоелектричного плумбум телуриду. По-перше, матеріал синтезований із стехіометричного складу (ампула I) та надлишком свинцю (ампула III) має чітко виявлену електронну провідність, а надлишком телуру – діркову (таблиця). По-

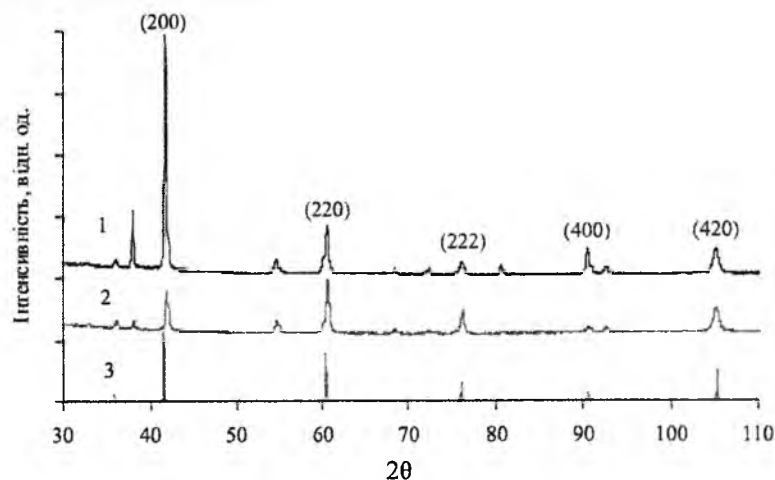
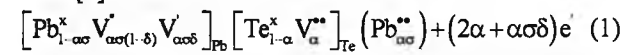


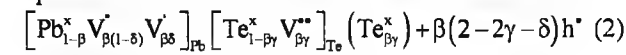
Рис. 2. Порівняльні дифрактограми синтезованого порошку (1), пресованого брикету (2) плумбум телуриду (I ампула) із паспортними даними (3).

друге, абсолютне значення коефіцієнта термо-е.р.с. р-PbTe значно більше, у (2-2,5) разів (таблиця, ампули II, IV), ніж у n-PbTe, отриманого із стехіометричного складу (таблиця, ампула I) та у (1,2-1,5) разів – із надлишком свинцю при 570 K (таблиця, ампула III).

Відзначені особливості пов'язані із характером дефектної підсистеми кристалічної структури – видом точкових дефектів та їх зарядовим станом [5]. Так, зокрема, згідно кристаллохімічних представлень [6] n-PbTe запишеться як



а p-PbTe



відповідно.

Тут α і β – відхилення від стехіометрії на бік Pb і Te; σ і γ – частки міжвузлових Pb і Te; δ – частка однозарядних вакансій плумбуму V_{Pb}^{\cdot} ; e^- і h^+ – електрони і дірки. Згідно (1) у кристалах n-PbTe відповідальними за електронну провідність є вакансії телуру $V_{Te}^{\cdot\cdot}$ та міжвузловий плумбуму $Pb_{\sigma\sigma}^{\cdot\cdot}$, а у p-PbTe – вакансії у катіонній підґратці V_{Pb}^{\cdot} і V_{Pb}^{\cdot} .

Різниця в абсолютній величині коефіцієнта термо-е.р.с. для n-PbTe і p-PbTe (таблиця) визначається особливостями зонної структури та характером переносу носіїв заряду (електронів чи дірок) та їх ефективними масами [4].

Величина термоелектрорушійної сили U із збільшенням різниці температур ΔT між гарячим і холодним кінцями зразків для всіх досліджуваних випадків, зміни технологічних факторів синтезу, величини фракцій порошків помалу та значень тисків пресування зростає. При цьому найбільша абсолютна зміна її величини ΔU у досліджуваному інтервалі температур характерна для зразків р-типу. Що стосується величини коефіцієнта термо-е.р.с. (α), то її характер зміни від ΔT визначається хімічним складом наважок для синтезу термоелектричного плумбум телуриду (рис. 3 – рис. 5). Так, зокрема, у зразках, отриманих синтезом компонентів стехіометричного складу (ампула I), для всіх фракцій порошків має місце зростання коефіцієнта термо-

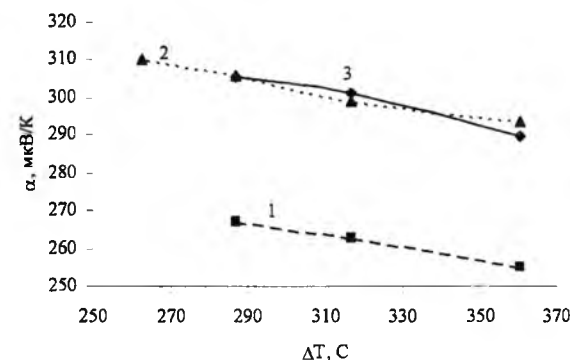


Рис. 4. Залежність коефіцієнта термо-е.р.с. α від різниці температур ΔT між гарячим і холодним кінцем зразків термоелектричного плумбум телуриду отриманих при різному тиску при пресуванні P, ГПа: 1 – 0,5 ГПа, 2 – 0,75 ГПа, 3 – 1,0 ГПа (ампула II).

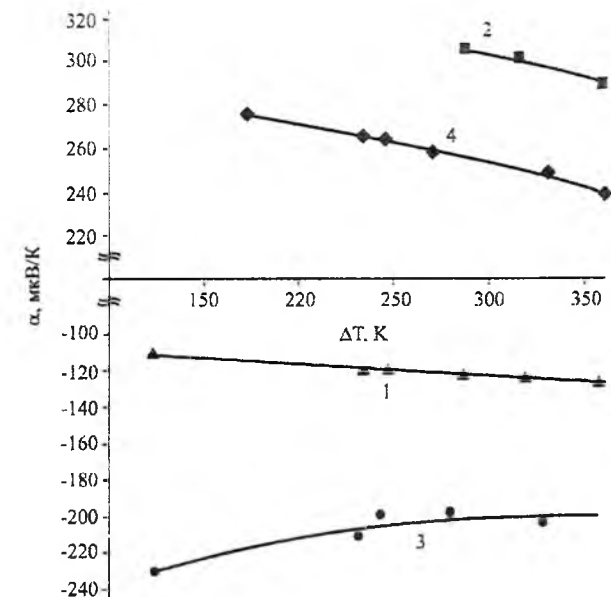


Рис. 3. Залежність коефіцієнта термо-е.р.с. (α) від різниці температур (ΔT) між гарячим і холодним кінцями зразка термоелектричного плумбум телуриду, отриманих при різних технологічних факторах: 1 – ампула I, 2 – ампула II, 3 – ампула III, 4 – ампула IV (таблиця).

е.р.с. із збільшенням різниці температур між гарячим і холодним його кінцями (рис. 3 – крива 1, рис. 5). Для зразків нестехіометричного складу, як із надлишком свинцю, так і надлишком телуру, ця зміна має протилежний характер (рис. 3 – криві 2, 3, 4; рис. 4). Таку різницю можна пов'язати можливою сегрегацією надлишкових компонентів, які не виявляються рентгенографічно і накопичуються на границях зерен, провідність яких зростає із підвищенням температури, а також активаційними процесами, що є причиною зменшення величини термо-е.р.с.

На значення коефіцієнта термо-е.р.с. суттєво впливають також як величина фракцій порошку (рис. 5), так і тиск пресування (рис. 4). Відзначимо, що найбільше значення термо-е.р.с. мають зразки

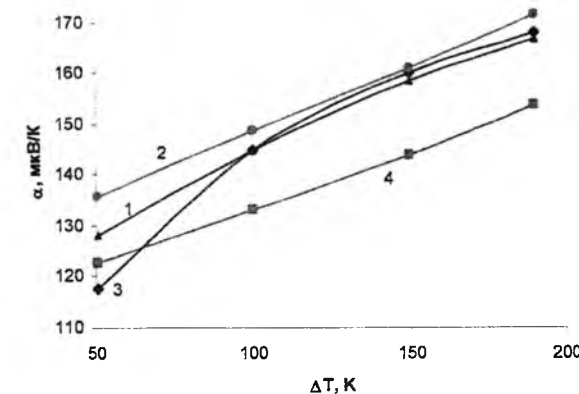


Рис. 5. Залежність коефіцієнта термо-е.р.с. α від різниці температур ΔT між гарячим і холодним кінцем зразків термоелектричного плумбум телуриду пресованих зразків з фракцій різного розміру d , мм: 1 – моноліт, 2 – 0,8-1,0 мм, 3 – 0,6-0,8 мм, 4 – 0,0-0,6 мм (I ампула).

отримані із фракцій порошка розміром (0,8-1,0) мм (рис. 5 – крива 2) при тисках (0,75-1,0) ГПа (рис. 4 – криві 2, 3). Малим фракціям (0,0-0,6) мм (рис. 5 – крива 4) і незначним тискам (0,5 ГПа) (рис. 4 – крива 1) відповідають найменші значення коефіцієнта термо-е.р.с. Це пов'язано із механічним станом матеріалу і, зокрема, його пористістю.

Висновки

1. Проведено синтез і досліджено фазовий склад, структуру і електричні властивості термоелектричного плумбум телуриду різного хімічного складу, отриманого при різних технологічних факторах.
2. Встановлено, що термоелектричний плумбум телурид стехіометричного складу і надлишком свинцю має n-тип провідності, а телуру р-тип.
3. Оптимальні значення термо-е.р.с. мають зразки PbTe, отримані із фракцій порошку розмірами (0,8-1,0) мм і спресовані при тисках (0,75-1,0) ГПа.
4. Абсолютні значення коефіцієнтів термо-е.р.с. термоелектричного PbTe р-типу значно, у (1,2-2,5) разів, більші від електронного матеріалу.

- [1] 1. Л.И. Анатичук. Термоэлементы и термоэлектрические устройства. Наукова думка. К. 768 с. (1979).
- [2] 2. L. I. Anatyshuk. Thermoelectricity. V.1. Physics of Thermoelectricity. Kyiv, Chernivtsi. Institute of Thermoelectricity. 376 p. (1998).
- [3] 3. С.П.Сабо. Технология халькогенідних термоелементів. Підвищення термоелектричної ефективності //Термоелектрика. 4, сс.49–57 (2000).
- [4] 4. Н.Х. Абрикосов, Л.Е. Шелимова. Полупроводниковые материалы на основе соединений AIVBVI. Наука. М. 195с. (1987).
- [5] 5. В.М. Шперун, Д.М. Фреїк, Р.І. Запых ляк. Термоелектрика телуриду свинцю та його аналогів. Плай. Івано-Франківськ. 250 с. (2000).
- [6] 6. Д.М.Фреїк, В.Ф. Пасічник, В.В. Борик, Б.С. Дзундза, О.Л. Соколов. Фізико-хімічні проблеми напівпровідникового матеріалознавства. Т.1. Кристали AIVBVI. Видавничо-дизайнерський відділ ЦІТ Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника. Івано-Франківськ. 338с. (2007).
- [7] 7. P. Zhu, Y. Imal, Y. Isoda, Y. Shinohara, X. Jia, G. Zou. Enhanced thermoelectric properties of PbTe alloyed with Sb₂Te₃ // Journal of Physics condensed Mater. 17. pp. 7319-7326 (2005).
- [8] 8. Г.Т. Алексеева, Е. А. Гуриева, П.П. Константинов, Л.В. Прокофьева, Ю.Н. Равич. Природа центров локализации дырок в халькогенидах свинца с примесью натрия// Фізика и техника полупроводников. 31(5), сс.528-532 (1997).
- [9] 9. Г.Т. Алексеева, М. В. Ведерников, Е. А. Гуриева, Л.В. Прокофьева, Ю.Н. Равич. Концентрация дырок и термоэлектрическая эффективность твердых растворов Pb_{1-x}Sn_xTe <Te> // Физика и техника полупроводников. 34 (8), СС.935-939 (2000).
- [10] 10. Е.А. Гуриева, П.П. Константинов, Л.В. Прокофьева, Ю.Н. Равич, М.И. Федоров. Термоэлектрическая эффективность твердых растворов с рассеянием фононов на нецентральных примесях // Физика и техника полупроводников. 37(3), сс.292-298 (2003).
- [11] Ц. Криськов, М. Киселюк, С. Левицький, Н. Мельник. Вплив домішок на тип провідності сполук на основі телуриду свинцю // Вісник Львів. ун-ту, Серія фізична. 39. сс. 82-87 (2006).

D.M. Freik¹, I.V. Gorichok¹, V.V. Boruk¹, R.Ya. Mykhaylyonka²,
I.P. Jaremij¹, C.A. Kruskov³

Technological Aspects Synthesis of Thermo-Electric Lead of Telluride

¹Vasyl Stefanyk Prekarpathian University, Shevchenko Str., 57, Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine, E-mail: fcss@pu.if.ua

²Chair of Physical Metallurgy and Materials Technology, Brandenburg University of Technology Cottbus, Germany

³Kamyanets-Podilsky State University, Ogienko Str. 61, Kamyanets-Podilsk, 32300

In the article are results of research influencing chemical composition, modes synthesis and pressing on the structural state and electric properties lead of telluride. Found out correlation between technological factors and thermo-electric parameters of the got material.

Робота виконана за державним замовленням МОН України (Дз/507-2009), державний реєстраційний номер 0109U007537.

Фреїк Д.М. – заслужений діяч науки і техніки України, академік АНВШ України, доктор хімічних наук, професор, директор Фізико-хімічного інституту, завідувач кафедри фізики і хімії твердого тіла;
Горічок І.В. – науковий співробітник Фізико-хімічного інституту;
Борик В.В. – інженер-патентознавець Фізико-хімічного інституту;
Михайльонка Р.Я. – кандидат фізико-математичних наук;
Яремій І.П. – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри матеріалознавства і новітніх технологій;
Криськов Ц.А. – кандидат фізико-математичних наук, завідувач кафедри фізики.

УДК 621.762.222

ISSN 1729-4428

Г.О. Сіренко¹, Л.В. Базюк¹, Л.Я. Мідак¹, В.П. Свідерський², О.С. Дробот² Залежність антифрикційних властивостей карбопластиків з орієнтованими волокнами від температури суміжної поверхні пари тертя

¹Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка 57, м. Івано-Франківськ, 76000, Україна
²Хмельницький національний університет,
вул. Інститутська 11, м. Хмельницький, 29016, Україна

Проведений аналіз результатів дослідження залежності фізико-механічних, в тому числі і фрикційних, властивостей орієнтаційних волокнитів і текстолітів вуглецевих волокон від схем армування (орієнтації волокон та шарів структури відносно поверхні тертя і вектора швидкості ковзання) та температури.

Ключові слова: композит, карбопластик, вуглецеві волокна, антифрикційні властивості, зносостійкість, коефіцієнт тертя.

Стаття поступила до редакції 23.02.2009; прийнята до друку 15.09.2009.

Вступ

1. Схеми армування і контактування карбопластиків із суміжними поверхнями.

Введемо позначення напрямку волокон в орієнтованому волокнистому композиті, який не має шаруватості відносно площини тертя (перша літера) та напрямку ковзання (друга літера):

LL – волокна спрямовані рівнобіжно поверхні тертя (**L**) і вектору швидкості (**L**);

LT – волокна спрямовані рівнобіжно поверхні тертя (**L**) і перпендикулярно вектору швидкості (**T**);

NN – волокна спрямовані перпендикулярно поверхні тертя (**N**) і вектору швидкості (**N**).

Для шаруватих композитів необхідне введення чотирьох літер: перша і друга літери позначають орієнтацію шару волокон відносно поверхні тертя і вектора швидкості відповідно; третя і четверта – орієнтацію волокна шару відносно поверхні тертя і вектора швидкості відповідно.

Так, сполучення індексів **RRRR** характеризує схему армування композиту з короткими волокнами, які хаотично розташовані у просторі. Для таких композитів можливі три схеми армування (тут літера **R** вказує на випадковий кут нахилу волокон відносно поверхні тертя і вектора швидкості):

LLLR – шари волокон спрямовані паралельно поверхні тертя (**L**) і вектору швидкості (**L**), а самі волокна шару – рівнобіжно поверхні тертя (**L**) і не мають певної спрямованості до вектора швидкості (**R**);

NNRR – шари волокон спрямовані перпендикулярно поверхні тертя (**N**) і вектору швидкості (**N**), а самі волокна хаотично розташовані відносно поверхні тертя (**R**) і вектора швидкості (**R**);

NLRR – шари волокон спрямовані перпендикулярно поверхні тертя (**N**) і паралельно вектору швидкості (**L**), але самі волокна не мають певної орієнтації відносно поверхні тертя (**R**) і вектора швидкості (**R**).

Для односпрямованих шаруватих композитів, які виготовляють із стрічок, можливі такі основні схеми армування:

LLLL – шари волокон спрямовані паралельно поверхні тертя (**L**) і вектору швидкості (**L**), а самі волокна – рівнобіжно поверхні тертя (**L**) і вектору швидкості (**L**);

LLLT – шари волокон спрямовані паралельно поверхні тертя (**L**) і вектору швидкості (**L**), а самі волокна – рівнобіжно поверхні тертя (**L**) і перпендикулярно вектору швидкості (**T**);

NNNN – шари волокон спрямовані перпендикулярно поверхні тертя (**N**) і вектору швидкості (**N**), а самі волокна – перпендикулярно поверхні тертя (**N**) і вектору швидкості (**N**);

NLNN – шари волокон спрямовані перпендикулярно поверхні тертя (**N**) і паралельно вектору швидкості (**L**), а самі волокна – перпендикулярно поверхні тертя (**N**) і вектору швидкості (**N**).

2. Аналіз літературних даних.

Автори [1–3] пояснюють відмінності зносостійкості однонаправлених карбопластиків, які містять волокна типу НТ (високоміцні, карбонізовані) і НМ (високомодульні, графітовані) тим, що графітовані волокна НМ мають самозмащувальні властивості. Вуглецеві волокна діють як резервуар Карбону, який легко відокремлюється від поверхні незалежно від орієнтації волокон і бере участь в механізмі мащення [4,5].

При дослідженні антифрикційних властивостей однонаправлених карбопластиків автори [1,3,6] використали різні схеми контакту: «площина–площина», «циліндр–нахрест», «циліндр–площина», «циліндр–циліндр», «вал–напіввкладиш», «сфера на площині», «голка–диск» або «голка–кільце». Зміна схеми контакту приводить до збільшення інтенсивності зношування на порядок [1, 3].

Встановлено [6], що інтенсивність зношування карбопластиків суттєво залежить від орієнтації волокон і тканини відносно поверхні тертя і швидкості ковзання. Анізотропія властивостей однонаправлених волокон і текстолітів має місце при всіх схемах досліджень. Для більшості з них зберігається орієнтаційне співвідношення за коефіцієнтами тертя і зношування. Але для певної частини досліджень зміна схеми випробувань карбопластиків приводить до зміни орієнтаційних співвідношень, при цьому важливу роль грає кількість волокон в композиті і в контактних шарах матеріалу [6,7]. У цих дослідженнях не врахована орієнтація волокон основи і підткання тканини або стрічки відносно поверхні тертя і швидкості ковзання, відсутні дані, які дозволяють вибрати оптимальну схему армування.

Єдиного погляду на вплив часу (шляху), навантаження і швидкості тертя на орієнтаційне співвідношення за зносостійкістю та коефіцієнтом тертя не виявлено [8]. Так, за даними [9] анізотропія найбільш різко виявляється в початковому періоді ковзання. І навпаки, за даними [10] із збільшенням шляху тертя анізотропія армування проявляється більш суттєво.

При дослідженні антифрикційних властивостей односпрямованих карбопластиків вибрані відносно невеликі нормальні навантаження на зразок (від 1,5 до 20 Н), що не дозволяє зробити повний аналіз впливу навантаження на зносостійкість [9]. Вплив навантаження на інтенсивність зношування при постійному і змінному русі більш суттєвий, ніж на коефіцієнт тертя. Анізотропія розташування волокон в композиті виявляється за малих питомих навантажень [9], а за даними [11] збільшення навантаження веде до різкого збільшення інтенсивності зношування і суттєвого збільшення орієнтаційних ефектів за зносостійкістю. За даними [9] зміна величини навантаження не приводить до порушення орієнтаційних співвідношень.

Збільшення зношування однонаправлених карбопластиків із зростанням швидкості та питомих навантажень автори [12] пояснюють зростанням температури контакту і, відповідно, руйнацією адгезійних зв'язків волокно – матриця.

Суттєвим недоліком переважної більшості проведених досліджень є недотримання сталої температури поверхонь тертя. Підвищення температури в зоні контакту за рахунок тепла тертя приводить до неможливості порівняння результатів експериментів. Температура вносила суттєві зміни у величини зносу і коефіцієнти тертя карбопластиків. Різниця цих результатів також пов'язана з різними схемами і умовами досліджень.

При зростанні концентрації волокон типу НТ до 50% (за об'ємом) анізотропія структури зносостійкості карбопластика проявляється в меншій мірі [1,11]. Знайдено, що для композитів з волокнами типу НТ зростання об'ємної частки вуглецевих волокон збільшує зносостійкість, а для композитів із волокнами типу НМ спостерігається зворотна залежність [9] або зносостійкість мало змінюється [13].

Механізм зношування однонаправлених карбопластиків пояснюється [14] з позиції руйнування адгезійних зв'язків «волокно – матриця», яке має місце для волокон з малим подовженням при розриві і пружно деформованими і орієнтованими у напрямі NN. Але ця теорія не пояснює орієнтаційних ефектів зносостійкості і коефіцієнта тертя у LL– і LT – напрямках.

Механізм зношування однонаправлених карбопластиків пояснюють також [15] зароджуванням розколин у глибині поверхневого шару, їх переміщенням по поверхні і відшаруванням пластинчастих частинок під дією нормальних і тангенціальних навантажень. Тут теорія зношування металів відшаруванням [16] перенесена на зношування карбопластиків. Композити на основі терморезактивних смол і вуглецевих волокон типу НТ і НМ чутливі до високих локальних навантажень і високих швидкостей деформацій, які викликають крихкий злам матриці і волокон [17].

Автори [18] доводять, що на зношування карбопластиків на основі терморезактивних смол і 30–50% (за об'ємом) вуглецевих волокон типу НТ і НМ від температури мало впливає тип контртіла і його топографія, а зношування визначається активністю вуглецевих волокон.

Обмежена кількість робіт присвячена вивченню впливу природи і шорсткості спряженої поверхні на антифрикційні властивості карбопластика. Автори [12] прийшли до висновку, що початковий процес зношування карбопластиків визначається шорсткістю спряженої поверхні, причому для карбопластиків, армованих вуглецевими волокнами типу НТ, знос на порядок вищий, ніж для волокон типу НМ.

Кореляції між зносом і коефіцієнтом тертя не виявлено [19, 20]. Знайдено, що зносостійкість карбопластиків залежить від модуля пружності, міцності при розтягуванні, міжшарової міцності композитів [11]. У [20] не знайдено кореляції між

інтенсивністю зношування та твердістю, міцністю та відносною деформацією при розтягуванні.

У [21] показано, що проміжна плівка збільшує зношування крихких полімерів і зменшує інтенсивність зношування пластичних полімерів. Адгезія проміжної плівки залежить від абразивності вуглецевого волокна до спряженої поверхні [22]. Композити з волокнами типу НТ або не утворюють на контртілах проміжних плівок, або такі плівки носять нерегулярний характер. Тому за короткий час тертя вуглецеві волокна змінюють топографію спряженої поверхні до оптимальної за рахунок її зношування і поліровки [1, 23]. І навпаки, зношування композитів з графітованими вуглецевими волокнами типу НМ, які менш абразивні, ніж вуглецеві волокна типу НТ [24] у великій мірі залежить від вихідної шорсткості спряжених поверхонь. Топографія поверхні металічного контртіла є домінуючим фактором у визначенні ступеня зношування карбопластиків не тільки на початку, але й у кінці процесу тертя, коли вона створюється самим композитом [25]. У [26] негативно оцінюють утворення рівної шорсткої поверхні контртіла від абразивної дії вуглецевого волокна. Досліджено [25, 26], що вода і водні розчини чинять опір утворенню проміжної плівки на спряжених поверхнях, в той же час ці плівки утворюються з органічних рідин і продуктів зношування матриці.

Мета даної роботи полягала в аналізі раніше виконаних досліджень [27–29] по залежності фізико-механічних і фрикційних властивостей орієнтаційних волокон і текстолітів вуглецевих волокон від схем армування, а також, за даними дослідженнями, виявити залежності антифрикційних властивостей цих карбопластиків від схем орієнтації волокон та температури.

I. Експериментальна частина

Термофрикційні дослідження проведені для карбоволокнітів на основі епоксидної смоли + феноло-формальдегідна смола (1:1) + 55% стрічки вуглецевого волокна ЛУ–2 типу НТ (НВМ-55) і на основі епоксидної смоли + 50% вуглецевого волокна «трален» типу LM (С-50), де LM – низько модульні вуглецеві волокна.

Лабораторні дослідження основних закономірностей тертя і зношування карбопластиків по рівних поверхнях проводили на розробленій [27] машині тертя ХТІ-72. Робоча частина цієї машини тертя складалася із шпинделя, на кінці якого закручена головка із запресованою кулькою. Остання з трьома незакріпленими кульками складала піраміду, через яку передається навантаження на державку і зразки. Температура контртіла вимірювалася термпарою ХК на відстані 0,05–1,5 мм від металевої поверхні тертя і записувалася на стрічку потенціометра.

Комплект тензометричного пристрою складався із потенціометрів ЕПП-09, КСП-2, КСП-4,

підсилювачів 8АНЧ-7м і УТ-4-1, тензодавачів і тензобалочки, що дозволило записувати силу тертя і розраховувати коефіцієнт тертя. При отриманні термотрибограм вихідні сигнали від тензодавача і термопари надходили на вхід потенціометра ПДС-21М (вхід по «х» – від 7 мВ до 350 В і «у» – від 5 мВ до 250 В), в якому одна шкала була градуйована у значеннях моменту (розраховували коефіцієнт тертя), а друга – в значеннях температури.

Абсолютна чутливість вимірювача моменту тертя 2–3 поділки на ньютонметр. Діапазон вимірювання сили тертя 0,5 – 15 Нм. Похибка при визначенні коефіцієнта тертя становила від $\pm 0,001$ до $\pm 0,025$ при зміні його величини від 0,005 до 1,0, а похибка вимірювання температури $\pm 0,25^\circ\text{C}$.

Контртіла були виконані суцільними діаметром $60\pm 0,15$ мм і товщиною $10\pm 0,15$ мм, або порожнистими діаметром $60\pm 0,15$ мм, висотою $35\pm 0,2$ мм і товщиною робочої частини $5\pm 0,2$ мм. Конструктивно державка виконувалася таким чином, щоб кільця під зразки були змінними з гніздами під три пальчики, три кульки або втулку. Конструкція вузла тертя дозволила вимірювати лінійний знос без розбирання державки з кільцем і зразками і порушення контакту. Як вид фрикційного контакту використовували: торець зразка пальчика–площина контртіла. Полімерний зразок був виконаний у вигляді паралелепіпеда висотою $15\pm 0,1$ мм зі сторонами основи (поверхні контакту з контр тілом) $(9,4\pm 0,1)\times(9,0\pm 0,1)$ мм.

Ковзання композиту проходило по одному сліду і безперервному підвищенні температури із швидкістю 0,2–0,3 К/с або по оновленій поверхні контртіла із сталі 45 (НВ 4,5 ГПа; $R_{a0} = 0,15$ мкм) для кожної з вибраних температур: 323, 373, 423, 473, 523 ± 1 К по сліду, отриманому після попереднього припрацювання за температури спряженої поверхні 298 ± 2 К. Шлях тертя припрацювання складав 50 км; шлях тертя випробування – 400 км. Дослідження проведені для напрямків армування: LLLL, LLLT, NNNN, NLNN (НВМ-50) та LLLR (С-50).

При цьому встановлено, що знос (інтенсивність зношування) і коефіцієнт тертя підпорядковані нормальному закону розподілу (оцінка за критеріями Пірсона та омега-квадрат). Контрольні випробування антифрикційних матеріалів проводили на стандартній машині тертя УТМ-2 по схемі «пальчик–диск» на зразках $d = 10\pm 0,02$ мм, $h = 20\pm 0,1$ мм при $N_i = 236,5$ Н при частоті $f = 1$ с⁻¹ і радіусі тертя $R_{tr} = 90\pm 0,23$ мм.

II. Результати та обговорення

Як видно з рис. 1, ефект різкого зниження коефіцієнта тертя у карбоволокнітів та карботекстолітів виявляється не в однаковій мірі. Більш суттєве зниження коефіцієнта тертя при збільшенні температури спряженої поверхні спостерігається для карбоволокнітів. Коефіцієнт тертя для карбоволокніту С-50 знижується в інтервалі температур 378–423 К з 0,27 до 0,12–0,13

(рис. 1а). Для карбоволокниту НВМ-55 інтервал температур області низького тертя залежить від напрямку армування. Помітне зниження коефіцієнта тертя від 0,22–0,48 до 0,06–0,12 спостерігається для інтервалу температур 378–423 К як при неперервному підвищенні температури (рис. 1а) та поверхні припрацювання, так і при сталій температурі та оновленій поверхні (рис. 1б).

Аналізуючи отримані результати, можна зробити висновок, що за температур суміжної поверхні 323–373 К, коли інтенсивність деструкційних процесів невелика, як і за температур суміжної поверхні 293–303 К, переважним напрямком армування є NNNN (рис. 1в).

Роль переносної плівки, яка сформувалася в

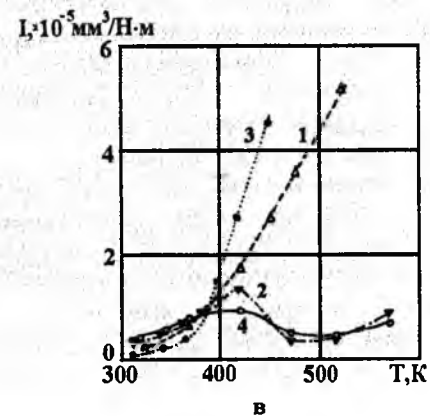
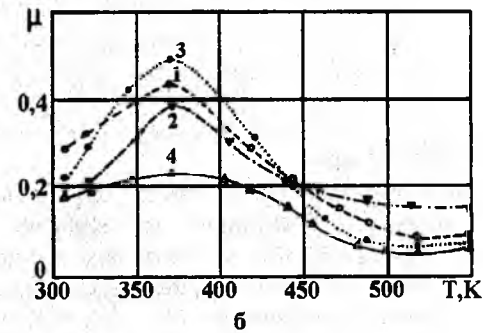
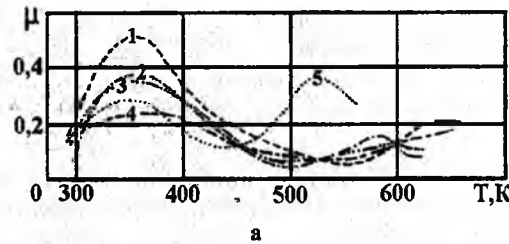


Рис. 1. Залежність коефіцієнта тертя (а,б) та питомої інтенсивності зношування (в) карбоволокнитів на основі епоксидної смоли + 50% волокна «грален» від напрямку волокон:

1 – NLNN; 2 – LLLL; 3 – NNNN; 4 – LLLT; 5 – LLLR: P = 2МПа; N_i = 220 Н; V = 0,42 м/с; S = 450 км (б,в): а – тертя по одному сліду з підвищенням температури із швидкістю 0,2–0,3 К/с; б, в – тертя по оновленій поверхні.

процесі припрацювання за 298 К і вибраного для дослідів шляху тертя (50 км), невелика. За

температури суміжної поверхні 323 К орієнтаційне співвідношення має вигляд у мажорантному ряді:

- для величини зносу:
NNNN < NLNN < LLLL < LLLT; (1)

- для коефіцієнта тертя:
а) по оновленій поверхні
LLLL < LLLL < NNNN < NLNN; (2)

- б) по одному сліду
LLLT < LLLL < LLLR < NNNN < NLNN. (3)

Підвищення температури суміжної поверхні до 373 К незначно вплинуло на орієнтаційне співвідношення як для величини зносу, так і для коефіцієнта тертя:

- для величини зносу
NNNN < NLNN < LLLL < LLLT; (4)

- для коефіцієнта тертя:
а) по оновленій поверхні
LLLL < LLLL < NLNN < NNNN; (5)

- б) по одному сліду
LLLT < LLLL < LLLR < NNNN < NLNN. (6)

Зростання температури металевої поверхні від 423 до 523 К вносить значні зміни в характер тертя. У першому наближенні причина тому – деструктивні процеси, які інтенсивно протікають в полімерній матриці, десорбція води з вуглецевих волокон, руйнування переносної плівки та окиснення спряженої металевої поверхні. Перераховані фактори збільшують зношування карбопластика. Вже за температури спряженої поверхні 423 К переважним напрямком армування виявляється LLLT або LLLL.

Орієнтаційне співвідношення становить:

- для величини зносу
1) за температури 423 К
LLLT < LLLL < NLNN < NNNN; (7)

- для коефіцієнта тертя:
а) по оновленій поверхні
LLLL < LLLL < NLNN < NNNN; (8)

- б) по одному сліду
LLLR < LLLT < LLLL < NNNN < NLNN; (9)

- 2) за температури 473 К
• для величини зносу:
LLLL < LLLT < NLNN < NNNN; (10)

- для коефіцієнта тертя
а) по оновленій поверхні
LLLT < NNNN < NLNN < LLLL; (11)

- б) по одному сліду
LLLL < NNNN < LLLT < NLNN < LLLR. (12)

Деструктивні процеси в полімерній матриці, які протікають за температури 473 та 523 К, погіршують адгезію між волокнами і матрицею, порушують монолітність композиту та приводять до розшарування зразка, армованого в NNNN напрямку. Зміна напрямку армування з NNNN на NLNN збільшує антифрикційні властивості карбопластика за температур суміжної поверхні 473–523 К, а NNNN на LLLT або LLLL – зменшує знос карбопластика у 8–10 разів (рис. 1в).

У карботекстолітів напрямком армування в меншій мірі впливає на величину коефіцієнта тертя. З підвищенням температури спряженої поверхні коефіцієнт тертя знижується менш інтенсивно,

суттєвий вплив при цьому надає тип волокна армуючої тканини. Так, для карботекстоліту, армованого вуглецевою тканиною УТМ-8, коефіцієнт тертя знижується від 0,5–0,7 (в залежності від напрямку армування) до 0,35–0,50. У карботекстоліту, армованого тканиною з графітових волокон ТГН-2м коефіцієнт тертя в інтервалі температур 413–433 К знижується від 0,30–0,37 до 0,12–0,15 і зберігає це низьке значення в інтервалі 433–503 К.

Здатність до переорієнтації у карбоволокнитів вища, ніж у карботекстолітів, де нитки основи утворені переплетенням та обмежені у рухомості нитками підткання. Результат цього – слабка залежність коефіцієнта тертя від температури.

Проведені дослідження дозволили встановити, що термофрикційні властивості орієнтованих карбопластиків залежать не тільки від природи вуглецевого волокна-наповнювача, але і від його текстильної форми. Для карбоволокнитів ефект зниження коефіцієнта тертя в інтервалі температур 373–473 К спряженої поверхні проявляється помітніше. Переважаючим напрямком армування для роботи за підвищених температур у карбоволокнитів із стрічковим наповнювачем є LLLL або LLLT. Для забезпечення зносостійкості достатньо одноосьового напрямку волокон.

Висновки

За результатами досліджень [27–29] та результатами представленими у статті для орієнтаційних карбопластиків можна зробити наступні висновки:

1. Проаналізовано розроблені схеми армування і контактування із суміжними поверхнями орієнтованих карбопластиків з вуглецевими волокнами нескінченної довжини, у яких є або відсутня шаруватість відносно площини тертя і напрямку ковзання.

2. Виявлено, що анізотропія фізико-механічних, в тому числі і фрикційних, властивостей орієнтованих волокнитів і текстолітів на основі вуглецевих волокон має місце при всіх схемах армування.

3. Доведено, що оптимальна структура карбопластика відповідає паралельній орієнтації шарів волокон відносно поверхні тертя і напрямку ковзання за хаотичного розташування волокон у

шарі. Для структурного забезпечення зносостійкості карбопластика достатньо одноосьового напрямку волокон.

4. Встановлено надійний лінійний зв'язок між інтенсивністю зношування орієнтованого карбопластика і суміжною металевою поверхнею. Встановлено, що інтенсивність зношування і коефіцієнт тертя не залежать від твердості суміжної поверхні. Знайдено, що інтенсивність зношування орієнтованих карбопластиків залежить від енергоємності пластичного деформування, коефіцієнта температурного та теплопровідності, а коефіцієнт тертя – від енергії деформування та міцності при розтягуванні і енергоємності пластичного деформування.

5. Підтверджено, що при терті орієнтованих карбопластиків суміжна металева поверхня має деформовану структуру. Зношування контртіла корелює з сумарним деформуванням поверхні. При нормальному розташуванні шарів і самих волокон до поверхні тертя та направлення ковзання переважають процеси зміцнення металевого контртіла, при паралельному розташуванні – розм'якшення. Найбільш деформовану структуру має поверхня контртіла після тертя карбопластика з високоміцними вуглецевими волокнами із структурою, близькою до графітової, потім – з графітовими високомодульними або середньоміцними карбонізованими волокнами. Тому різниця між зношуванням поверхонь металевого контртіла і орієнтованого карбопластика більша у випадку армування композиту високомодульними графітованими волокнами, ніж карбонізованими низькомодульними.

6. Виявлено, що з підвищенням температури змінюється орієнтаційне співвідношення для інтенсивності зношування та коефіцієнта тертя.

Сіренко Г.О. – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри теоретичної і прикладної хімії;

Базюк Л.В. – викладач кафедри теоретичної і

прикладної хімії;

Мідак Л.Я. – кандидат хімічних наук, доцент

кафедри теоретичної і прикладної хімії;

Свідерський В.П. – кандидат технічних наук, доцент

кафедри зносостійкості та надійності машин;

Дробот О.С. – кандидат технічних наук, доцент

кафедри зносостійкості та надійності машин.

- [1] J.P. Giltrow, J.K. Lancaster. The role of the counterface in the friction and wear of carbon fibres reinforced thermosetting resins // *Wear*, 16,(5), pp. 359-374 (1970).
- [2] L. Eliezer, C.H. Ramage, H.G. Rylander, R.H. Flowers, M.F. Amateau. High speed tribological properties of graphite fiber / Cu-Sn matrix composites // *Wear*, 49,(1), pp. 119-133 (1978).
- [3] T. Tsukizoe, N. Ohmae. Wear performance of indirectionally oriented carbon-fibre-reinforced plastics // *Tribology International*, 8,(4), pp. 171-175 (1975).
- [4] J.K. Lancaster. Accelerated wear testing of PTFE composite bearing materials // *Tribology International*. 12,(2), pp. 65-75 (1979).
- [5] I.S. Roselman, D. Tabor. The friction of carbon fibres // *J. Phys. D. Appl. Phys.*, 9,(17), pp. 2517-2532 (1976).
- [6] J.P. Giltrow, J.K. Lancaster. Friction and wear of polymers reinforced with carbon fibres // *Nature*, 214,(5093), pp. 1106-1107 (1967).

- [7] T. Tsukizoe, N. Ohmae. Wear mechanism of unidirectionally oriented fiber-reinforced plastics // *Proc. Intern. Conf. on Wear of Materials*. St. Luuis: Amer. Soc. Mech. Eng., pp. 518-525 (1977).
- [8] T. Tsukizoe, N. Ohmae. Friction and wear performance of Unidirectionally Oriented Class, Carbon, Aramid and Stainless Steel Fiber-Reinforced Plastics // *Fric. and Wear Polym. Compos.*- Amsterdam, pp. 205-231 (1986).
- [9] T. Tsukizoe, N. Ohmae. Tribo- mechanics of carbon-fiber reinforced plastics // *Industrial Lubrication and Tribology*, **28**,(1), pp. 19-25 (1976).
- [10] Z. Eliezer, V.D. Kxanna, M.F. Amateau. Wear mechanism in composites: a gualitative model // *Wear*, **51**,(3), pp. 169-179 (1978).
- [11] *J. Metals and Mater*, **2**,(5), pp. 285-288 (1968).
- [12] D. Play, M. Godet. Frottement et usure des fibres, de carbone dans une matrice eroxy // *Colloges Internationaux du C.N.R.S., 233-Polymeres et Lubrification*, (233), pp. 413-424 (1975).
- [13] T. Tsukizoe, N. Ohmae. Wear mechanism of indirectionally oriented fiber- reinforced plastics // *Trans. ASME*, **99**,(4), pp. 401-407 (1977).
- [14] E. Rabinovicz. Friction and wear of materials // *Willey*, (1965).
- [15] Nak-Ho Sung, P. Suh Nam. Effect of fiber reinforced polymeric composites // *Wear*, **53**,(1), pp. 129-141 (1979).
- [16] N.P. Suh. The delamination theory of wear // *Wear*, **5A**, pp. 5-12 (1974).
- [17] S. Betts, J. Dackow, F. Murray. Perfomance characteristics of Self-lubricating polyimide composites // *ASLE Proc. 2nd Int. Conf. Solid. Lubr.*, pp.195-201 (1978).
- [18] J.P. Giltrow. The influence of temperature on the wear of carbon fibre reinforced resins // *ASLE Trans.*, **16**,(2), pp. 83-89 (1973).
- [19] J.C. Roberts. Surfase morphology studies in polymer-graphite / eroxy sliding // *ASLE Trans.*, **28**,(4), pp. 503-510 (1985).
- [20] C. Lhymn, K.E. Tempelmeyer, P.K. Davis. The abrasive wear of short fibre composites // *Composites*, **16**,(2), pp. 90, 127-136 (1985).
- [21] J.K. Lancaster. Relationships between the wear of polymers and their mechanical properties // *Proc. Inst. Mech. Engrs, 7th Tribology Group Convention*, (12), (1969).
- [22] T.S. Colling Transverse compressive behavior of unidirectional carbon fibre reinforced plastics // *Composites*, **5**,(3), pp. 42-46 (1974).
- [23] J.P. Giltrow, J.K. Lancaster. Carbon fibres in tribology // *Soc. Chem. 3rd Conf. on Industrial Carbons and Grafite*, pp. 483-490 (1970).
- [24] J.P. Giltrow, J.K. Lancaster. Properties of Carbon-fibre-reinforced Polymers Relevant to Applications in Tribology // *International Conference of Carbon Fibres, Their Composites and Applications*, (31), pp. 251-257 (1971).
- [25] A.E. Hollander, J.K. Lancaster. An application of topographical analysis to the wear of polymers // *Wear.*, **25**,(2), pp. 155-170 (1968).
- [26] J.K. Lancaster. Stabilization of the friction and wear of nongraphytic carbons by additives // *ASLE Proc. 2nd Int. Conf. Solid. Lubr.*, pp. 176-188 (1978).
- [27] Г.О. Сіренко *Створення антифрикційних композитних матеріалів на основі порошків термостійких полімерів та вуглецевих волокон*: Дис. доктора техн. наук. Ін-т матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАНУ, Київ. 431с. (1997).
- [28] Г.О. Сіренко, Л.Я. Мідак, В.П. Свідерський, О.С. Дробот, Л.В. Караванович. Вплив суміжних поверхонь на антифрикційні властивості композиційних матеріалів. Орієнтовані карбопластики // *Фізика і хімія твердого тіла*, **6**,(2). – сс. 317-326 (2005).
- [29] Г.О. Сіренко, В.П. Свідерський, Л.Я. Мідак, О.С. Дробот. Вплив орієнтації структурних елементів-наповнювачів на триботехнічні властивості полімерних композитів // *Проблеми трибології*, (2), сс. 63-72 (2004).

H.O. Sirenko¹, L.V. Bazyuk¹, L.Ya Midak¹, V.P. Svidersky², O.S. Drobot²

The Dependence of the Antifriction Properties for Carbon Plastic with Oriented Fibres from Temperature of Mating Surface of Sliding Pair

¹ 'Vasyl Stefanyk' Precarpathian National University, 57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine
² Khmelnytsky National University, 11, Instytutska Str., Hmelnytsky, 29016, Ukraine

The analysis of results based physical, mechanical, including friction, properties of orientation of textolite and voloknite of the carbon fiber from diagram of the reinforcement (orientation of the fibers and layers of the structure relative surface of the friction and sliding velocity vector) and temperature.

Key words: composite, carboplastic, carbon fiber, friction properties, wearproofity, coefficient of friction.

УДК 621.315.592, 536.531

ISSN 1729-4428

Б.В. Павлик, А.С. Грипа, Р.М. Лис, Д.П. Слободзян, Р.І. Дідик, Й.А. Шикоряк

Особенности электрофизических характеристик поверхностно-барьерных структур на базе кристаллов p-Si

Львівський національний університет імені Івана Франка, факультет електроніки
вул. ген. Тарнавського, 107, 79017 Львів, Україна
e-mail: pavlyk@electronics.wups.lviv.ua

Досліджено параметри дефектної структури приповерхневого шару кристалів Si, підданих дії X-випромінювання з використанням методики емнісно-модуляційної спектроскопії. Встановлено, що в діелектричному прошарку поверхнево-бар'єрної структури Bi-Si-Al величина якого зменшується на початковій стадії рентгенівського опромінення. В межах досліджуваних доз опромінення густина поверхневих станів практично не змінюється.

Ключові слова: напруга плоских зон, густина поверхневих станів, ефективний поверхневий заряд, бар'єр Шотткі, емнісна модуляційна спектроскопія, глибокі рівні.

Стаття поступила до редакції 20.03.2009; прийнята до друку 15.09.2009.

Вступ

Фізика поверхневих явищ в напівпровідниках – це окремий науковий напрямок, який забезпечує виконання поставлених завдань перед сучасною мікро- і наноелектронікою. Поверхні межі поділу метал-напівпровідник відіграють суттєву роль у процесі формування та функціонування приладів. З використанням сучасних експериментальних методик досліджень, зокрема емнісної спектроскопії [1], скануючої тунельної мікроскопії [2], комп'ютерного моделювання фізичних процесів на поверхні [3] та інших стає можливим отримання нової та більш повної інформації про особливості електрофизичних характеристик поверхнево-бар'єрних структур. Дія іонізуючого випромінювання на структури, які складаються з металу та напівпровідникових матеріалів з діелектричним прошарком проявляється що найменше у двох процесах: генерації радіаційних дефектів та радіаційно-стимульованого “заліковування” дефектної структури. Ці процеси відбуваються як в об'ємі напівпровідника, так і в області діелектричного прошарку [4].

В даній роботі проведено дослідження по формуванню бар'єрних структур Шотткі на базі кристалів Si та вивченню змін характеристик цих структур під дією рентгенівського випромінювання.

I. Методика експерименту

Дослідження проводились з використанням p-Si(111) отриманого в НВО “Карат”. Після стандартної процедури різки, шліфування та полірування зразків їх поверхня піддавалась хімічному травленню в суміші кислот HF і HNO₃ (1:3) тривалістю 25 с з подальшим промиванням у дистильованій воді та вакуумною термообробкою.

Напилення омичних та бар'єрних контактів проводилось на поверхні (111)Si в установці ВУП-5 з азотною пасткою при тиску залишкових газів $P = 10^{-5}$ Па без виїмання зразків за межі установки.

Напилення плівки алюмінію на підігрітий кристал з подальшим термовідпалом забезпечує омичні контакти в діапазоні температур (80-400 К). Площа контактів дорівнює $2 - 4 \text{ мм}^2$.

Бар'єрний контакт формувався при напиленні вісмуту на кристалічну поверхню при кімнатній температурі. Особливості адсорбції Bi на поверхні Si описано в роботі [5].

Аналіз ВАХ отриманої діодної структури Шотткі з напругою відсічки 1,1 В, крутизною характеристики

$S = 8,75 \frac{\text{mA}}{\text{V}}$ та внутрішнім опором 160 Ом дозволив

визначити коефіцієнт неідеальності (n) структури з графічної залежності $\ln(j) = f(n)$ та за формулою

$$\frac{1}{n} = \frac{kT}{q} \frac{\partial(\ln(j))}{\partial U} \quad (1)$$

Отримано значення $n = 2,4$.

З графічної залежності $\ln(j) = f(-U^{-1/4})$

визначено висоту бар'єру за формулою

$$E = - \frac{\ln\left(\frac{j_0}{AT^2}\right) \cdot kT}{q} \quad (2)$$

j_0 – густина струму при $U=0$, A – постійна Річардсона, яка для р-Si становить $32 \cdot 10^4 \text{ Ам}^{-2}\text{К}^{-2}$ [6], яка становить 0,96 еВ, що добре корелює з літературними даними.

Для дослідження енергетичних рівнів, які лежать поблизу середини забороненої зони напівпровідника ми використовували метод модуляційної ємнісної спектроскопії [7], апропований нами [8]. В основу методу покладено вимірювання комплексної похідної бар'єрної ємності контакту по низькочастотній напрузі. Уявна складова цієї похідної, як функція температури (Т) та частоти модуляції використовується для знаходження спектра глибоких рівнів (ГР) і розподілу їх концентрації за глибиною. Дійсна складова, як функція напруги зміщення служить для знаходження розподілу легшою домішки за глибиною. Частотна залежність сигналу відгуку зразка визначається сукупністю ГР, які перезаряджаються при даній температурі на частоті модуляції (ω_0). Вибираючи відповідні Т і ω_0 можна досягнути умов, при якій відгук всіх ГР, крім одного, буде практично нульовим.

Відомо [9], що стала часу релаксації j -го ГР може бути записана у вигляді

$$\tau_j = (\sigma_n b_n)^{-1} T^{-2} \exp\left(\frac{E_c - E_j}{kT}\right) \quad (3)$$

де σ_n – ефективний переріз захоплення електронів на j -й рівень; b_n – стала, яка для випадку Si становить $1,7 \cdot 10^{21} \text{ с}^{-1}\text{К}^{-2}\text{см}^{-2}$; E_j – енергетичне положення j -го рівня.

З іншого боку, як показано в роботі [10], при $T = T_m$, де T_m – температура, яка відповідає j -му максимуму в модуляційному спектрі, для τ_j використовується співвідношення

$$\tau_j = \frac{1,98}{kT} \quad (4)$$

Тому, визначивши T_m для кількох значень ω_0 на основі характеристичних залежностей

$$\ln(\tau_j T_m^2) = f\left(\frac{1}{T_m}\right) \text{ знаходять значення } E_j \text{ та } \sigma_n.$$

Опромінення бар'єрних структур проводилось при кімнатній температурі на рентгенівській установці з такими параметрами: $U = 4,5 \text{ кВ}$, $I = 8 - 10 \text{ мА}$, W-антикатод.

II. Результати та їх обговорення

На рис. 1 (а, б, в) та 2 (а, б, в) представлені вольт-фарадні (C-V) характеристики опромінених

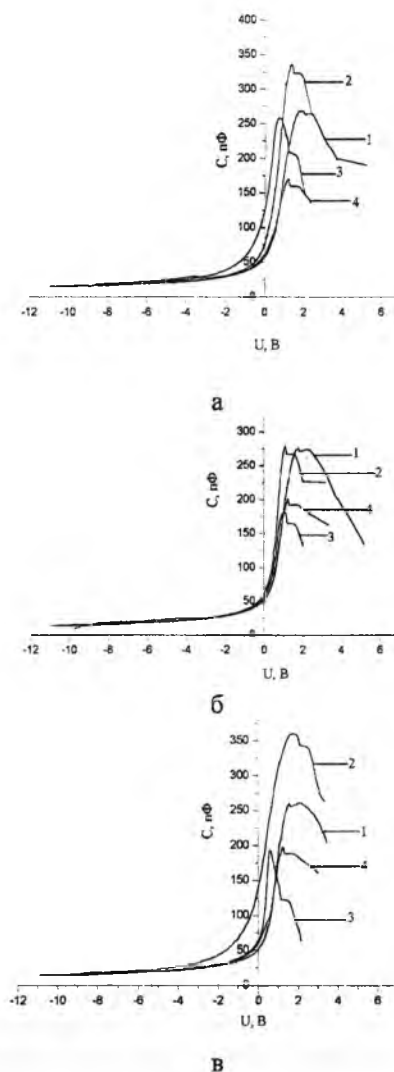


Рис. 1. Вольт-фарадні характеристики структур при $T = 100 \text{ К}$ та частотах модуляції: а) – 2 кГц; б) – 5кГц; в) – 10 кГц; опромінених дозами 1) – неопромінений; 2) – 130 Гр; 3) – 260 Гр; 4) – 390 Гр.

рентгенівськими квантами структур Bi-Si-Al зняті при різних частотах модуляції (частоти тестуючих сигналів: 2, 5 та 10 кГц) та при температурах 100 і 300 К, відповідно. C-V характеристики при $T = 100 \text{ К}$ мають дві області: 1) модуляції ємності від максимального до мінімального значення є підтвердженням наявності діелектричного прошарку в бар'єрному контакті, а також формування області просторового заряду в приповерхневому шарі напівпровідника. Максимальна ємність структури визначається ємністю діелектричного прошарку бар'єрного контакту, а мінімальна ємність задається концентрацією носіїв. 2) Зміщення областей модуляції по осі напруг (рис.1) вказує на те, що в процесі опромінення відбувається накопичення додаткового заряду в діелектричному прошарку.

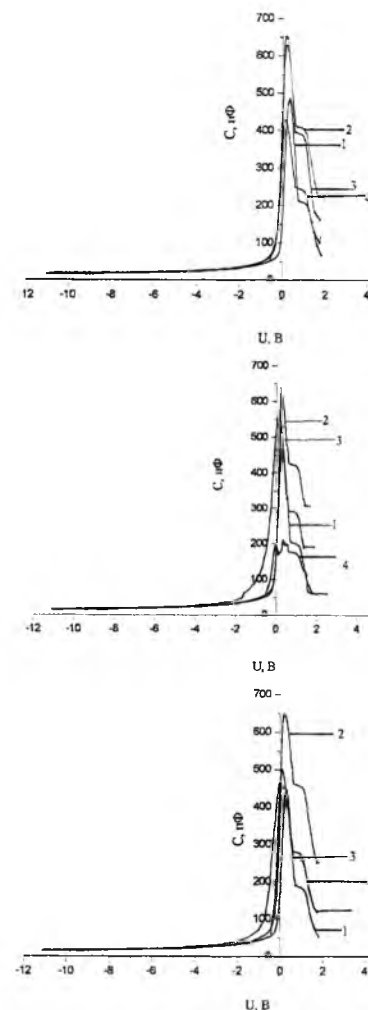


Рис. 2. Вольт-фарадні характеристики структур при $T = 300 \text{ К}$ та частотах модуляції: а) – 2 кГц; б) – 5кГц; в) – 10 кГц; опромінених дозами 1) – неопромінений; 2) – 130 Гр; 3) – 260 Гр; 4) – 390 Гр.

Незначна зміна ємності, яка спостерігається в опромінених структурах в області додатних зміщень зумовлена додатковою генерацією носіїв зряду в напівпровіднику. Нахил кривих в області модуляції ємності при $T = 300 \text{ К}$ (рис. 2), який визначається густиною поверхневих станів, практично не змінюється.

Особливістю дії радіації є той факт, що при часах опромінення від вихідного зразка до 60 хв спостерігається зміщення області модуляції ємності по осі напруг (розширення характерного максимуму та збільшення його амплітудного значення ємності (рис.1)), а вже при $t = 90 \text{ хв}$ область модуляції починає зміщуватись в протилежну сторону. Це свідчить про зменшення величини додатного заряду в діелектричному прошарку.

За означенням, ємність – швидкість зміни заряду при зміні прикладеної напруги: $C = \frac{dQ}{dU}$.

Зміна заряду в бар'єрі зв'язана зі зміною товщини області збіднення, яка залежить від напруги. Для контакту Шоттки ВФХ описується наступною формулою:

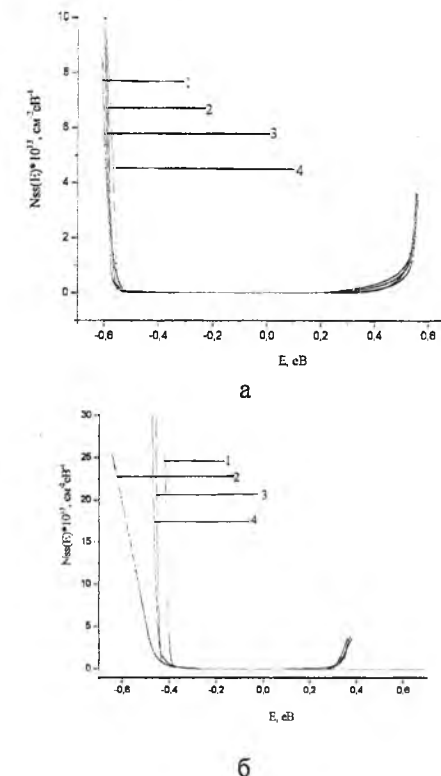


Рис. 3. Густина поверхневих станів при: а) $T = 100 \text{ К}$, б) $T = 300 \text{ К}$ (початок відліку – середина забороненої зони) при різних 1) – неопромінений; 2) – 130 Гр; 3) – 260 Гр; 4) – 390 Гр дозах опромінення.

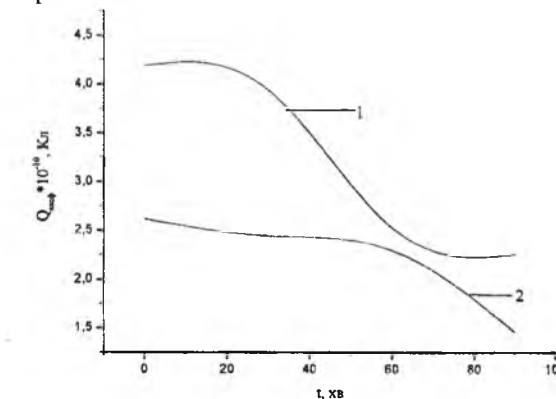


Рис. 4. Ефективний поверхневий заряд в положенні плоских зон як функція дози опромінення. 1) – 100 К; 2) – 300 К.

$$C = S \frac{\epsilon_s \epsilon_0 q N_a}{\sqrt{2(\phi_0 - U)}} \quad (5)$$

де ϵ_s – відносна діелектрична проникність кремнію, S – площа бар'єрного контакту, ϕ_0 – контактна різниця потенціалів, N_a – концентрація акцепторів.

Побудувавши залежність $\frac{1}{C^2} = f(U)$ знайшли ϕ_0 (точка перетину прямої з віссю абсцис) та N_a (за тангенсом кута нахилу $tg\alpha$):

$$N_a = - \frac{2}{S^2 \epsilon_s \epsilon_0 q t g\alpha} \quad (6)$$

З аналізу ВФХ можна також визначити напругу

плоских зон U_{FB} , оцінити d - товщину окислу SiO_2 між металом та кремнієм. U_{FB} знаходили за відхиленням С-V характеристик від ідеальних. Максимальне значення ємності практично відповідало ємності окисного шару C_d . Тому:

$$d \approx \frac{\epsilon_0 \epsilon_d S}{C_d} \quad (7)$$

де ϵ_d – відносна діелектрична проникність плівки SiO_2 .

З аналізу ВЧ ВФХ отриманих при різних частотах модуляції (2, 5 і 10 кГц) можна зробити висновок про відсутність у виготовлених контактах “швидких” поверхневих станів [9]. Залежність $C^{-2} = f(U_{sc})$ дозволяє знайти ϕ_0 (точку перетину апроксимуючої прямої з віссю абсцис), а також визначити $tg\alpha$ даної прямої. Ці дані показують, що N_a – розподіл концентрації акцепторної домішки практично не змінюється з глибиною, а також те, що ефективна густина поверхневих станів (ПС) слабо змінюється у забороненій зоні (рис. 3) із збільшенням дози опромінення.

Така залежність густини ПС з величиною поглинутої дози може бути пов'язана із пасивацією їх воднем, який вивільняється при опроміненні окислу.

Визначена величина напруги плоских зон за відхиленням С-V характеристик від ідеальних при 300 К становила: $U_{FB} = -0,04V$.

Дія γ - та X - квантів на бар'єрні структури на базі кристалів Si в основному характеризується процесами іонізації в діелектричному прошарку SiO_2 . Вона супроводжується розривом зв'язків і в першу чергу напружених зв'язків в окислі. Наявність вбудованого електричного поля приводить до більш ефективного розподілу носіїв заряду, генерованих опроміненням. Якщо в окисному шарі є пастки для дірок і в залежності від знаку вбудованого поля в окислі накопичення заряду відбувається на одній з меж поділу. На рис. 4 показана дозова залежність ефективного поверхневого заряду. Зменшення величини заряду, на нашу думку, зумовлено рекомбінаційними процесами в опроміненому діелектрику.

Ці дані добре корелюють із радіаційно-стимульованими змінами С-V характеристик – зменшення амплітудного значення характерного максимуму.

- [1] А.М. Емильянов, Н.А.Соболев, А.Н. Якименко. Вольт-фарадные харктеристики p - n -структур на основе (111) Si, легированого эрбием и кислородом // ФТП, 35 (3), сс. 330-333 (2001).
- [2] К.-J. Guntheroed, R. Weisendangen. *Scanning Tunneling Microscopy – I*. Springer Verlag, pp. 246 (1998).
- [3] [3] Т.І. Максимова. Реконструкція і радіаційно-стимульована стабілізація поверхні Si (001) // УФЖ, 45 (8), сс. 994-997 (2000).
- [4] Д.В. Николаев, И.В. Антонова, О.В. Наумова, В.П. Попов, С.А. Смогунова. Накопление заряда в диэлектрике и состояния на границах структур кремний на изоляторе при облучении электронами и γ - квантами // ФТП, 37 (4), сс. 443-449 (2003).
- [5] П.В. Мельник, М.Г. Находкін, М.І. Федорченко та ін. Електронні властивості інтерфейсу Bi/Si (111) // УФЖ, 44 (9), сс. 1142-1147 (1999).
- [6] M.P. Lepselter. Ohmic contacts to semiconductors // *Electrochem, Soc.*, New York, 159 p (1969).
- [7] Б.А. Бабылев, В.Н. Овсяк, С.Б. Сквастьянов, И.В. Усик. Емкостная модуляционная спектроскопия глубоких уровней // ФТП, 23 (11), сс. 1932-1937 (1989).
- [8] С.П. Сухоробрий, Б.В. Павлик, І.О. Тютюко. Дослідження глибоких центрів у ZnS методом модуляційної ємнісної спектроскопії // УФЖ, 38 (4), сс. 579-582 (1993).
- [9] Л.С. Берман, А.А. Лебедев. *Емкостная спектроскопия глубоких центров в полупроводниках*. Наука, Л. (1981).
- [10] I.V. Marchishin, V.N. Ovsynk, S.B. Sevastianov // *Phys. Status solidi*, A (1), pp. 153-159 (1988).

B.V. Pavlyk, A.S. Hrypa, R.M. Lys, D.P. Slobodzyan, R.I. Didyk, J.A. Shykoryak

The Peculiarity of Parameters of Irradiated Surface-Barrier Structure Bi-Si

Ivan Franko National University of Lviv, Faculty of Electronics
Tarnavskogo, 107, 79017 Lviv, Ukraine
e-mail: pavlyk@electronics.wups.lviv.ua

The parameters of the defective structure of the Si crystals surface layer, which have been affected by X-ray using the capacitance and modulation spectroscopy method, have been investigated. It has been determined, that the positive charge localizes in the dielectric layer of the surface-barrier structure Bi-Si-Al, and its volume decreases in the initial stage of the X-ray irradiation. Within the investigated irradiation doses, the density of the surface conditions almost does not change.

УДК 621.316.8

ISSN 1729-4428

О.В. Гапонов¹, О.Б. Глот², О.В. Коваленко¹

Дослідження стабільності електричних властивостей варисторної кераміки SnO₂-Co₃O₄-Nb₂O₅-Cr₂O₃-CuO

¹Дніпропетровський національний університет ім. О. Гончара, пр. Гагаріна, 72, Дніпропетровськ, 49010, Україна, E-mail: alexei_gaponov@ukr.net

²Universidad Tecnológica de la Mixteca, Huajuapán de León, Oaxaca, 69000, México, E-mail: alexglot@mixteco.utm.mx

В дослідженій варисторній кераміці SnO₂-Co₃O₄-Nb₂O₅-Cr₂O₃ з домішкою CuO після відпапу або високотемпературної обробки впродовж 5-6 місяців відбувається зменшення ємності, електропровідності на постійному й змінному струмах, але енергія активації електропровідності практично не змінюється. Це може бути результатом додаткового окислення меж зерен, і, як наслідок, може обумовити збільшення кількості меж зерен з досить високими потенціальними бар'єрами. Температурна обробка при 1070 К призводить до зменшення висоти бар'єрів на межах зерен, що супроводжується координованим збільшенням ємності, електропровідності на постійному й змінному струмах. Це підтверджує бар'єрний механізм провідності в досліджуваній кераміці. Домішка CuO стабілізує електричні параметри кераміки.

Ключові слова: варистор, SnO₂, CuO, межі зерен, ефект додаткового окислення.

Стаття постуила до редакції 05.02.2009; прийнята до друку 15.09.2009.

Вступ

Добре відомо, що для захисту електричних пристроїв від перенапруги використовуються варистори на основі ZnO. Останні 20 років також почала інтенсивно досліджуватися варисторна кераміка на основі SnO₂ [1-3]. Іноді окисно-олов'яна кераміка має досить велике значення напруженості електричного поля при високо нелінійній робочій ділянці вольт-амперної характеристики (ВАХ) [3], що ускладнює її використання як варистора в електронних приладах. Отримати кераміку на основі SnO₂ з великою нелінійністю й відносно невисокою напруженістю електричного поля можливо використовуючи рідко-фазний синтез. Наприклад, домішка Bi₂O₃ покращує спікання й зменшує значення напруженості (E_1) при густині струму 1 мА·см⁻² [4].

В кераміці на основі SnO₂ з відносно легкоплавкою домішкою CuO коефіцієнт нелінійності $\beta = (E/j)(dj/dE)$ має значення 38 при $E_1 = 8890V \cdot cm^{-1}$ [5]. В той же час була отримана кераміка SnO₂-Co₃O₄-Nb₂O₅-Cr₂O₃-CuO з $\beta = 68$ при $E_1 = 3850V \cdot cm^{-1}$ [6]. Цей матеріал представляє собою зерна SnO₂, що розділені прошарками Cu-збагаченої оксидної фази [7] товщиною декілька нанометрів, як і для кераміки на основі ZnO [8].

Оскільки наведене значення $\beta = 68$ є рекордним при даній напруженості E_1 , то з одного боку зрозуміло, що синтезована кераміка має певну перспективу щодо промислового використання, а з другого боку виникають питання стабільності її електричних властивостей.

Раніше було помічено, що в кераміці SnO₂-Co₃O₄-Nb₂O₅-Cr₂O₃ з домішкою V₂O₅ під час зберігання впродовж 5-6 місяців після відпапу відбувається поступова зміна електричних параметрів, обумовлених адсорбційними процесами [9]. Проте докладно ці процеси не вивчені. Крім того, для отримання Ag електродів необхідна температурна обробка зразків при 1070 К, після якої електричні параметри також змінюються з часом [9].

Імовірно, що аналогічні процеси можуть відбуватися й в кераміці з домішкою CuO. Тому докладне вивчення електричних властивостей кераміки SnO₂-Co₃O₄-Nb₂O₅-Cr₂O₃-CuO після відпапу та високотемпературної обробки, дослідження стабільності її електричних параметрів є актуальною задачею, аналізу якої і присвячена ця стаття.

I. Методика експерименту

Шихту кераміки SnO₂(99,4-x) - Co₃O₄(0,5) - Nb₂O₅(0,05) - Cr₂O₃(0,05) - CuO(x), в дужках позначено мольну долю у відсотках (при цьому

значення x дорівнювало 0; 0,1; 0,5; 2 і 8), змішували з використанням дистильованої води і пресували в диски діаметром 12 мм, товщиною близько 0,7 мм під аксіальним тиском 45 МПа. Отримані диски спікали при 1520 К протягом 1 год при швидкості нагріву печі 350 К/год, а охолодження – 230 К/год. Усадка кераміки γ розраховувалась за формулою $\gamma = (D_0 - D)/D_0$, де D_0 і D – діаметри зразка до і після випалу.

Електричні вимірювання спочатку проводили для кераміки з In-Ga евтектичними електродами, виготовленими при кімнатній температурі з метою виключення впливу додаткової термообробки. Через 5 місяців після випалу необхідних для стабілізації електричних параметрів зразки шліфували без використання води. Паста, яка містить Ag, наносилась на плоскопаралельні поверхні. Зразки нагрівали до 1070 К і далі повільно охолоджували. Всі подальші електричні дослідження виконували з використанням Ag електродів. З метою оцінки стабільності електричних властивостей зразків через 2 роки після первинної обробки проводили повторну температурну обробку при 1070 К та подальші дослідження електричних параметрів.

ВАХ реєстрували шляхом вимірювання сталого струму при прикладанні постійної напруги, при цьому можливий джоулевий саморозігрів зразків визначався як збільшення струму при фіксованій напрузі. Його намагались уникнути шляхом зменшення терміну процесу вимірювання. ВАХ різних зразків були представлені для порівняння в координатах $\lg j - \lg E$. Коефіцієнт нелінійності $\beta = (E/j)(dj/dE)$ оцінювався при густині струму $j = 10^{-3} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$. Напруженість електричного поля E_1 обчислювали при цьому ж значенні j . Ємність і провідність на змінному струмі вимірювали при частоті 1 кГц.

Температурні залежності провідності були отримані при нагріванні й охолодженні зразків зі швидкістю 1 К/хв в діапазоні 295-475 К. Енергію активації електропровідності E_a знаходили згідно виразу $\sigma(T) = \sigma_0 \exp(-E_a/kT)$ при 360-475 К. При низьких температурах зменшення провідності при нагріванні пов'язано з десорбцією води [4, 7, 9].

Необхідно зауважити, що в результаті термообробки при 475 К, яка відбувалась при реєстрації температурних залежностей провідності, електропровідність зразків з домішкою 2 мол. % CuO зменшувалась. У зразках кераміки, що містили більше чи менше 2 мол. % CuO, електропровідність суттєво не змінювалась. Можливо, така термообробка поліпшувала проникнення кисню до меж зерен. Імовірно по цій же причині електропровідність кераміки при вмісті 2 мол. % CuO після термообробки з часом зменшувалась. Обробка всіх зразків при температурі понад 525 К підвищувала провідність, яка потім з часом знижувалась, але початкові значення електропровідності не відновлювались. Тому

дослідження температурних залежностей провідності виконували в діапазоні 295-475 К.

II. Результати та їх обговорення

В кераміці $\text{SnO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-Cr}_2\text{O}_3$ з досить великим коефіцієнтом нелінійності $\beta = 50$ ($E_1 = 5890 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$) впродовж 5 місяців після випалу спостерігались зміни електричних параметрів (рис. 1). Низькопольова електропровідність з часом суттєво зменшувалась, найменша густина струму в високо нелінійній частині $j(E)$ залежності знижувалась, протяжність ділянки з великою

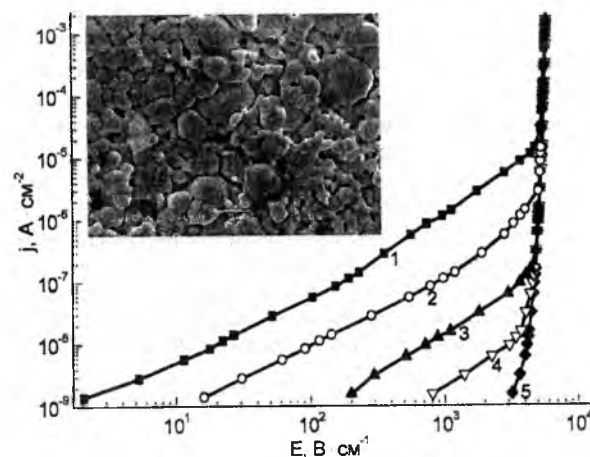


Рис. 1. Залежності густини струму від напруженості електричного поля $\text{SnO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-Cr}_2\text{O}_3$ кераміки, записані зразу ж після випалу (1) та через 20 (2), 65 (3), 100 (4) і 150 дБ (5) після випалу. На вставці рисунку наведено зображення поверхні зразка.

нелінійністю зростала на 4 порядки. При подальшому зберіганні ці зміни менш значні. Така ситуація ймовірно пов'язана з додатковим окисненням меж зерен в цій доволі пористій кераміці (дивись вставку на рис. 1), незважаючи на те, що охолодження в процесі спікання відбувалось з відносно невеликою швидкістю (230 К/год). Тоді можливо припустити, що при зберіганні після випалу відбувається ріст потенціальних бар'єрів на межах зерен.

Для визначення висоти бар'єрів, а точніше близької до неї енергії активації електропровідності [10], реєстрували температурні залежності провідності $\sigma(T)$ (рис. 2, криві 1 і 1'). Енергія активації за 5 місяців суттєво не змінилась і становила 0,98 еВ.

Ефект доокислення меж зерен при зберіганні проявлявся й для кераміки з домішкою оксиду міді (рис. 3). Проте електропровідність зразка з 0,5 мол. % CuO (криві 2, 2') з часом знижувалась менше, ніж зразка з 0,1 мол. % CuO (криві 1, 1'). На цей процес здійснювали вплив Cu-збагачені прошарки [7], які ускладнювали проникнення кисню до меж зерен. Обмеження такої взаємодії з оточуючим середовищем підтверджують криві 2 і 2' на рис. 2:

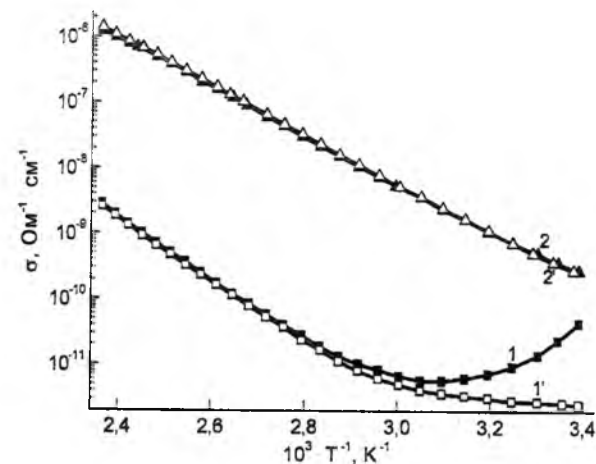


Рис. 2. Температурні залежності електричної провідності $\text{SnO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-Cr}_2\text{O}_3$ (1, 1') і $\text{SnO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-0,5 мол. \% CuO}$ (2, 2') варисторної кераміки. Залежності (1, 2) записані зразу ж після випалу, (1', 2') – через 5 місяців після випалу зразків.

при нагріванні зразка з 0,5 мол. % CuO не відбувалось зменшення електропровідності, яке спостерігається при десорбції молекул води [4, 7, 9].

Треба зауважити, що коефіцієнт нелінійності кераміки збільшувався при підвищенні концентрації CuO і мав найбільше значення $\beta = 76$ при 0,5 мол. % CuO. Це може бути наслідком кращого розповсюдження по зразку відповідальних за нелінійність домішок Co_3O_4 і Cr_2O_3 в присутності рідкої під час випалу Cu-збагаченої фази. При цьому напруженість електричного поля зменшувалась до $E_1 = 3900 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$ завдяки збільшенню розміру зерен [7]. Після тривалого зберігання зразків протягом 2 років параметри β та E_1 не змінювались.

З підвищенням концентрації CuO до 8 мол. % провідність кераміки знижувалась після випалу слабкіше, і ВАХ стабілізувались (рис. 3, криві 3 і 3'). Але при цьому зменшувалась їх нелінійність через шунтування меж зерен відносно провідними Cu-збагаченими фазами.

Енергія активації електричної провідності зразків з домішкою 0,1 і 0,5 мол. % CuO за 5 місяців після

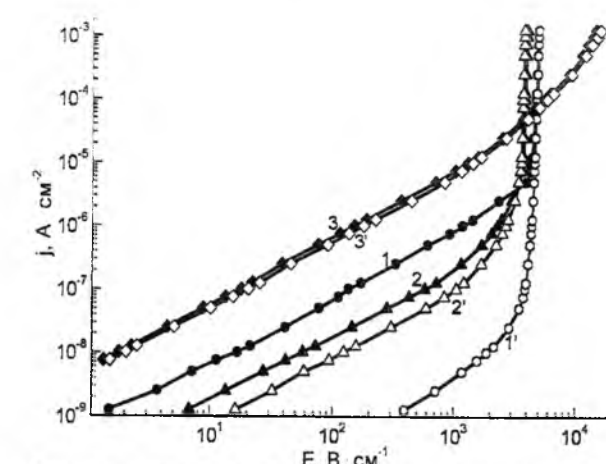


Рис. 3. Залежності густини струму від напруженості електричного поля $\text{SnO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-Cr}_2\text{O}_3$ кераміки при вмісті 0,1 (1, 1'), 0,5 (2, 2') і 8 мол. % CuO (3, 3'). Залежності (1-3) записані зразу ж після випалу, (1'-3') – через 5 місяців після випалу зразків.

випалу практично не змінилась і становила 0,96 і 0,77 еВ (табл. 1). Сталість висоти бар'єрів не може відповідати за суттєве зменшення електропровідності з часом. Крім того, було встановлено, що ємність й електропровідність на змінному струмі при зберіганні знижувались (табл. 1). Зі збільшенням концентрації CuO такі зміни параметрів зменшуються, і при 0,5 мол. % CuO вони вже досить незначні, тобто домішка CuO допомагає отримувати зразу ж після випалу кераміку з більш стабільними в часі електричними параметрами.

Представлені зміни електричних параметрів можливі, якщо припустити, що при зберіганні після випалу відбувається зменшення кількості меж зерен з невеликими потенціальними бар'єрами та збільшення загальної кількості меж зерен з відносно високими бар'єрами, які й визначали енергію активації електропровідності.

Раніше повідомлялось, що зміни електричних параметрів відбуваються й після температурної обробки при 1070 К, яка необхідна для отримання Ag електродів [9]. Але сама термообробка також впливає

Таблиця 1
Електричні параметри $\text{SnO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-CuO}$ кераміки з різною концентрацією домішки CuO при зберіганні після випалу.

CuO, мол. %	0	0,1	0,5	2	8
$\sigma_1, \text{Om}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	$6,9 \cdot 10^{-10}$	$8,6 \cdot 10^{-10}$	$1,9 \cdot 10^{-10}$	$1,0 \cdot 10^{-9}$	$5,8 \cdot 10^{-9}$
$\sigma_2, \text{Om}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	$4,9 \cdot 10^{-13}$	$3,2 \cdot 10^{-12}$	$7,9 \cdot 10^{-11}$	$9,1 \cdot 10^{-11}$	$5,1 \cdot 10^{-9}$
E_{a1}, eV	0,97	0,96	0,76	0,65	0,36
E_{a2}, eV	0,98	0,96	0,77	0,65	0,36
$C_1, \text{пФ}$	250	805	1020	234	63
$C_2, \text{пФ}$	128	468	970	129	59
$G_1, \text{нСм}$	627	734	892	782	323
$G_2, \text{нСм}$	43	162	516	211	212

Електропровідність на постійному струмі (σ), енергія активації електропровідності ($E_{a,i}$), ємність (C_i) й електропровідність на змінному струмі (G_i) зразу ж після випалу ($i=1$) та через 5 місяців після випалу зразків ($i=2$).

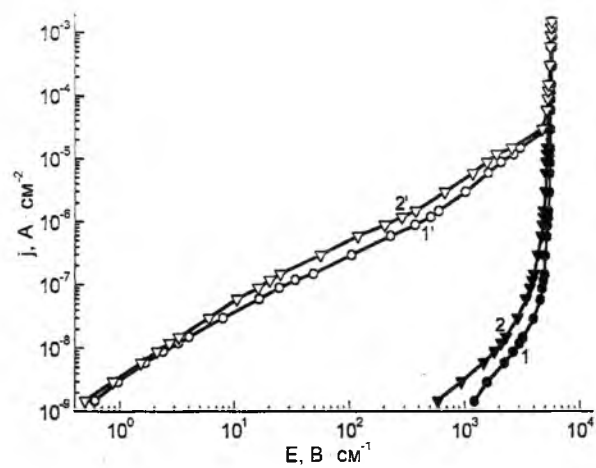


Рис. 4. Залежності густини струму від напруженості електричного поля SnO₂-Co₃O₄-Nb₂O₅-Cr₂O₃-0,1 мол. % CuO кераміки до (1, 2) та після (1', 2') температурних обробок при 1070 К. Залежності (1, 1') записані для первинної, (2, 2') – для повторної через 2 роки після первинної термообробки.

на електричні властивості кераміки. Для вивчення цього впливу через 5 місяців після відпалу, тобто після стабілізації електричних параметрів, була проведена шліфовка зразків з In-Ga електродами та їх температурна обробка при 1070 К з формуванням Ag електродів. В результаті низькопольова електропровідність збільшилась. Наприклад, для кераміки з домішкою 0,1 мол. % CuO та досить великим коефіцієнтом нелінійності $\beta = 55$

($E_1 = 5520 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$) це представлено на рис. 4 (криві 1 і 1'). При повторній термообробці при 1070 К через 2 роки після первинної спостерігалась подібний ріст провідності (криві 2 і 2'). При цьому енергія активації електропровідності зменшилась з 0,96 до 0,87 еВ, а ємність і провідність на змінному струмі збільшились, що спостерігалось і при первинній термообробці (табл. 2). Імовірно, така ситуація викликана десорбцією кисню зі зразків при високій температурі. Координовані зміни параметрів при термообробці підтверджують бар'єрний механізм електропровідності в цій кераміці.

Зі збільшенням вмісту в складі кераміки оксиду міді підвищення електричних параметрів при повторній термообробці 1070 К зменшувалось, причому найменший ріст мав місце для зразка з домішкою 8 мол. % CuO. Імовірно, при термообробці менше кисню десорбується зі зразків з більшою концентрацією CuO, в яких Cu-збагачені міжзеренні фази зменшують взаємодію меж зерен з навколишнім середовищем.

Необхідно відмітити, що первинна термообробка при 1070 К призводила до невеликого зниження коефіцієнта нелінійності β і напруженості електричного поля E_1 в зразках без домішки оксиду міді й в зразках з 0,1 мол. % CuO. Тому в кераміці з Ag електродами ці параметри трохи менше, ніж в кераміці з In-Ga електродами. Проте для зразка з 0,5 мол. % CuO при термообробці β зменшується від 76 до 21, а E_1 знижується на $2100 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$. Таке відносно сильне зниження коефіцієнта нелінійності

Таблиця 2

Електричні параметри SnO₂-Co₃O₄-Nb₂O₅-Cr₂O₃-0,1 мол. % CuO кераміки при первинній і повторній через 2 роки після первинної температурних обробках при 1070 К.

Електричні параметри	Первинна термообробка	Повторна термообробка
$\sigma_1, \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	$1,2 \cdot 10^{-12}$	$2,6 \cdot 10^{-12}$
$\sigma_2, \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	$2,5 \cdot 10^{-9}$	$3,0 \cdot 10^{-9}$
$E_{\sigma_1}, \text{ еВ}$	–	0,96
$E_{\sigma_2}, \text{ еВ}$	–	0,87
$C_1, \text{ пФ}$	190	173
$C_2, \text{ пФ}$	361	445
$G_1, \text{ нСм}$	57	49
$G_2, \text{ нСм}$	832	1511

Електропровідність на постійному струмі (σ_i), енергія активації електропровідності (E_{σ_i}), ємність (C_i) й електропровідність на змінному струмі (G_i) до ($i=1$) та після температурної обробки ($i=2$).

Таблиця 3

Електричні параметри SnO₂-Co₃O₄-Nb₂O₅-Cr₂O₃-0,1 мол. % CuO кераміки при зберіганні після температурної обробки при 1070 К

Час після термообробки	Електропровідність на постійному струмі, $\text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	Ємність, пФ	Електропровідність на змінному струмі, нСм
1 день	$2,5 \cdot 10^{-9}$	361	832
8 днів	$3,6 \cdot 10^{-11}$	253	328
50 днів	$4,4 \cdot 10^{-12}$	186	105
6 місяців	$1,2 \cdot 10^{-12}$	175	55
13 місяців	$1,1 \cdot 10^{-12}$	173	49

можливо пов'язано з додатковим перерозподілом Cu-збагачених фаз при високій температурі й частковим шунтуванням меж зерен. При цьому може виникати деяке зменшення напруженості електричного поля E_1 . Це узгоджується зі змінами, які були результатом первинної термообробки: зерна SnO₂ обгортались склоподібною фазою. З підвищенням вмісту CuO від 2 до 8 мол. % зниження β і E_1 внаслідок термообробки збільшувалось та відбувався ріст електропровідності. Повторна температурна обробка при 1070 К практично не змінювала значення β і E_1 всіх зразків.

Додаткова термообробка кераміки з 2 мол. % CuO при 1520 К протягом 3 год призводила до зниження E_1 від 5880 до $2620 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$ і збільшення β від 10 до 16. При високій температурі відбувався ріст зерен, а легкоплавкий CuO частково випаровувався, що підтверджувалось зменшенням маси зразка під час нагрівання при термогравіметричному аналізі [7], а також витікав зі зразка (характерні сліди на підкладках). Тому в процесі синтезу в кераміці можливо зменшувалась молярна доля відносно провідного CuO, який шунтував межі зерен, і параметр β збільшувався. Детальний аналіз таких явищ може бути предметом подальших досліджень.

Після термообробки при 1070 К реєстрували ВАХ при зберіганні кераміки. Як і в випадку після відпалу, зі зниженням провідності на постійному струмі з часом зменшувались ємність та електропровідність на змінному струмі. Для кераміки з домішкою 0,1 мол. % CuO це показано в табл.3. Зі збільшенням вмісту CuO ефект доокислення меж зерен зменшувалась, тобто позначався вплив Cu-збагачених фаз. Імовірно, після термообробки, як і після відпалу, з часом збільшувалась кількість меж

зерен з досить високими потенціальними бар'єрами.

Висновки

В варисторній кераміці SnO₂-Co₃O₄-Nb₂O₅-Cr₂O₃-CuO після відпалу або термообробки при 1070 К впродовж 5 місяців відбувалось зменшення електропровідності на постійному й змінному струмах та ємності, що може бути пов'язано з додатковим окисненням меж зерен і збільшенням кількості меж зерен з високими потенціальними бар'єрами. В результаті високотемпературної обробки висота бар'єрів зменшувалась з одночасним збільшенням ємності й провідності на постійному та змінному струмах, що підтверджує бар'єрний механізм електропровідності в цій кераміці. Домішка CuO допомагала стабілізувати електропровідність зразків і отримувати зразу ж після відпалу кераміку з електричними параметрами, що слабкіше змінюються з часом. Значення параметрів β та E_1 при тривалому зберіганні (2 роки) не змінювалось.

Автори щиро вдячні G. Jimenez-Santana (Universidad Tecnológica de la Mixteca) за його допомогу зі скануючою електронною мікроскопією.

Гапонов О.В. – науковий співробітник кафедри радіоелектроніки;
Глот О.Б. – доктор фізико-математичних наук, професор;
Коваленко О.В. – доктор фізико-математичних наук, професор.

- [1] А.Б. Глот, А.П. Злобин. Неомическая проводимость керамики на основе диоксида олова // *Неорган. материалы*, 25 (2), сс. 322-324 (1989).
- [2] S.A. Pianaro, P.R. Bueno, E. Longo, J.A. Varela. A new SnO₂-based varistor system // *J. Mater. Sci. Lett.*, 14, pp. 692-694 (1995).
- [3] P.N. Santosh, H.S. Potdar, S.K. Date. Chemical synthesis of a new tin dioxide based (SnO₂ : Co, Al, Nb) varistor // *J. Mater. Res.*, 12, pp. 326-328 (1997).
- [4] I. Skuratovsky, A. Glot, E.Di Bartolomeo, E. Traversa, R. Polini. The effect of humidity on the voltage-current characteristic of SnO₂ based ceramic varistor // *J. Eur. Ceram. Soc.*, 24 (9), pp. 2597-2604 (2004).
- [5] C. Wang, J. Wang, Y. Zhao, W. Su. Effects of copper oxide on the microstructural morphology and electrical properties of tin oxide-based varistor ceramics // *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 39, pp. 1684-1689 (2006).
- [6] А.В. Гапонов, А.Б. Глот. Варисторные свойства керамики SnO₂-Co₃O₄-Nb₂O₅-Cr₂O₃-CuO, спеченной при различных температурах // *Вестник Днепропетровского университета. Физика, радиоэлектроника*, 15 (2/2), сс. 119-124 (2008).
- [7] A.B. Glot, A.P. Sandoval-Garcia, A.V. Gaponov, R. Bulpett, B.J. Jones, G. Jimenez-Santana. Electronic properties of SnO₂-based ceramics with double function of varistor and humidity sensor // *Adv. in Tech. of Mat. and Mat. Proc. J.*, 10 (1), pp. 21-32 (2008).
- [8] D.R. Clarke. The microstructural location of the intergranular metal-oxide phase in a zinc oxide varistor // *J. Appl. Phys.*, 49 (4), pp. 2407-2411 (1978).
- [9] A.V. Gaponov, A.B. Glot, A.I. Ivon, A.M. Chack, G. Jimenez-Santana. Varistor and humidity-sensitive properties of SnO₂-Co₃O₄-Nb₂O₅-Cr₂O₃ ceramics with V₂O₅ addition // *Mater. Sci. Eng. B*, 145, pp. 76-84 (2007).
- [10] Z.M. Jarzebski, J.P. Marton. Physical properties of SnO₂ materials. II. Electrical properties // *J. Electrochem. Soc.*, 123 (9), 299-310C (1976).

A.V. Gaponov¹, A.B. Glot², A.V. Kovalenko¹**Study of Stability of Electrical Properties in SnO₂-Co₃O₄-Nb₂O₅-Cr₂O₃-CuO
Varistor Ceramics**¹Oles' Gonchar Dnipropetrovs'k National University, 72 Gagarin Ave., 49010, Dnipropetrovs'k, Ukraine, E-mail:
alexei.gaponov@ukr.net²Universidad Tecnológica de la Mixteca, Huajuapán de León, Oaxaca, 69000, México,
E-mail: alexglot@mixteco.utm.mx

The capacitance of a sample, *ac* and *dc* electrical conductivity in SnO₂-Co₃O₄-Nb₂O₅-Cr₂O₃ varistor ceramics with CuO addition are decreased after the sintering or after the high-temperature heat treatment during about 5-6 months but the activation energy of electrical conduction remains almost unchanged. This can be caused by an additional oxidation of grain-boundary regions. As a result an increase in a number of grain boundaries with relatively high potential barriers takes place. Heat treatment at 1070 K leads to decrease of height of barriers on boundary grains. It is accompanied by a coordinated increase of the capacitance, *ac* and *dc* electrical conductivity. It upholds the barrier mechanism of conductivity in the studied ceramics. CuO addition makes electrical parameters of ceramics more stable.

УДК 541.136.2

ISSN 1729-4428

С.А. Войтович¹, І.І. Григорчак¹, М.В. Матвіїв²**Вплив матричної с-ізоляції нанодисперсного Bi₂Se₃ на
термодинамічні і кінетичні параметри Li⁺ – інтеркаляційного
струмоутворення**¹Національний університет „Львівська політехніка”, 79013, м. Львів, вул. С. Бандери, 12
e-mail: Ivanqr@rambler.ru²Львівський національний університет ім. Івана Франка, 79000, м. Львів, вул. Університетська, 1

Синтезовано дублетноматричну ієрархічну структуру – мезопористий вуглець- нанодисперсний шаруватий Bi₂Se₃, проведено інтеркаляцію катіонами літію, проаналізовано залежність зміни енергії Гіббса реакції, диференціальної ємності від ступеня інтеркаляції, побудовано еквівалентну електричну схему цих процесів та з'ясовано температурна залежність дифузії іонів літію.

Ключові слова: селенід вісмута; інтеркалатні наноструктури; імпедансна спектроскопія, ієрархічні структури.

Стаття поступила до редакції 21.04.2009; прийнята до друку 15.09.2009.

Вступ

Сьогоднішній вражаючий прогрес в галузі електроніки та інформаційних технологій яскраво вирізняє ті проблеми, які стосуються забезпечення їх ефективного автономного енергоживлення. Використовувані для цієї мети гальванічні елементи з літійовим анодом [1] та літій-іонні акумулятори [2] не можуть у повній мірі задовільнити всезростаючі вимоги до питомих енерго-потужнісних характеристик. Аналіз літературних даних [3 – 5] однозначно засвідчує, що перехід від макро – до нанокристалічного структурування енергогенеруючих частинок при Li⁺ – інтеркаляційному струмоутворенні призводить до помітного збільшення питомої енергії та потужності. Однак власне він ще не забезпечує суттєвого наближення практично реалізованої питомої ємності до теоретичної межі відповідного катодного процесу, забезпечуючи її значення на рівні, що не перевищує ~ 1/3 від теоретично можливої по відношенню до електрохімічного еквіваленту літію.

Тому проблема пошуку нових підходів до модифікації нанорозмірних часток катодного матеріалу задля підвищення питомих характеристик постає нині з особливою гостротою. Задачі вирішення цієї проблеми в певній мірі і присвячена дана робота.

I. Концептуальні положення та методика експерименту

Запропонований нами підхід до вирішення поставленої задачі заснований на мінімізації падіння зміни вільної енергії Гіббса як функції концентрації впровадженого гостьового компоненту $\Delta G(x)$ з ростом x шляхом цілеспрямованого керування впливом II і III членів рівняння (1) [6] за рахунок відповідної зміни електронної будови системи «господар-гість».

$$\Delta G(x) = \mu_i(x) - \mu_0 =$$

$$kT \ln \left| \frac{x}{1-x} \right| + N \omega x + [E_F(x) - E_F(0)] + L \frac{\partial C}{\partial x} + E_0, \quad (1)$$

де x – кількість впроваджених атомів гостьового компоненту, що припадає на одну базову структурну одиницю матеріалу-«господаря», $\mu_i(x)$ – хімічний потенціал впровадженого атома літію в матриці-«господарі», μ_0 – хімічний потенціал магнію в металевому магнієвому аноді, k – стала Больцмана; N – число найближчих сусідніх місць; ω – енергія взаємодії впроваджених «гостьових» компонентів; E_F – положення рівня Фермі; C – відстань між шарами; L – коефіцієнт, що визначається потенціальною функцією Леннарда-Джонса, E_0 – енергія взаємодії «гість-господар».

В першому випадку (II член) збільшення

розрядної ємності (ступеня максимального «гостьового» навантаження при розряді до певної величини напруги, наприклад, 1, 5 В) можна досягнути, реалізувавши ситуацію, при якій кулонівське відштовхування змінилося б на притягання між гостьовими компонентами. У другому випадку (III член) контрольована зміна як власного, так і домішкового енергетичного спектру дасть змогу «конструювати» вигляд розрядної кривої за допомогою зміни положення рівня Фермі.

Як один з можливих ефективних методів досягнення такої обоюдної мети є поміщення системи «господар-гість» у кристалічне поле «субгосподаря» і формування таким чином фракталізованого інтеркалатного комплексу з дублетно-матричною ізоляцією «субгосподар<господар-гість>» (рис. 1).

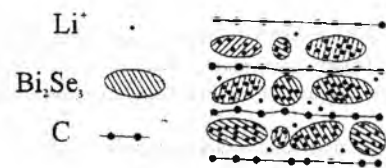
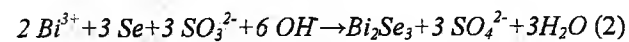


Рис. 1. Схематичне зображення інтеркалатного комплексу конфігурації «субгосподар<господар-гість>».

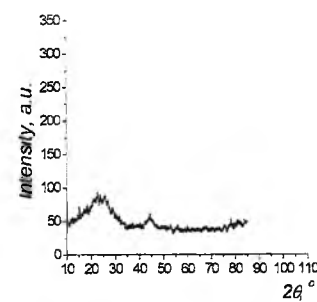
Синтез дублетноматричної ієрархічної структури «мезопористий вуглець – нанодисперсний шаруватий Bi_2Se_3 » проводився наступним чином. В якості матеріалу – „субгосподаря” використовувалося активоване вугілля з бімодальною пористою структурою. Діаметр мікропор знаходився в межах $0,6 \div 1,6$ нм, а їхній об'єм складав $0,3 \div 0,6$ $\text{см}^3/\text{г}$; розмір мезопор $20 \div 42$ нм, об'єм - $0,2 \div 0,4$ $\text{см}^3/\text{г}$. Його питома ємність в катодній області, що включала ємність подвійного електричного шару та фарадєвську псевдоємність не перевищувала 20 мАгод/г. Такий вуглецевий матеріал просочувався розчином BiCl_3 та Na_2SO_3 в етиленгліколі до якого згідно реакції (1) в стехіометричній кількості додали порошкового Se.



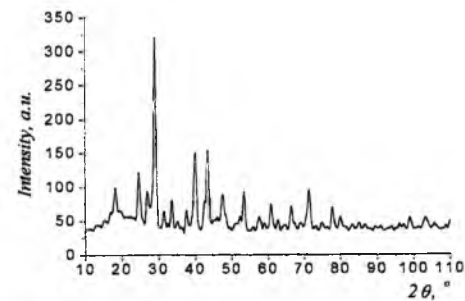
Реагенти помістили в сталевий автоклав, що був заповнений етиленгліколем до 90% його загального об'єму, і герметично закрили.

Синтез тривав при 160°C протягом 90 год., з наступним охолодженням в режимі виключеної печі. Після закінчення процесу одержаний матеріал для його очищення по чергово відмити етиловим спиртом і дистильованою водою і висушено при 80°C до постійної маси.

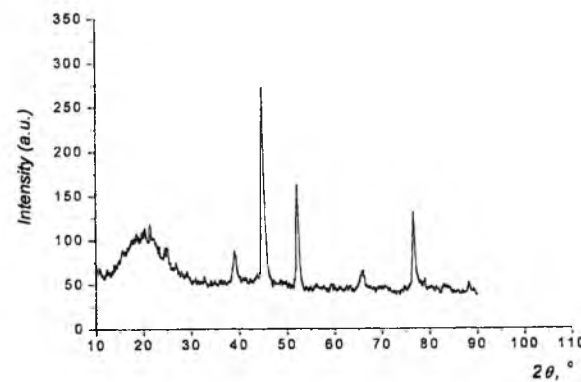
Для електрохімічних досліджень формувалися електроди площею $0,8 \text{ см}^2$ на нікелевій підкладці. Склад електроду визначався співвідношенням – активний матеріал: струмопровідна добавка (ацетиленова сажа) : зв'язуючий агент як 85% : 10% : 5%. Маса активного матеріалу не перевищувала 3 мг.



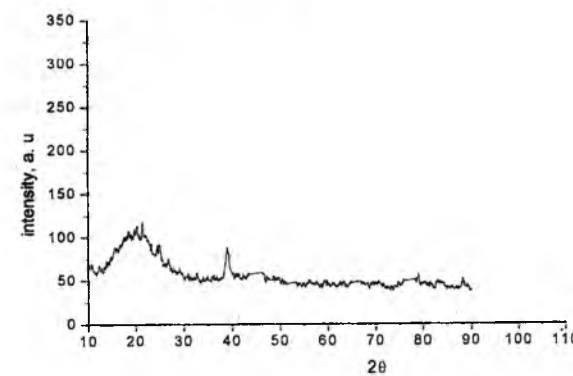
а



б



в



г

Рис. 2. Рентгенодифрактограми C (а), нано- Bi_2Se_3 (б), $\text{C} < \text{Bi}_2\text{Se}_3 >$ (в) та $\text{C} < \text{Li}_{25}\text{Bi}_2\text{Se}_3 >$ (г).

Термодинамічні та кінетичні закономірності Li^+ - інтеркаляції досліджувалися в трьохелектродній електрохімічній комірці з одномолярним розчином LiBF_4 в γ -бутиролактоні і хлор-срібним електродом порівняння із застосуванням методу імпедансної спектроскопії в діапазоні частот $10^3 \div 10^6$ Гц за допомогою вимірювального комплексу «AUTOLAB» фірми «ЕСО CHEMIE» (Голандія), укомплектованого

комп'ютерними програмами FRA-2 та GPES.

II. результати та їх обговорення

Структурні дослідження Bi_2Se_3 , синтезованого у активованому вугіллі, проводилися на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-3 в $\text{Cu K}\alpha$ випромінюванні ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), монохроматизованому відбиванням від площини (200) монокристалу LiF . Результати наведені на рис. 2. Видно, що рентгенограма отриманої ієрархічної структури $\text{C} < \text{Bi}_2\text{Se}_3 >$ суттєво відрізняється від рентгенограм, як активованого вугілля, так і синтезованого за аналогічною технологією, але у вільному об'ємі, нанодисперсного селеніду вісмуту і містить аморфне гало та дифракційні максимуми, які можна віднести до кристалічної форми нано- Bi_2Se_3 . В гранично інтеркальованій структурі ($x \sim 25$ при спаданні розрядної напруги до 2 В) практично зникають дифракційні рефлекси від кристалічної фази, що свідчить про аморфізацію структури.

На рис. 3 наведено зміни енергій Гіббса процесів

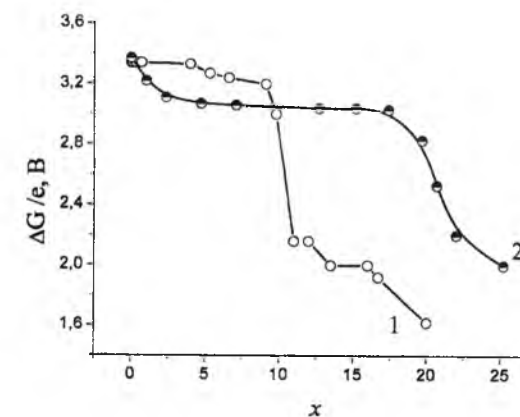


Рис. 3. Зміна енергії Гіббса процесу літєвої інтеркаляції нано- Bi_2Se_3 -(1) та $\text{C} < \text{Bi}_2\text{Se}_3 >$ -(2) як функції ступеня гостьового навантаження

літєвої інтеркаляції нано- Bi_2Se_3 (1) та ієрархічної структури $\text{C} < \text{Bi}_2\text{Se}_3 >$ (2), а на рис. 4 відповідні до них диференційні ємності $(\frac{\partial(\Delta G(x))}{\partial x})^{-1}$. Насамперед

видно, що порівняно з „вільною” системою нанорозмірних енергогенеруючих частинок селеніду вісмуту їх матрична C – ізоляція забезпечує як вищу енергетичну спроможність (понад 35%), так і практично ідеальну структуру розрядної кривої. Побудована для останньої концентраційна залежність оберненої похідної від зміни енергії Гіббса по

ступені „гостьового” навантаження $(\frac{\partial(\Delta G(x))}{\partial x})^{-1}$ (крива 2 на рис. 4) виявляє нескінченний розрив в інтервалі $4,5 < x < 17,5$, який вказує [7] на фазовий

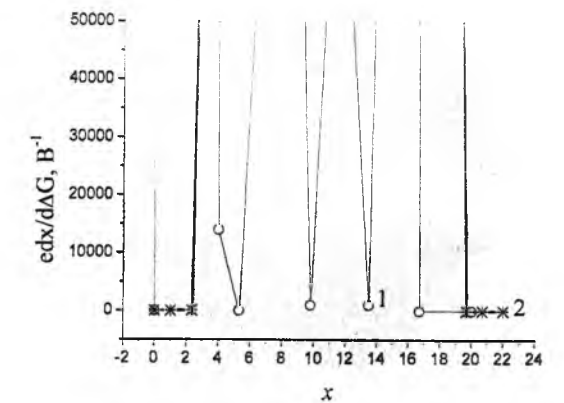


Рис. 4. Диференціальні ємності процесу літєвої інтеркаляції нано- Bi_2Se_3 -(1) та $\text{C} < \text{Bi}_2\text{Se}_3 >$ -(2) як функції ступеня гостьового.

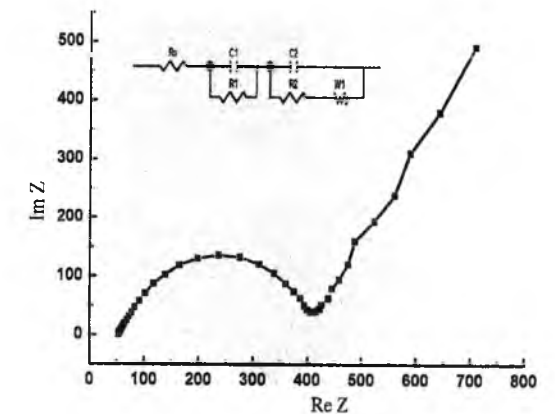


Рис. 5. Діаграма Найквіста процесу літєвого інтеркалювання нанодисперсного Bi_2Se_3 . На вставці заступна електрична схема.

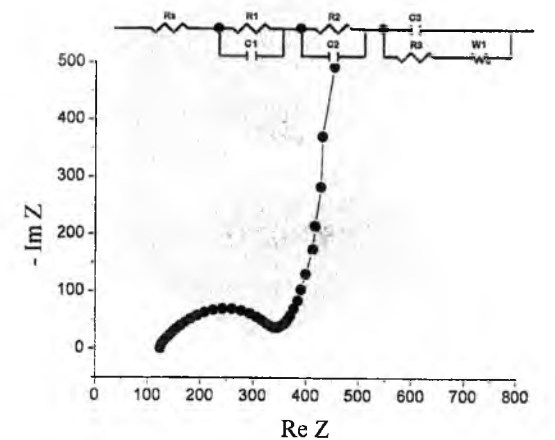


Рис. 6. Діаграма Найквіста процесу літєвого інтеркалювання структури $\text{C} < \text{Bi}_2\text{Se}_3 >$. На вставці заступна електрична схема

перехід I роду, тобто на існування в зазначених інтервалах двофазних областей. Поява такої області зумовлена сильною взаємодією „гостьових” катіонів з аніонами „господаря”, при якій може виникати

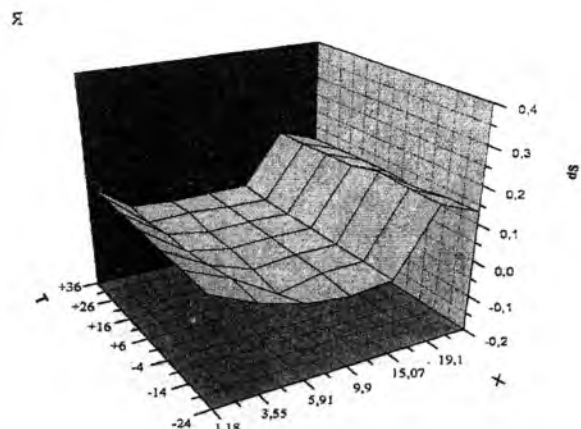


Рис. 7. Зміна ентропії розчинення літію в $C<Li_x<Bi_2Se_3>>$ як функція температури та ступеня „гостьового” навантаження.

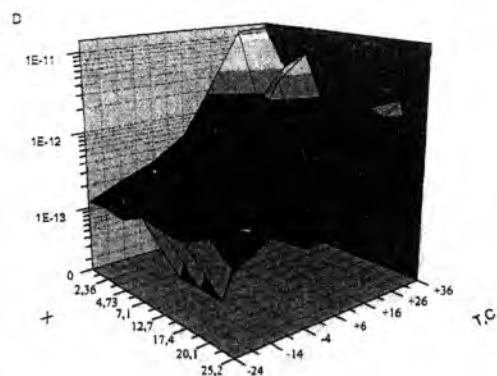


Рис. 10. Залежність коефіцієнта дифузії від температури та ступеня гостьового навантаження $C<Li_x<Bi_2Se_3>>$.

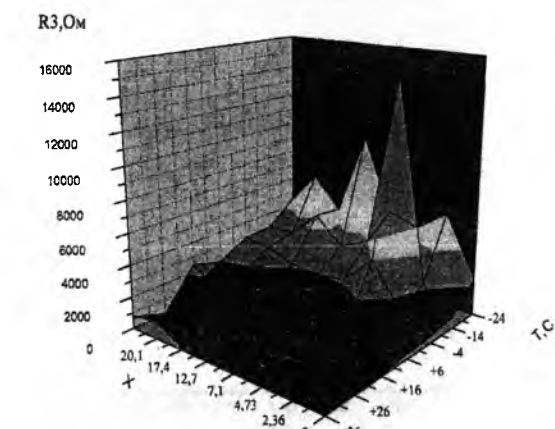


Рис. 8. Залежність параметра C_3 від температури та ступеня гостьового навантаження $C<Li_x<Bi_2Se_3>>$.

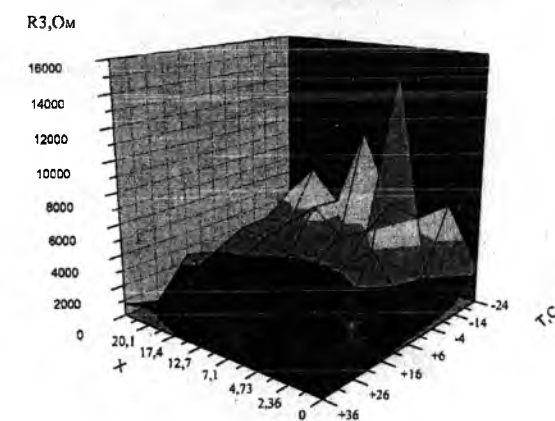


Рис. 9. Залежність параметра R_3 від температури та ступеня гостьового навантаження $C<Li_x<Bi_2Se_3>>$.

певний порядок аж до утворення сполуки постійного складу. І у випадку, коли нова фаза буде знаходитися в рівновазі з попередньою отримаємо гетерофазну систему з відповідним плато на $x - E$ діаграмі. Поза межами зазначеного концентраційного інтервалу „гостьового” навантаження утворюється ряд

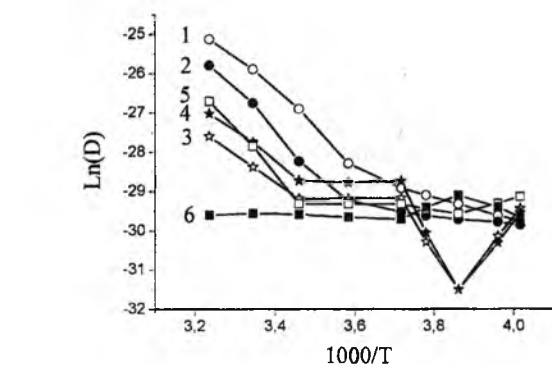


Рис. 11. Арреніусівське представлення коефіцієнта дифузії літію в $C<Li_x<Bi_2Se_3>>$ для $0 <x<4,7$ (1); $4,7 <x<= 7,09$ (2); $7,09 <x< 17,4$ (3) і для $x = 20,68$ (4) та $x = 25,2$ (5).

нестехіометричних сполук інтеркалювання $C<Li_x<Bi_2Se_3>>$: відповідні хронопотенціограми для кожного виміряного значення x представляли собою паралельні прямі до часової осі, зміщені по осі ординат пропорційно до кількості пропущеної електрики [8]. Термодинамічна поведінка неізолюваної системи Bi_2Se_3 є набагато складнішою: існує чотири двофазні області, розмежовані однофазними та, в крайньому разі, трьома околами точок впорядкування „гостьової” підсистеми в яких $(\frac{\partial(\Delta G(x))}{\partial x})^{-1}$ приймає локальні мінімуми (крива 1 на

рис. 4). Можливою причиною цього є еволюційна тенденція системи неізолюваних наночастинок до коагуляції задля зменшення поверхневої енергії [9] і як результат – зміна концентраційної залежності ентальпійної складової рівняння (1).

Кінетика процесу Li^+ – інтеркаляційного струмоутворення при кімнатній температурі у синтезовану ієрархічну структуру уже на початкових стадіях впровадження ($x=0$) відрізняється від такої для нано- Bi_2Se_3 не тільки параметрично у високочастотній області (опір стадії перенесення заряду $R_{ct} = 240$ Ом), але і якісно – в низькочастотній

Таблиця 1
Кінетичні параметри процесу літєвої інтеркаляції нано- Bi_2Se_3 і $C<Bi_2Se_3>$ на початкових стадіях впровадження при кімнатній температурі

	Rct, Ом	Cdl, Ф	D, см ² /с
Полікристалічний Bi_2Se_3	164	$2,397 \cdot 10^{-7}$	$5,0 \cdot 10^{-16}$
нано- Bi_2Se_3	26,35	$1,634 \cdot 10^{-6}$	$1,4 \cdot 10^{-11}$
$C<Bi_2Se_3>$	20,05	$7,1 \cdot 10^{-6}$	$1,15 \cdot 10^{-11}$

Таблиця 2
Електрохімічні еквіваленти найбільш поширених катодних матеріалів в літєвих джерелах струму та отриманий для матричноізолюваного селеніда вісмута

Матеріал – „господар”	Питома ємність, МА·год/г
V_2O_5	150
MnO_2	310
$C<Bi_2Se_3>$	750

області. В той час, як для нанокристалічного селеніду вісмута діаграма Найквіста є однотипною з його макрокристалічним гомологом (рис. 5), якій відповідає імпедансна модель Рендлса – Ершлера [10], модифікована паралельною $R_1||C_1$ ланкою, що відображає перенесення заряду через міжкристалітні межі і, можливо, процеси на літєвому аноді (вставка до рис.5), для $C<Bi_2Se_3>$ її низькочастотна вітка має набагато більший кут нахилу до осі уявної частини в площині комплексного імпедансу (рис. 6). Моделювання отриманих імпедансних залежностей за допомогою програмного пакету ZView 2.3 (Scribner Associates) дало змогу побудувати електричну еквівалентну схему для процесу літєвої інтеркаляції ієрархічної дублетноматричної структури $C<Li_x<Bi_2Se_3>>$ для усіх значень x (вставка до рис.6). В ній: опір R_s , це послідовний еквівалентний опір, який включає в себе опір електроліту, опір підвідних провідників та контактів; серія послідовно під’єднаних ланок $R_1||C_1$ і $R_2||C_2$ до ланки Рендлса – Ершлера $C_3||((R_3-W_1)$ моделює перенесення заряду відповідно і через міжзеренні бар’єри (і, можливо, процеси на аноді) та через межу розділу між „господарем” і „субгосподарем”. Перевірка адекватності побудованої моделі пакету експериментальних даних показала добрі результати: коефіцієнт Крамерса-Кроніга не перевищував $3 \cdot 10^{-5}$, різниці частотні залежності першого порядку мали повністю випадковий характер.

Побудована імпедансна модель для кінетики струмоутворюючих реакцій в катодній області

показує необхідність врахування більш складного енергетичного рельєфу, ніж це передбачає модель Рендлса-Ершлера, а саме – істотність вкладу додаткового бар’єру для перенесення заряду від міжфазної межі $R_2||C_2$ в матеріалі – „господарі” ієрархічної структури (ємність якої залежатиме, в свою чергу, від $E_F(0)$). Згідно [11(25)] ємність ОПЗ визначається як

$$(C_{OPZ})^{-2} = 2L_D / \{(\epsilon_0 \epsilon_{OPZ})^2 (\frac{e\Delta\phi_{OPZ}}{kT} - 1)\}, \quad (2)$$

де $L_D = \sqrt{\frac{\epsilon_{OPZ}\epsilon_0}{e^2\rho(E_F)}}$ – довжина екранування Дебая, ϵ_0

– універсальна електрична стала, ϵ_{OPZ} – діелектрична проникливість області просторового заряду, $\rho(E_F)$ – густина станів на рівні Фермі, $\Delta\phi_{OPZ}$ – різниця потенціалів на відстані L_D області просторового заряду. Це означає, що низькочастотна вітка діаграми Найквіста буде визначатися імпедансом \bar{Z} , сформованим імпедансом Варбурга і ємнісним імпедансом області просторового заряду. А тому:

$$\frac{1}{\bar{Z}} = \frac{1}{Z_w} + \frac{1}{Z_{OPZ}} \quad (3)$$

Використовуючи співвідношення для імпедансу Варбурга:

$$Z_w(\omega) = \lambda(\omega j)^{-1/2} = \lambda\omega^{-1/2}(1-j), \quad (4)$$

де λ – коефіцієнт Варбурга, j – уявна одиниця, знаходимо:

$$\bar{Z} = \frac{\lambda\omega^{1/2}}{2\lambda^2(C_{OPZ})^2\omega^2 + 2\lambda C_{OPZ}\omega^{3/2} + \omega} - \frac{\lambda\omega^{1/2} + 2\lambda^2 C_{OPZ}\omega}{2\lambda^2(C_{OPZ})^2\omega^2 + 2\lambda C_{OPZ}\omega^{3/2} + \omega} j = X - jY \quad (5)$$

З останньої формули знаходимо кут нахилу уявної частини імпедансу до вісі реальної частини імпедансу для низькочастотної області:

$$tg\varphi = \frac{Im\bar{Z}}{Re\bar{Z}} = 1 + 2\lambda C_{OPZ}\omega^{1/2} \quad (6)$$

Низькочастотна вітка діаграми Найквіста може бути представлена з (6) співвідношення:

$$\text{Im } \bar{Z} = \text{Re } \bar{Z} \{1 + 2\lambda C_{\text{опз}} \nu(\text{Re } \bar{Z})\}, \quad (7)$$

де $\nu(\text{Re } \bar{Z})$ є дійсний додатний корінь кубічного рівняння

$$2\lambda^2 C_{\text{опз}}^2 \nu^3 + 2\lambda C_{\text{опз}} \nu^2 + \nu = \frac{\lambda}{\text{Re } \bar{Z}} \quad (8)$$

Комп'ютерний розрахунок (7) при умові (8) показує, що низькочастотна вітка діаграми Найквіста матиме вигляд, який відповідає характеру експериментально отриманого. Це дає підстави для визначення коефіцієнта дифузії користуватися коефіцієнтом Варбурга λ , знайденим з (7), що є особливо важливим (як зазначалося вище) для аналізу кінетики інтеркаляції в дублетноматричну структуру $C < Li_x < Bi_2Se_3 >>$.

Комп'ютерна параметрична ідентифікація заступних електричних схем дала змогу порівняти вплив вуглецевого „субгосподаря” на найважливіші кінетичні параметри інтеркаляційного струмоутворення. Результати наведені в табл.1. Видно хоч незначне, але все ж таки покращення кінетики струмоутворення в результаті „поміщення” нано - Bi_2Se_3 в структуру вуглецевого „субгосподаря” шляхом його синтезу в ньому.

З метою більш детального з'ясування механізму струмоутворюючих процесів в $C < Li_x < Bi_2Se_3 >>$ і природи спостережуваних відмінностей був проведений комплексний аналіз температурних залежностей, їх термодинамічних і кінетичних параметрів. Насамперед це дало змогу визначити зміну ентропії процесів струмоутворення, як функції власне температури та ступеня „гостьового навантаження” ($\Delta S(x, T)$).

З рис. 7 отримуємо підтвердження висновку про впорядкування гостьового літію в інтервалі $5,91 \geq x \geq 15,07$ практично для всього досліджуваного температурного діапазону, оскільки отримана незалежним чином (з температурних вимірів) ентропія розчинення літію в цьому разі має яскраво виражений мінімум. Розупорядкування структури відбувається лише на кінцевих стадіях інтеркаляції. Загалом, ентропія розчинення літію, як видно, є немоноотонною функцією ступеня інтеркаляції і температури. В певних концентраційно-температурних інтервалах $\Delta S(x, T)$ приймає додатне значення. Причиною цього, найбільш імовірно, варто вважати виключно високу ступінь вільності коливного руху гостьового літію в „гостьових” позиціях, „вистелених” слабополяризованими аніонами селену. Надвисока додатня ентропія розчинення літію означає, що такі сполуки інтеркалювання можуть існувати навіть при додатніх значеннях ентальпії розчинення. Іншими словами ми можемо говорити про важливий для інтеркаляційного струмоутворення ефект ентропійної стабілізації інтеркалатних фаз, який забезпечує горизонтальність хронопотенціограм при відповідних (високих) значеннях x .

З метою аналізу $x - T$ залежної кінетики для $C < Li_x < Bi_2Se_3 >>$ було проведено комп'ютерну параметричну ідентифікацію імпедансної моделі,

заступна схема якої наведена на рис. 6. Її результати для найважливіших для потужнісних характеристик джерел живлення параметрів даної схеми C_3 і R_5 наведені відповідно на рис. 8, 9.

Перший із зазначених параметрів, який моделює ємність подвійного електричного шару (C_{DL}) на межі розділу катод/електроліт, як видно з рис. 8, має загальну тенденцію до зменшення при рості ступеня „гостьового” навантаження, зберігаючи локальні немоноотонності. Більш складною є його температурна поведінка. Вона немоноотонна: по мірі росту температури C_{DL} спочатку зростає, а потім падає. При цьому цікаво зазначити, що температурна точка перегину закономірно зміщується в сторону нижчих значень температури для $0 < x < 4,5$. В концентраційному інтервалі фазового переходу I роду її положення на температурній осі не залежить від ступеня „гостьового” навантаження. Виключенням із цього правила є аномальний ріст C_{DL} в температурному діапазоні $-4 \leq T \leq 36$ °C для початкових стадій впровадження ($x \sim 0$). Вищенаведені дані дають підстави вважати причиною цього суттєвий вплив на загальну ємність подвійного електричного шару однієї із його складових – ємності області просторового заряду в катодному матеріалі. Саме її різке зростання в останній концентраційно-температурній області розблоковує ємність щільної частини подвійного електричного шару – шару Гельмгольца.

Все вищенаведене, в свою чергу, дозволяє зробити висновок про важливий вплив зміни електронної будови (внаслідок відповідної суттєвої залежності положення рівня Фермі від ступеня гостьового навантаження і температури) на параметри катодного струмоутворення, так як вона згідно до (1) визначає не тільки енергетичні параметри, але у відповідності до (2) і потужнісні. Очевидно, що аномально висока C_{DL} може бути важливою для роботи катоду в імпульсному режимі внаслідок зменшення кінетичного контролю за рахунок можливого делімітування струмів обміну.

Другим з найважливіших кінетичних параметрів інтеркаляційного струмоутворення являється опір стадії перенесення заряду (R_{ct}) через межу розділу електрод/електроліт, який визначає не лише енергетичні характеристики джерел струму, але і формує також їх потужнісні параметри. Як видно з рис.9, він для $C < Li_x < Bi_2Se_3 >>$ з підвищенням температури природно спадає для усіх значень x , за виключенням $x > 17,5$, які відповідають однофазним гранично інтеркальованим станам після фазового переходу I роду. Його максимальний ріст спостерігається для околів точок температурно-концентраційної площини (-24 °C; 7) та (-24 °C; 12,5). Мінімальні значення R_{ct} лежать на всій концентраційній $x -$ осі, яка відповідає температурі 26 °C, що добре корелює з температурно – концентраційною поведінкою C_{DL} . Сканування R_{ct} вздовж осі гостьового навантаження x загалом показує його немоноотонний характер, який зростає з пониженням температури і, напевно, пов'язаний з суттєвою перебудовою за даних умов енергетичної

топології станів дефектів поблизу рівня Фермі.

Вищепроаналізовані параметри C_{DL} і R_{ct} відповідають в основному за так званій кінетичний контроль катодного процесу. Водночас при інтеркаляційному струмоутворенні дуже важливу, а в багатьох випадках і вирішальну (лімітуючу) роль, відіграє дифузійний контроль, зумовлений опором дифузії впроваджуваного гостьового компонента в структурі енергогенеруючих часток. Як відомо з [13], реальний (хімічний) коефіцієнт дифузії визначається як:

$$D = \frac{F}{RT} x \frac{\partial E}{\partial x} D_0, \quad (9)$$

де D_0 – „фізичний” коефіцієнт дифузії, який не враховує термодинамічний фактор Вагнера, а E - значення електрорушійної сили, яке задається співвідношенням (1), а отже і електронною енергетичною структурою, у формуванні якої приймає участь система власних дефектів.

Отримані абсолютні значення величин D для структури $C < Li_x < Bi_2Se_3 >>$ не є нижчими від $5,4 \cdot 10^{-13}$ см²/с у всій температурно – концентраційній області, за виключенням області $4,5 < x \leq 17,5$ і температури -24 °C, в якій D є найнижчим, опускаючись до значень $2 \cdot 10^{-14}$ см²/с. Це корелює як з особливостями фазового стану (рис.4) так і, напевно, пов'язане в даному разі з суттєвою перебудовою за даних умов енергетичної топології станів дефектів поблизу рівня Фермі і як наслідок - сильного падіння $\frac{\partial E}{\partial x}$ в термодинамічному факторі Вагнера. Важливо відзначити існування концентраційно – температурних інтервалів (рис. 10), в яких D приймає високі значення, більші від $1 \cdot 10^{-11}$ см²/с, що перевищують більшість існуючих на ринку катодних матеріалів джерел струму з літєвим анодом [13].

З метою більш детального вивчення механізмів дифузії в $C < Li_x < Bi_2Se_3 >>$ були побудовані температурні залежності коефіцієнтів дифузії в координатах Арреніуса (рис. 11). Видно, що отримані залежності за своїм характером можна згрупувати у три групи у відповідності до фазового стану інтеркалату (при кімнатній температурі):

- однофазні стани ($0 \leq x \leq 4,73$), в яких механізм дифузії підпорядковується арреніусівському закону з енергіями активації 9,91 меВ та 1,13 меВ відповідно у температурному інтервалі ($6 \leq T \leq 36$ °C) та ($-4 \leq T \leq -24$ °C);

- двофазні стани ($7,09 \leq x \leq 17,5$), в яких про термічно активаційний арреніусівський механізм дифузії можна говорити лише в температурних інтервалах ($16 \leq T \leq 36$ °C) та ($-4 \leq T \leq -14$ °C). При температурах ($-4 < T < 16$ °C) коефіцієнт дифузії практично не міняється, а при пониженні температури від -14 до -24 °C його значення

зростає. В першому випадку це викликано тим, що отриманий матеріал, оскільки вугілля і селенід вісмуту мають шарувату структуру, має еквіпотенціальний рельєф, а енергія активації ймовірно близька по величині до енергії інтеркалянта. А в другому механізм зростання дифузії скоріше всього визначається температурною поведінкою термодинамічного фактора Вагнера [18]. Зазначимо, що для фазового переходу I роду формула (9) не застосовна;

- однофазні стани після фазового переходу ($20 \leq x \leq 25$), в яких поза околів точки впорядкування при кімнатній температурі характер температурної залежності D міняється радикально, що зумовлено, як високим значенням x , так і зростанням dE/dx у виразі (10) для термодинамічного фактора Вагнера [18]:

$$D_{ch} = -D \theta(F/RT)(dE/d\theta) \quad (10)$$

Для порівняння, в табл. 2 наведено дані [17] по теоретично можливій питомій ємності катодних матеріалів, використовуваних нині в літєвих джерелах струму.

Висновки

1. Запропонована технологія дозволяє отримати дублетноматричні структури $C < Bi_2Se_3 >$, в яких субгосподарем являється графіт.
2. Наявність вуглецевого субгосподаря призводить до
 - підвищення коефіцієнта дифузії на всьому температурному діапазоні експлуатації електрохімічних джерел енергії
 - зростання питомої ємності для Li^+ -інтеркаляційного струмоутворення до 750 мАгод/гр. в порівнянні з 600 мАгод/гр. для нано Bi_2Se_3
3. Встановлено, що у створеному матеріалі проявляється ефект ентропійної стабілізації інтеркалатних фаз, який забезпечує горизонтальність хронопотенціограм при відповідних (високих) значеннях x .
4. Запропонований метод синтезу дублетноматричної структури $C < Bi_2Se_3 >$ дозволяє легко інтегрувати його в промислове виробництво катодного матеріалу. Отримані результати засвідчують перспективність запропонованого підходу до створення джерел струму нового покоління, які володітимуть суттєво вищими питомими потужністю та ємністю.

- [1] А.М. Скундин, О.Н. Ефремов, О.В. Ярмоленко. Современное состояние и перспективы развития исследованый литиевых аккумуляторов // *Успехи химии*, 71(4), сс. 378-397 (2002).
- [2] L.S. Kanevskii and V.S. Dubasova. Degradation of Lithium-Ion Batteries and How to Fight It: A Review // *Russian Journal of Electrochemistry*, 41(1), pp. 1-16 (2005).

- [3] K. Brandt. A critical review of rechargeable lithium battery technology // *Proc. 12 - th International seminar on primary and secondary battery technology and application*. Deerfield Beach (USA). 15 p. (1995).
- [4] T. Gregory, R. Hoffman & R. Winterton. Nonaqueous electrochemistry of magnesium. Application to energy storage // *J. Electrochem. Soc.* **137**, pp. 775-780 (1990).
- [5] D. Aurbach, Z. Lu, A. Schechter, Y. Gofer, H. Gizbar, R. Turgeman, Y. Cohen, M. Moshkovich and E. Levi // *Nature*, **407**, p. 724 (2000).
- [6] M.D. Levi, H. Gizbar, E. Lancry, Y. Gofer, E. Levi, D. Aurbach // *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 569 pp. 211-223 (2004).
- [7] P. Novak, R. Tuhof & O. Haas. Magnesium insertion electrodes of rechargeable onaqueous batteries. A competitive alternative to lithium // *Electrochim. Acta*, **45**, pp. 351-367 (1999).
- [8] Zhan-Liang Tao, Li-Na Xu, Xing-Long Gou, Jun Chen and Hua-Tang Yuan // *Chem. Commun.*, pp. 2080-2081 (2004).
- [9] A.S. Nagelberg, W.L. Worrell. Alkali metal intercalated transition metal disulfides: a thermodynamic model // *J. Sol. State Chem.*, **38**(3), pp. 321-334 (1981).
- [10] K. Tanabe, W.F. Hoiderich Industrial application of solid acid – base catalust // *Appl. Catal.* 181, pp. 399-434 (1999).
- [11] А. С. Давидов. *Квантовая механика*. Наука, М. (1974).
- [12] W.R. McKinnon, R.R. Haering Physical mechanisms of intercalation // *Modern Aspects of Electrochemistry*. New York. (15), pp. 235-261 (1983).
- [13] A.G. Thompson. Electrochemical studies of lithium intercalation in titanium and tantalum dichalcogenides // *Phys. B + C*. **99B**(1- 4), pp. 100-105 (1980).
- [14] Л.А. Резникова, Д.П. Александрова, Б.Н. Кабанов. Исследование методом импеданса процессов, проходящих на цинковом электроде при его стационарном потенциале в щелочных растворах // *Электрохимия*, **16**(5), сс. 576 (1980).
- [15] А.Ю. Рычагов, Н.А. Уриссон, Ю.М. Вольфович. Электрохимические характеристики и свойства поверхности активированных углеродных электродов двойнослойного конденсатора // *Электрохимия*, **37** (11), сс. 1348-1356 (2001).
- [16] *Электрохимический импеданс* / З.Б. Стойнов, Б.М.Графов, Б.С. Саввова-Стойнова, В.В. Елкин. Наука, М. – 336 с. (1991).
- [17] *Modern battery technology* / Ed. Tuck C. D. S. - New - York : Ellis Horwook, 579 p. (1991).
- [18] Н.В. Коровин. Интеркаляция в катодные материалы. Коэффициент диффузии лития // *Электрохимия*, **35** (6), сс. 738-746 (1999).

S.A.Voitovych¹, I.I. Grygorchak¹, M.V. Matviiv²**The Influence of Matrix C- Isolation of Nano Bi₂Se₃ on Thermodynamic and Kinetic Parameters of Li⁺ – Intercalation Process**¹Lviv Polytechnic National University, 12 Bandera Str., 79013 Lviv, Ukraine,²Lviv Ivan Franko National University, 1 Universytetska Str., 79000, Ukraine

The double matrix hierarchic structure mesoporous carbon – nano Bi₂Se₃ was syntesised. This material was intercalated by Lithium ions. The characters of Gibbs energy change of the intercalation reaction and differential capacity with the guest load degree change were determined. The equivalent electric circuit of intercalation processes of synthesized material was proposed. The temperature dependence of lithium diffusion in this double matrix structure was characterized.

Key words: Bismuth Selenide, intercalation nanostructures, impedance spectroscopy, hierarchic structures

УДК 621.383:537.221

ISSN 1729-4428

К.Ю. Крикун, Г.С. Хрипунов, Г.І. Копач

Прозорі плівкові електроди для гнучких фотоелектричних перетворювачівНаціональний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»
21, вул. Фрунзе, Харків 61002, Україна E-mail: orcsin@gmail.com

В роботі представлено результати досліджень кристалічної структури, електричних та оптичних властивостей плівок оксидів індію та олова сформованих на поліамідних плівках фірми UPILEX, які були отримані методом неактивного магнетронного розпилення при різних температурах осадження. Оптичні та електричні властивості шарів ІТО, що осаджені при температурі 300 °С ($R_{\square} = 8 \Omega/\square$, $T_{400-800} = 0,61$), дозволяють використовувати їх в якості прозорих електродів ефективних гнучких фотоелектричних перетворювачів.

Ключові слова: ІТО, широкозонний вироджений напівпровідник, поліамід, магнетрон, коефіцієнта прозорості, поверхневий електроопір, е.р.с. Холла.

Стаття постуила до редакції 07.03.2009; прийнята до друку 15.09.2009.

Вступ

Прозорі електропровідні шари оксидів індію та олова (ІТО) широко використовуються в якості прозорих електродів, які одночасно спроможні виконувати функцію широкозонних «вікон» у конструкції високоефективних плівкових фотоелектричних перетворювачів (ФЕП) [1]. Широкозонні «вікна» в означених приладових структурах зменшують поверхневу рекомбінація нерівноважних носіїв заряду за рахунок віддалення області їх генерування від освітлювальної поверхні [2]. Плівкові електроди ІТО також широко використовуються для виготовлення рідкокристалічних дисплеїв, фотодетекторів та інших пристроїв, в конструкції яких необхідно поєднати високий середній коефіцієнт прозорості електроду, у спектральному діапазоні (400-800) нм ($T_{400-800} > 0,8$), з його малим поверхневим електроопором ($R_{\square} < 10 \text{ Ом}/\square$) [3]. Для інтегрального характеризування оптичних та електричних властивостей прозорих електродів широко використовують критерій якості $\Phi = T_{400-800}^{10} / R_{\square}$ [3].

Останнім часом активно розробляються гнучкі ФЕП, в яких в якості підкладок використовуються поліамідні плівки [4]. Таке конструктивно-технологічне рішення дозволяє монтувати гнучкі ФЕП на поверхнях лобих форм та досягати величини електричної потужності на одиницю ваги у декілька разів вище, ніж у традиційних ФЕП. Одним з етапів розробки ефективних гнучких ФЕП є створення економічної промислової технології виготовлення

прозорих електродів ІТО. В якості такої технології перспективно використовувати широко впровадженій у виробництво метод неактивного магнетронного розпилення на постійному струмі.

Тому метою цієї роботи є дослідження кристалічної структури, електричних та оптичних властивостей плівок оксидів індію та олова, сформованих методом неактивного магнетронного розпилення при різних температурах осадження на поліамідних плівках, які можуть бути засновані для створення прозорих електродів гнучких ФЕП та інших фоточутливих приладових структур.

I. Експериментальна частина

У роботі шари ІТО осаджувалися методом неактивного магнетронного розпилення при постійному струмі на поліамідні плівки фірми Upilex, товщина котрих складала 12,5 мкм. При цьому використовувалася мішень, яка містить 90 вес. % In₂O₃ та 10 вес. % SnO₂. Питома потужність магнетрону складала 0,14 Вт/см², що забезпечувало необхідну технологічну швидкість зростання плівки – 5 нм/хв при заданій довжині розрядного проміжку 70 мм. Початковий залишковий тиск у вакуумній камері складав 3·10⁻⁷ Па, робочий тиск в процесі розпилення мішені – 1,5·10⁻⁴ Па. Температура осадження (T_s) плівок варіювалась від 20 °С до 500 °С. Дослідження кристалічної структури отриманих плівок проводилися за допомогою рентгенівського дифрактометру ДРОН-5М в

Таблиця 1

кобальтовому (Co) випромінюванні з фокусуванням по методу Бреґга-Брентано (θ - 2θ) [5]. Для розрахунку міжплосинної відстані, інтегральної інтенсивності піків, півширини, інтегральної півширини, використовувалась програма «New_Profile v3.4.400» [6]. Текстураність зразків визначалась методом полюсної щільності (метод Харріса) [7]:

$$C_i = \frac{I_i / I_{0i}}{(1/N) \cdot \sum_{i=1}^N I_i / I_{0i}}, \quad (1)$$

де I_i – інтенсивність виявленого i -піку; I_{0i} – інтенсивність i -піку, відповідно до таблиці ASTM; N – число дифракційних максимумів, виявлених при аналізі (відбиття, що відповідають кратним індексам, не враховуються); C_i – полюсна щільність, яка характеризує долю кристалітів, для яких нормаль до площини (hkl) співпадає за нормаллю до поверхні зразка.

Для зіставлення зразків за ступенем текстураності розраховувався параметр G [7]:

$$G = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (C_i - 1)^2}{N}} \quad (2)$$

Для прецизійного визначення періоду кристалічної ґратки (a) плівок ІТО використовувався спосіб екстраполяції по Нельсону-Рілу [7]:

$$f(x) = \cos^2 \theta \cdot \left(\frac{1}{\sin \theta} + \frac{1}{\theta} \right), \quad (3)$$

де $f(x)$ – екстраполяційна функція; θ – кут відбиття.

При проведенні досліджень оптичних властивостей шарів ІТО у спектральному діапазоні (400-800) нм використовувався спектрофотометр СФ-46. Електричні властивості вимірювались чотирьохзондовим методом та методом е.р.с. Холла [8].

II. Експериментальні результати та їх обговорення

Аналіз рентгенодифрактограм плівок ІТО, отриманих методом магнетронного розпилення при різних температурах осадження (рис.1) показав, що усі шари мають кристалічну структуру стабільної кубічної модифікації. Про останнє однозначно засвідчує наявність відбиттів від плоскостей (221), (222), (400), (411), (332), (431), (440), (611), (622). Експериментально було встановлено, що при кімнатній температурі осадження у виготовлених плівках ІТО спостерігається переважна орієнтація у напрямку $\langle 110 \rangle$. Про це свідчить величина текстурного коефіцієнта $C_{440} = 1,4$, зі ступенем переважної орієнтації зразка $G = 0,43$ (табл. 1). В інтервалі температур осадження від 100 °C до 400 °C отримані плівки ІТО мають переважну орієнтацію у напрямку $\langle 100 \rangle$. Згідно літературним даним [9] переважне зростання плівок ІТО в напрямку $\langle 100 \rangle$ відбувається при дефіциті кисню, а в напрямку $\langle 111 \rangle$

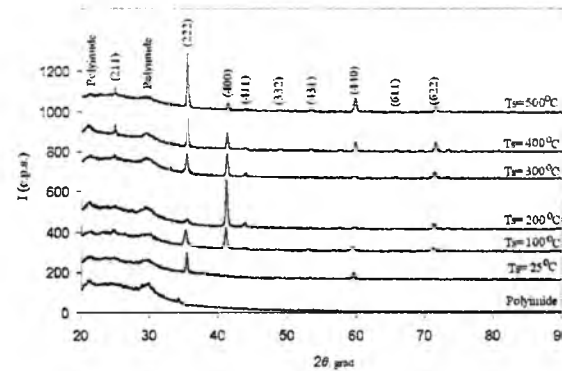


Рис.1. Рентгенодифрактограми плівок ІТО на полііміді у кобальтовому випромінюванні, отриманих методом магнетронного розпилення при різних температурах осадження.

- при його надлишку, що зумовлено співвідношенням між атомами кисню та індію у відповідних цим напрямкам кристалографічних площинах. Зростання температури осадження більш 500 °C призводить до переважної орієнтації у напрямку $\langle 111 \rangle$. Про це свідчить величина текстурного коефіцієнта $C_{222} = 1,5$, зі ступенем переважної орієнтації зразка $G = 0,34$.

Аналіз міжплосинних відстаней плоскостей (d_{222} , d_{400}) та півширин дифракційних максимумів ($W_{1/2}(222)$, $W_{1/2}(400)$) (табл. 2) свідчить, що ці параметри зі зростанням температури осадження поводять себе немонотонно. При зростанні температури осадження до 100 °C d_{222} та d_{400} збільшуються та мають максимальне відхилення від значення міжплосинних відстаней з таблиці ASTM ($d_{222} = 2,921$ Å та $d_{400} = 2,529$ Å) [10] для фази In_2O_3 кубічної модифікації - 2,955 Å та 2,553 Å відповідно. При температурі осадження 100 °C період кристалічної ґратки отриманих плівок ІТО (10,22 Å) має максимальне відхилення від значення міжплосинних відстаней з таблиці ASTM (10,12 Å) для фази In_2O_3 кубічної модифікації [10]. Подальше збільшення температури осадження призводить до зменшення d_{222} та d_{400} до 2,936 Å та 2,540 Å. В відповідності до максимальних відхилень міжплосинних відстаней від даних ASTM максимальні півширини дифракційних максимумів $W_{1/2}(222)$ та $W_{1/2}(400)$ також спостерігаються при температурі осадження 100 °C. Таким чином при цій температурі осадження спостерігається максимальні мікро- та макронапруги. При подальшій підвищенні температури осадження півширини дифракційних максимумів $W_{1/2}(222)$ та $W_{1/2}(400)$ зменшуються, але при 500 °C знову зростають, що вірогідно зумовлено зміною пружної деформації полііміду на пластичну.

Поряд з визначенням особливостей кристалічної структури були проведені дослідження електричних та оптичних властивостей осаджених плівок ІТО (табл. 3). Встановлено, що зі зростанням температури осадження від 20 °C до 300 °C питомий електроопір шарів зменшується від $\rho = 3,8 \cdot 10^{-3}$ Ом·см до $\rho = 1,7 \cdot 10^{-4}$ Ом·см. Дослідження е.р.с. Холла свідчить про те, що спостережене зменшення питомого

Кількісний аналіз ступені переважної орієнтації плівок ІТО на полііміді

$T_{ss}, ^\circ C$	C _i											G	
	(211)	(222)	(400)	(411)	(332)	(431)	(521)	(440)	(611)	(622)	(800)		(662)
20	-	1,3	0,2	-	1,2	0,8	-	1,4	-	-	-	-	0,43
100	1,0	0,6	3,2	0,9	-	0,5	-	0,5	0,7	0,5	-	-	0,83
200	0,4	0,1	4,3	1,2	-	-	0,9	0,1	0,5	0,6	0,9	-	1,21
300	1,0	0,6	2,7	1,4	-	0,3	-	0,3	0,8	1,0	-	-	0,72
400	1,7	0,8	1,5	1,2	0,4	0,9	1,1	0,8	0,6	1,1	-	0,6	0,36
500	1,1	1,5	0,6	-	1,1	1,2	-	1,2	-	0,5	-	0,7	0,34

Таблиця 2

Кристалічна структура плівок ІТО на полііміді

$T_{ss}, ^\circ C$	a, Å	$d_{222}, \text{Å}$	$W_{1/2}(222), \text{град}$	$d_{400}, \text{Å}$	$W_{1/2}(400), \text{град}$
20	10,19	2,943	0,23	2,546	0,24
100	10,22	2,955	0,42	2,553	0,31
200	10,18	2,939	0,42	2,547	0,27
300	10,17	2,943	0,32	2,543	0,28
400	10,16	2,933	0,21	2,542	0,23
500	10,17	2,936	0,24	2,540	0,30

Таблиця 3

Електричні властивості плівок ІТО на полііміді

$T_s, ^\circ C$	t, нм	$T_{400-800}$ ІТО/Poly	$R_{\square}, \text{Ом}/\square$	$\rho, \text{Ом}\cdot\text{см}$	$n, \text{см}^{-3}$	$\mu, \text{см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$	$\Phi, \text{Ом}^{-1}$
20	219	0,60	172	$3,8 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{20}$	13	$3,7 \cdot 10^{-5}$
100	205	0,60	76	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$2,4 \cdot 10^{20}$	17	$8,2 \cdot 10^{-5}$
200	198	0,61	32	$6,3 \cdot 10^{-4}$	$5,7 \cdot 10^{20}$	18	$2,3 \cdot 10^{-4}$
300	201	0,61	8	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$8,3 \cdot 10^{20}$	44	$8,0 \cdot 10^{-4}$
400	260	0,56	11	$2,7 \cdot 10^{-4}$	$9,8 \cdot 10^{20}$	23	$2,7 \cdot 10^{-4}$
500	228	0,53	14	$3,2 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{21}$	17	$1,2 \cdot 10^{-4}$

електроопору зумовлено зростанням у шість разів концентрації основних носіїв заряду та практично у 3,5 разів зростанням рухливості основних носіїв заряду. Подальше зростання температури осадження до 500 °C призводить до збільшення питомого електроопору до $\rho = 3,2 \cdot 10^{-3}$ Ом·см, що в першу чергу зумовлено відповідним зменшенням концентрації основних носіїв заряду. В відмінності від плівок ІТО, сформованих на скляних підкладках, окреме коректне визначення оптичних властивостей плівок ІТО, сформованих на гнучких підкладках, не можливо в наслідок наявності інтерференції як на шарах ІТО, так й на поліімідній плівці (рис. 2).

Дослідження оптичних властивостей гетеросистем ІТО – поліімідна плівка (ІТО/Poly) (табл. 2) свідчить про те, що у інтервалі температур осадження від 20 °C до 300 °C середній коефіцієнт прозорості у спектральному діапазоні (400-800) нм не змінюється та має значення $T_{400-800} = 0,61$ (рис. 2). Подальше зростання температури осадження до 500 °C призводить до зменшення прозорості гетеросистем ІТО/Poly до $T_{400-800} = 0,53$. Розрахунок критерію якості свідчить, що максимальне значення цього параметру $\Phi = 8,0 \cdot 10^{-4}$ Ом⁻¹ досягається при температурі осадження 300 °C.

З метою виявлення переважного механізму

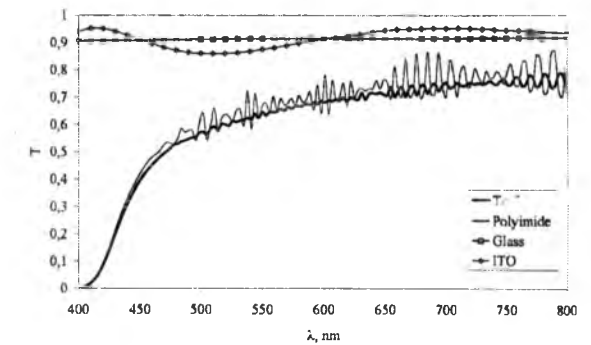


Рис. 2. Спектральні залежності коефіцієнта прозорості шарів ІТО, сформованих на скляних та гнучких підкладках.

електропровідності плівок ІТО, який може визначатися або наявністю атомів Sn в електрично активному стані або наявністю електрично активних дефектів - вакансій кисню, було здійснене відпал шарів на повітрі. Дослідження електроопору показало, що в плівках ІТО, отриманих при температурі осадження 300 °C та відпалених при температурі 400 °C на протязі 60 хвилин, електроопір збільшився на порядок (до 80 Ом/□). Збільшення електроопору плівки ІТО свідчить про

те, що вакансії кисню, які являють собою дрібні донори, дають суттєвий вклад у генерацію основних носіїв заряду. При відпалі плівок ІТО на повітрі відбувається суттєве зменшення концентрації вакансій кисню, що й приводить до експериментально спостереженого збільшення електроопору.

Висновки

Проведені дослідження кристалічної структури, оптичних та електричних властивостей плівок ІТО в залежності від температури осадження дозволили установити, що максимальний критерій якості - $8,0 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1}$ мають шари отримані при температурі осадження $300 \text{ }^\circ\text{C}$, яка обумовлює ступень переважної орієнтації $G = 0,72$ у напрямку $\langle 100 \rangle$. Оптимізація оптичних та електричних властивостей

шарів забезпечується досягненням максимальної рухливості плівок $\mu = 44 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ при максимальному середньому коефіцієнту пропускання гетеросистеми ІТО/ PoIy у видимому діапазоні $T_{400-800} = 0,61$. В таких плівках досягається необхідне для створення ефективних приладових структур значення поверхового електроопору - менш $10 \text{ Ом}/\square$, при цьому концентрація основних носіїв заряду складає $8,3 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$.

Встановлено, що у плівках ІТО, отриманих неактивним магнетронним методом на постійному струмі на поліімідні, вакансії кисню, які являють собою дрібні донори, дають суттєвий вклад у генерацію основних носіїв заряду.

Робота підтримана грантом УНТЦ проект № 4301.

- [1] D. Bonnet. The CdTe thin film solar cell – an overview // *International Journal of Solar Energy*, **12**, pp. 245-276 (1992).
- [2] W.H. Bloss, F. Phisterer, V. Schultert, N. Walter // *Progress in Photovoltaics: Reaseach and Application*, **3**(3) (1995).
- [3] Ч. Чопра, С. Дас. *Тонкопленочные солнечные элементы*. Мир, М. 435 с. (1986).
- [4] A.N. Tiwari, A. Romeo, D. Baetzner and H. Zogg. *Progress in Photovoltaics: Reaseach and Application*, **9**, p. 211 (2003).
- [5] О.Г. Алавердова, О.В. Аринкин, О.Ф. Богданова и др.; За ред. Л.С. Палатника. *Структура и физические свойства твердого тела: Лабораторный практикум*. Высш. шк., К. 311 с. (1992).
- [6] <http://remaxsoft.ru/load/3-1-0-19>
- [7] Я.С. Уманський, Ю.А. Сканов, А.Н. Иванов и др. *Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия*. Металлургия, М. (1983).
- [8] Л.П. Павлов *Методы измерения параметров полупроводниковых материалов*. Высш. шк. М. с. 239 (1987).
- [9] C. Guillén, and J. Herrero. Comparison study of ITO thin films deposited by sputtering at room temperature onto polymer and glass substrates // *Thin Solid Film*, **480-481**, pp 129-132 (2005).
- [10] JCPDS card N 06-0416.

K. Y. Krikun, G.S. Khripunov, G.I. Kopach

Transparent Film Electrodes for Flexible Solar Sells

National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute"
21, Frunze Str., Kharkiv 61002, Ukrain E-mail: orcsm@gmail.com

The result of investigations of crystalline structure, electrical and optical properties of indium and tin oxides (ITO) films deposited on the UPILEX's polyimide films by non-reactive magnetron sputtering method at different temperature of deposition have been presented. Reached electrical and optical properties of ITO films obtained by DC magnetron sputtering at $300 \text{ }^\circ\text{C}$ ($R_{\square} = 8 \text{ }\Omega/\square$, $T_{400-800} = 0.61$) are acceptable for fabrication of highly effective flexible solar cells.

Key words: ITO, wide-ban-gap semiconductor, polyimide, magnetron, transmission coefficient, sheet resistance, Hall electromotive force.

УДК 621.794'4: 546.48'24

ISSN 1729-4428

С.П. Новосядлий, В.М. Вівчарук, В.П. Перегінський

Конструкторсько-технологічні особливості формування транзисторних структур ВІС для аналогово-цифрової схемотехніки

Кафедра радіофізики і електроніки Прикарпатського національного університету ім. Василя Стефаника
вул. Шевченка, 57, 76025 Івано-Франківськ, Україна e-mail: nsp@ru.if.ua, vivov@bigmir.net

Збільшення степені інтеграції ВІС супроводжується подальшим зменшенням розмірів їх топологічних елементів в субмікронний діапазон ($< 1 \mu\text{м}$). Крім того, ускладнюються функціональні властивості структур ВІС, які не тільки допускають аналогову і цифрову обробку сигналів, але і забезпечують високу вихідну потужність. Тому сучасна топологічна структура ВІС, наприклад мікроконтролера, включає в себе аналогову, цифрову та силову частини схеми. Це відповідно вимагає знання конструкторсько-технологічних особливостей (КТО) формування потужних транзисторних структур для субмікронної технології ВІС. В даній статті подаються КТО потужних польових транзисторів, зокрема Д-МОН, І-МОН, SIP-МОН, СІТ-МОН, транзисторів з резонансним тунелюванням, НВЧ-транзисторів.

Ключові слова: транзистор, етапи формування, схемотехніка.

Стаття поступила до редакції 09.09.08; прийнята до друку 15.09.08.

Вступ

Із збільшенням степені інтеграції ВІС особливо актуальними стають мікропроцесорні та мікроконтролерні схеми, електричні схеми яких є в основному комбінованими, тобто містять аналогову, цифрову та силову частини. Це вимагає подальшого удосконалення технології формування польових транзисторів з ізольованим затвором (МОН-транзистори) [1]. Зручною вихідною позицією для аналізу таких транзисторів може бути енергетична зонна діаграма трьохкомпонентної структури метал-діелектрик-напівпровідник (МОН-структура). Найбільш важливу роль серед них відіграє метал-окисел-кремнієвий польовий транзистор (МОН-транзистор - MOSFET), який ще інколи називають польовим транзистором із ізольованим затвором (IGFET).

При створенні високостабільних польових транзисторів металевий затвор замінюють сильнолегованим полікристалічним кремнієм. Такий матеріал досить легко і технологічно осаджується на поверхню затворного оксиду методом хімічного осадження із газової фази в реакторі пониженого тиску. Так як кремнієвий затвор має високу стійкість до високих температур, то дифузії домішок в підкладку можна провести уже після формування затворної системи.

Важливим параметром МОН-структури є напруга

плоских зон $U_{\text{FB}}[3]$, що залежить як від домішкової концентрації в Si, так і від конкретного типу металу затвора. Слід відзначити, що в режимі плоских зон МОН-структура не знаходиться в тепловій рівновазі, тому положення рівнів Фермі в металі і в напівпровіднику не співпадають (рис.1). Напруга, яку необхідно подати на ідеалізовану МОН-структуру для того, щоб привести її в режим плоских зон, рівна різниці робіт виходу Me-Si, тобто:

$$U_{\text{FB}}^0 = \phi_{\text{M}} - \phi_{\text{S}} = \phi_{\text{MS}} \quad (1)$$

де $q\phi_{\text{M}} = 4,1 \text{ eV}$, $q\phi_{\text{S}} = 4,9 \text{ eV}$, тобто $\phi_{\text{S}} > \phi_{\text{M}}$ і $U_{\text{FB}} < 0$. У випадку наявного позитивного заряду в підзатворному оксиді і на межі Si-SiO₂, величина напруги плоских зон визначається співвідношенням:

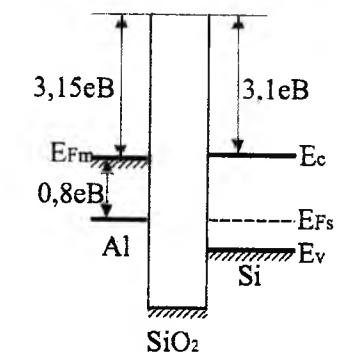


Рис. 1. Зонна діаграма МОН-структури з Al-затвором в режимі плоских зон.

$$U_{FB} = \phi_{MS} - Q_t / C_{ox} - (1/C_{ox}) \int_0^{x_{ox}} (x/x_{ox}) \rho(x) dx, \quad (2)$$

де Q_t – густина нерухомого позитивного заряду в оксиді, $\rho(x)$ – розподіл заряду в підзатворному оксиді. Тоді питома ємність МОН-структури, яка відповідає режиму плоских зон вже буде визначатись співвідношенням:

$$C_{FB} = [x_{ox} / \epsilon_{ox} + (KT/q^2 \epsilon_s N_a)^{1/2}]^{-1} = [(1/C_{ox} + L_D / \epsilon_s)^{-1}] \quad (3)$$

де L_D – довжина Дебая, для легованого напівпровідника, яка визначається виразом $L_D = (\epsilon_s KT/q^2 N_a)^{1/2}$ і описує ефект екранування електричного поля за рахунок перерозподілу рухомих носіїв і визначається сумарною концентрацією вільних носіїв (дірок і електронів).

$L_D = [\epsilon_s KT/q^2 (n+p)]^{1/2}$, а для напівпровідника n -типу $L_D = [\epsilon_s KT/q^2 N_d]^{1/2}$, для напівпровідника p -типу $L_D = [\epsilon_s KT/q^2 N_a]^{1/2}$, для власного (нелегованого) напівпровідника $L_D = [\epsilon_s KT/2q^2 n_i]^{1/2}$, для кімнатної температури $L_{Di} = 24$ мкм.

Коли напруга на затворі стає більшою напруги плоских зон, то дірки для напівпровідника p -типу відходять від поверхні напівпровідника і МОН-структура входить в режим збіднення. Навпаки, коли напруга на затворі стає меншою напруги плоских зон, то дірки збагачують поверхню напівпровідника p -типу. Для режиму збіднення поверхні, ємність МОН-структури представляє собою послідовне з'єднання ємності підзатворного оксиду та приповерхневої збідненої області C_s :

$$C = (1/C_{ox} + 1/C_s)^{-1} = (1/C_{ox} + x_d / \epsilon_s)^{-1}, \quad (4)$$

де x_d – ширина приповерхневої збідненої області, що визначається напругою на затворі та степінню легування напівпровідника.

Виходячи із цієї залежності, можна вольт-фарадну характеристику МОН-структури подати у вигляді залежності (рис. 2).

Режим плоских зон $U_{FB} = U_G - U_B$ відповідає стану нейтральності зарядів в Si. Тому можна говорити, що напруга $(U_G - U_B) - U_{FB}$ – це напруга, яка заряджає МОН-конденсатор. В цьому випадку напруга плоских зон для МОН-структури аналогічна вмонтованому потенціалу ϕ_i для p - n -переходу ($\phi_i = E_i / q$). Напруга заряду МОН-конденсатора $(U_G - U_B) - U_{FB}$ буде представляти собою суму спаду напруги на підзатворному оксиді U_{ox} та спаду потенціалу $\phi_s - \phi_p$ в Si і тому можна записати:

$$U_G - U_B - U_{FB} = U_{ox} + \phi_s - \phi_p \quad (5)$$

Якщо в ізолюючому оксиді немає зарядів, то електричне поле в ньому є постійним і визначається через товщину підзатворного діелектрика:

$$\epsilon_{ox} = U_{ox} / x_{ox} = [(U_G - U_B) - U_{FB} - (\phi_s - \phi_p)] / x_{ox} \quad (6)$$

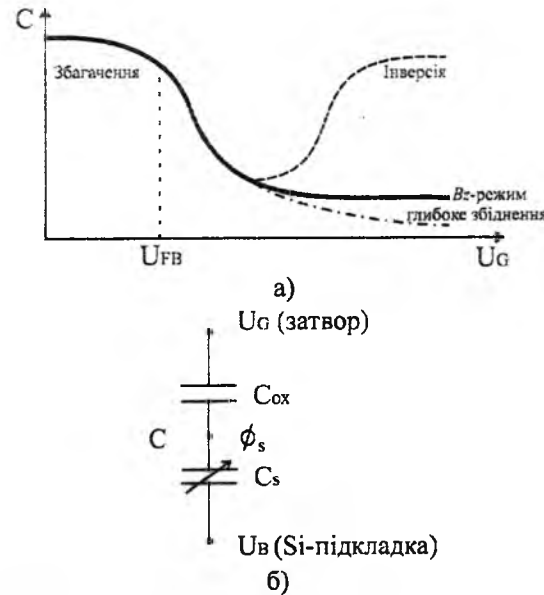


Рис. 2. CV-характеристика МОН-структури: а) на p -Si, б) еквівалентна схема ємності.

Якщо прийняти, що в Si у самої його межі з оксидом (де ще не діє заряд в Si) нормальна складова вектора електричного зміщення D буде постійна, тоді електричне поле ξ_{so} буде рівне:

$$\xi_{so} = \epsilon_{ox} \xi_{ox} / \epsilon_s \quad (7)$$

Тоді, підставивши формулу (7) у вираз (6) і використавши той факт, що питома ємність підзатворного оксиду $C_{ox} = \epsilon_{ox} / x_{ox}$, отримаємо:

$$\epsilon_s \xi_{so} = C_{ox} [(U_G - U_B - U_{FB}) - (\phi_s - \phi_p)] \quad (8)$$

Закон Гаусса визначає, що заряд, що міститься в певному заданому об'ємі, рівний добутку діелектричної сталості на величину електричного поля, що виходить із даного об'єму. Застосовуючи закон Гаусса до об'єму, що починається у межі Si-SiO₂ і закінчується в Si-підкладці, де вже поле не існує, можемо записати, що:

$$-\epsilon_s \xi_{so} = Q_s = Q_n + Q_d \quad (9)$$

де повний заряд Q_s , що індукований в напівпровіднику (Si), складається із заряду рухомих електронів Q_n і заряду збідненої області (тут всі заряди питомі). Тоді об'єднуючи вирази (9) і (8), отримаємо вираз для рухомого заряду електронів Q_n :

$$Q_n = -C_{ox} [(U_G - U_B - U_{FB}) - (\phi_s - \phi_p)] - Q_d \quad (10)$$

Для того, щоб зв'язати рухомий заряд Q_n з прикладеними напругами до МОН-структури, підставимо значення ϕ_s і Q_d у вираз (10), отримаємо

$$\phi_s = -\phi_p + (U_c - U_B)$$

$$Q_d = -[2\epsilon_s q N_a (2|\phi_p| + U_c - U_B)]^{1/2} \quad (11)$$

наступний вираз для рухомого заряду електронів Q_n :

$$Q_n = -C_{ox} (U_G - U_{FB} - U_c - 2|\phi_p|) + [2\epsilon_s q N_a (2|\phi_p| + U_c - U_B)]^{1/2} \quad (12)$$

Для нульового зміщення канал-Si-підкладки p -МОН-структури, отримаємо ($U_c - U_B = 0$):

$$Q_n = -C_{ox} (U_G - U_{FB} - U_B - 2|\phi_p|) + [4\epsilon_s q N_a |\phi_p|]^{1/2} \quad (13)$$

Із цих виразів можна безпосередньо визначити затворну напругу, яку необхідно прикласти для індукування провідного каналу біля поверхні p -Si. Така напруга називається пороговою напругою U_T і вона визначається із умови, коли $Q_n = 0$. Тому із виразу (12) при умові $Q_n = 0$, отримаємо:

$$U_T = U_{FB} + U_c + 2|\phi_p| + (1/C_{ox}) \times [2\epsilon_s q N_a (2|\phi_p| + U_c - U_B)]^{1/2} \quad (14)$$

Саме порогова напруга є важливим електрофізичним параметром, що визначає енергетичну (потужнісну) характеристику великої інтегральної схеми.

Для кожного члена рівняння (14) дається свій фізичний механізм. У вираз для U_T входить напруга плоских зон U_{FB} , яка для МОН-структури для Si має від'ємне значення і забезпечує зарядну нейтральність. Крім цього, збільшення напруги

каналу (стоку) U_c збільшує затворну напругу, яка необхідна для того, щоб індукувати біля поверхні заданий заряд. Третя складова напруги $2|\phi_p|$ необхідна для згину енергетичних зон в Si в стан інверсії. Останній член враховує рівномірний розподіл об'ємного заряду в збідненій області, яка утворюється при інверсії напівпровідника (p -Si), і обернено пропорційна ємності оксиду C_{ox} . Дана складова напруги зростає з ростом $(U_c - U_B)$, що виражає перерозподіл заряду в напівпровіднику Q_s із інверсного шару (Q_n) в збіднений шар (частину заряду Q_d).

Заряд інверсного шару Q_n легко визначити через порогову напругу U_T :

$$Q_n = -C_{ox} (U_G - U_T) \quad (15)$$

Зменшення порогової напруги МОН-структури веде до зменшення напруги живлення великих інтегральних схем, тобто до зменшення потужності. Для конструкторсько-технологічного розрахунку електрофізичних параметрів МОН-структур p - і n -типу використовують наступні співвідношення, які подані в табл. 1.

Електрофізичні параметри МОН-структур.

Таблиця 1

№, п/п	Підкладка p -типу (n-МОН-структура)	Підкладка n -типу (p-МОН-структура)
1	Напруга плоских зон	
2	Потенціал в Si-підкладці	
	$\phi_p = -\frac{nT}{q} \ln\left(\frac{N_a}{n_i}\right)$	$\phi_n = \frac{nT}{q} \ln\left(\frac{N_d}{n_i}\right)$
3	Поверхневий потенціал при сильній інверсії	
	А) Теплова рівновага $\phi_s = \phi_p $	$\phi_s = - \phi_n $
	$\phi_s - \phi_p = 2 \phi_p $	$\phi_s - \phi_n = -2 \phi_n $
	Б) при зміщенні $U_c - U_B = U_{CB}$	
	$\phi_s = \phi_p + U_{CB}$	$\phi_s = - \phi_n - U_{CB} $
4	Максимальна ширина збідненої зони X_{dmax}	
	А) Теплова рівновага	
	$(4\epsilon_s \phi_p / q N_a)^{1/2}$	$(4\epsilon_s \phi_n / q N_d)^{1/2}$
	Б) при зміщенні $U_c - U_B = U_{CB}$	
	$[2\epsilon_s (2 \phi_p + U_{CB}) / q N_a]^{1/2}$	$[2\epsilon_s (2 \phi_n + U_{CB}) / q N_d]^{1/2}$
5	Різниця робіт виходу ϕ_{MS}	
	$\phi_M - (X + E_q / 2q + \phi_p)$	$\phi_M - (X + E_q / 2q - \phi_n)$
6	Порогова напруга при довільному опірному потенціалі U_T	
	$U_T = U_{FB} + U_c + 2 \phi_p + (1/C_{ox}) [2\epsilon_s q N_a (2 \phi_p + U_c - U_B)]^{1/2}$	$U_T = U_{FB} + U_c - 2 \phi_n - (1/C_{ox}) [2\epsilon_s q N_d (2 \phi_n + U_B - U_c)]^{1/2}$

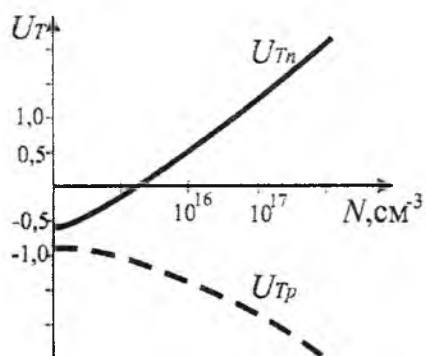


Рис. 3. Залежність порогової напруги МОН-структури від степені легування Si-підкладки.

Для успішного проектування МОН-структур ВІС найважливіше питання контролю порогових напруг — це забезпечення можливості виготовляти як збагачені, так і збіднені МОН-транзистори в залежності від вимог схеми (цифрова чи аналогова, потужна чи малопотужна). В більшості практичних застосувань необхідними є збагачені МОН-транзистори. Це означає, що для р-канальних МОН-транзисторів U_T повинно бути від'ємним, а для п-канальних — додатним. Виконати дані вимоги для р-канальних приладів досить просто, тоді як для п-канальних виникають деякі труднощі. Для $U_C = U_B = 0$ рівняння для порогових напруг можна записати у вигляді:

$$U_{Tn} = U_{FB} + 2|\phi_p| + |Q_d|/C_{ox} \quad (16)$$

$$U_{Tp} = U_{FB} - 2|\phi_n| - |Q_d|/C_{ox} \quad (17)$$

Їх концентраційна залежність від домішки в Si-підкладці виглядає так як показано на рис. 3.

Таким чином, для зниження напруги живлення, а значить і потужності споживання, необхідно знижувати порогову напругу U_T .

Одним із технологічних принципів, направлених на зниження порогових напруг, є заміна металевого алюмінієвого затвору на полікремнієвий, а ще краще на поліцидний (силіцидний) затвор [2,4]. В цьому випадку зниження порогових напруг проходить за рахунок різниці робіт виходу ϕ_{MS} . Використання полікремнієвого затвору дозволяє знизити порогову напругу до рівня $U_T = \pm 1,0 \pm 0,2V$, а силіцидний затвор до рівня $U_T = \pm 0,5 \pm 0,1V$. А це веде до пониження напруги живлення до рівня 3 В і 1,5 В відповідно.

Крім цього, порогову напругу можна змінювати і ступенем легування полікремнієвого затвору домішками р⁺- чи п⁺-типів. В цьому випадку концентраційна залежність порогової напруги п-МОН і р-МОН структур приймає вигляд, поданий на рис. 4.

Ще знизити порогову напругу МОН-структур можна, замінивши полікремнієвий затвор на поліцидний (силіцидний) затвор, коли $U_T = \pm 0,5 \pm 0,05V$. Звичайно, це веде і до зниження напруги живлення ВІС до 1,5 В. Проте сучасна структура ВІС включає в себе одночасно

формування аналогової, цифрової та силових частин структури. Якщо аналогові та цифрові пристрої на сьогоднішній день вивчені на досить високому рівні, то силові пристрої у структурах ВІС висвітлені недостатньо. Цей пробіл в деякій мірі усуває дана стаття. Тому розглянемо конструкторсько-технологічні особливості формування потужних та малопотужних МОН-транзисторів.

I. Двомірні та тримірні потужні МОН-транзистори.

Конструкції потужних транзисторів можна умовно

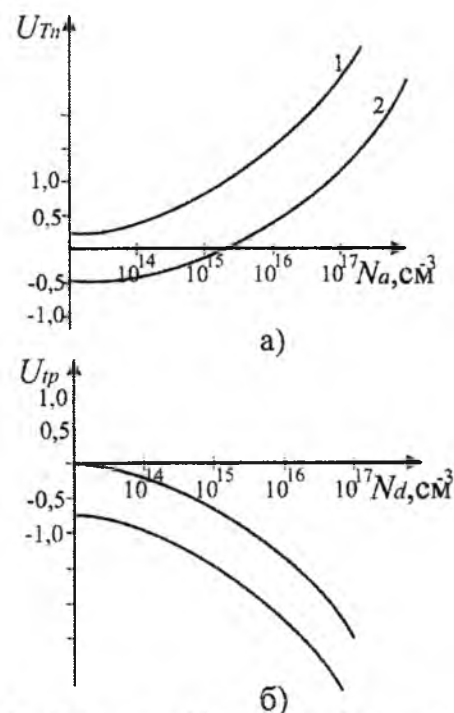


Рис. 4. Концентраційна залежність порогової напруги U_T п- і р-канальних МОН-структур: а) п-МОН: 1 – затвор із полікремнію р⁺-типу; 2 – затвор із полікремнію п⁺-типу; б) р-МОН: 1 – затвор із полікремнію р⁺-типу; 2 – затвор із полікремнію п⁺-типу.

розбити на два основних класи: двомірні та тримірні. В двомірних приладах стік і витік розміщують в горизонтальному напрямі. Такі приладні структури є аналогічними стандартним МОН-транзисторам з високорезистивною областю стоку, що є необхідним для роботи у високовольтному режимі.

В тримірних структурах протяжна область стоку, яку називають дрейфовою, розміщується вже вертикально і електрод стоку розміщують на тильній стороні Si-підкладки. Тривимірна структура дозволяє краще використати поверхню кремнію для розміщення елементів, оскільки тут залишені два електроди стоку та витоку.

Розглянемо особливості горизонтальних і вертикальних МОН-структур. До двомірних віднесемо горизонтальний МОН-транзистор із зміщеним затвором та подвійною дифузією [5].

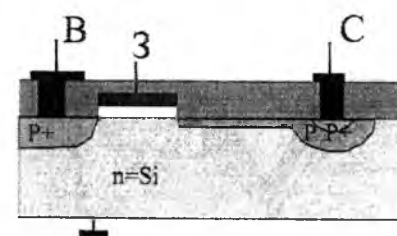


Рис. 5. Структура МОН-транзистора з р-каналом із іонно-імплантованим протяжним стоком р-типу.

МОН-транзистор із зміщеним затвором, що поданий на рис. 5, представляє собою прилад із зменшеною паразитною ємністю оберненого зв'язку стік-затвор.

Тут електрод затвора зміщений, тобто він не повністю покриває область між р-витоком і р⁺-стоком. Наявність деякої протяжної р-області дозволяє збідненому шару при високих напругах на стоці розширятись не на всю цю область каналу і тим самим виключає явище змикання. При від'ємних напругах на затворі р-область не інвертується і це приводить до додаткового послідовного опору області стоку, який необхідно мінімізувати, щоб виключити деякі втрати потужності. Це досягається виготовленням каналу з великою шириною W і відповідно з великою площею. За допомогою такого конструкторсько-технологічного виконання можна виготовляти р- і п-канальні МОН-транзистори з пробивною напругою до 250В та величиною струму 12А. Така комплементарна пара транзисторів, які працюють за двотактною схемою підсилення, може розвивати потужність до 300Вт на частоті 100кГц.

Більш привабливою є структура горизонтального МОН-транзистора з подвійною дифузією, так званого Д-МОН-транзистора. Метод виготовлення таких приладів включає в себе подвійну дифузію домішок через одне і те ж вікно в оксиді з різними коефіцієнтами дифузії. Короткі канали, довжина яких підтримується з високою точністю, отримують шляхом дифузії (імплантації) відповідних домішок р- і п-типів для утворення каналу р-типу та п-стоку під одним і тим же шаром оксиду (рис. 6). Дуже мала довжина каналу L необхідна не тільки для покращення частотних характеристик, але і для отримання високої крутизни і коефіцієнта підсилення транзистора. Із збільшенням співвідношення W/L (ширина/довжина каналу) зростає величина струму, який може пропустити така структура. Збільшення робочої напруги такого Д-МОН-транзистора здійснюють за допомогою додаткової слабологованої п-області в стоці з польовою областю над нею. При

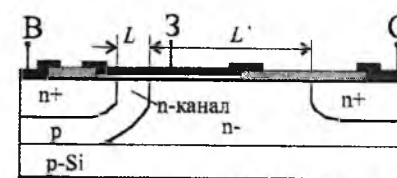


Рис. 6. Горизонтальний Д-МОН-транзистор з п-каналом, отриманий подвійною дифузією і п-областю дрейфу стоку.

високих напругах збіднена область в стоці поширюється недалеко в канал і зосереджена в так званій дрейфовій області.

Тут довжина каналу Д-МОН-транзистора не залежить від напруги пробією стокової області. Ця технологія дозволяє формувати Д-МОН-транзистори із робочою напругою до 150-200В, струмом до 3,5 – 5 А, а опір провідного каналу становить 2,5 – 3 Ом.

Більш ефективними звичайно є тримірні МОН-структури. Як уже згадувалось вище, тримірні МОН-транзистори з вертикальним розміщенням стоків дозволяють отримати дуже щільну упаковку структур на Si-пластині.

Вертикальне розміщення стоків може бути легко реалізоване в транзисторах із зміщеним затвором в приладах із подвійною дифузією (Д-МОН). Структура такого МОН-транзистора із зміщеним затвором та вертикальним стоком була вперше описана Оші в [6]. Такий МОН-транзистор виготовлений на епітаксійному n-Si із сильнолегованими п⁺-полікристалічними затворами. Дворівнева алюмінієва металізація АК-1 наноситься на поверхню і використовується для контактів до області витоків.

Для ізоляції двох шарів металізації використовують шар фосфоросилікатного скла (ФСС). Витік і стік (рис.7) виконані у вигляді окремих комірок (шахматної дошки). Сам МОН-транзистор мав площу 5x5 мм² і його напруга пробією складала 120 В при струмі стоку 20А, опір провідного каналу складав 0,5 Ом при $I_C = 10A$. Для зниження порогової напруги до рівня $U_T = \pm 1 \pm 0,2V$ затвор виконано із легованого фосфором полікристалічного кремнію. Заміна затворного електроду із п⁺-полі-Si* на дисиліцид титану (TiSi₂) понижує порогову напругу вже до $U_T = \pm 0,5 \pm 0,05V$.

Міжшарова ізоляція у вигляді фосфоросилікатного скла (ФСС) із вмістом P=12% забезпечує високу планаризацію поверхні. Конформність такої локальної оплавленої ізоляції складає >90%. Легування р⁺-області стоку і витоку здійснюють фосфором і миш'яком. Дворівнева металізація виконана магнетронним розпиленням легованої

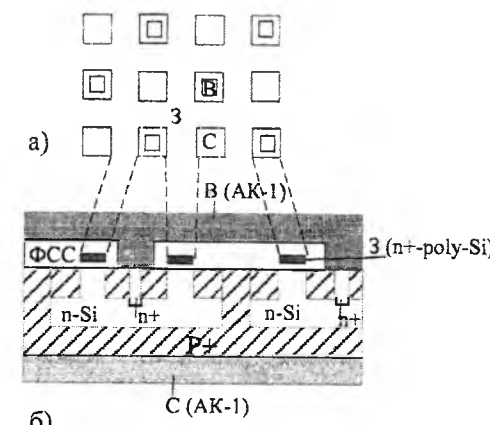


Рис. 7. МОН-транзистор із розгалуженим затвором та вертикальним стоком: а) вигляд структури зверху; б) переріз структури.

кремнієм алюмінієвої мішені із сплаву АК-1.

На рис.8 зображена вже інша структура МОН-транзистора – з подвійною дифузією, в якій стік орієнтований у вертикальному напрямі, а електроди стоку і затвору розміщені вздовж горизонтальної осі. Вона виконана в шарі на n^- -Si-підкладці. Лінії струму стоку відповідають малій напрузі стоку, але високій величині струму. Затвор тут виконаний із n^+ -poly-Si і використовується тут в ролі першого шару комутації. Другим шаром комутації служить алюмінієва металізація із сплаву АК-1.

В даній структурі p^+ -області відіграють подвійну роль: 1) вони шунтують n^+ - p - перехід між витоком і об'ємом; 2) зменшують вплив паразитних транзисторів n^+ - p - n^- - p - транзисторів. Крім того, p^+ - n^+ - переходи виконують роль стабілітронів і пробиваються раніше n^- - p^- - переходів стоку, тобто дифузійна p^+ -область покращує характеристики вторинного пробоя. Такі транзистори мають напругу критого стоку 400-450В і здатні пропускати струм стоку $I_c = 15A$ і можуть розсіювати потужність $>75Wt$, а опір стоку в провідному стані складає $<1\Omega$. Напругу пробоя стока можна збільшити до 600-800В, збільшуючи питомий опір p -епішару до величини 20-25 Ω -см.

Для збільшення щільності пакування розроблені МОН-транзистори вертикального типу з V або U-подібною канавками, які показані на рис.9. Тут електрод стоку знаходиться внизу, а витік і затвор – вверху. Щоб витравити V-канавку, використовують властивість анізотропності Si при травленні в різних кристалографічних площинах.

При орієнтації поверхні кристала в напрямі $<100>$ анізотропія травлення приводить до того, що утворюються канавки V-форми в напрямі $<110>$. При цьому стінки канавок складають кут $54,74^\circ$ з горизонтальним напрямом. Якщо процес анізотропного травлення припинити раніше того

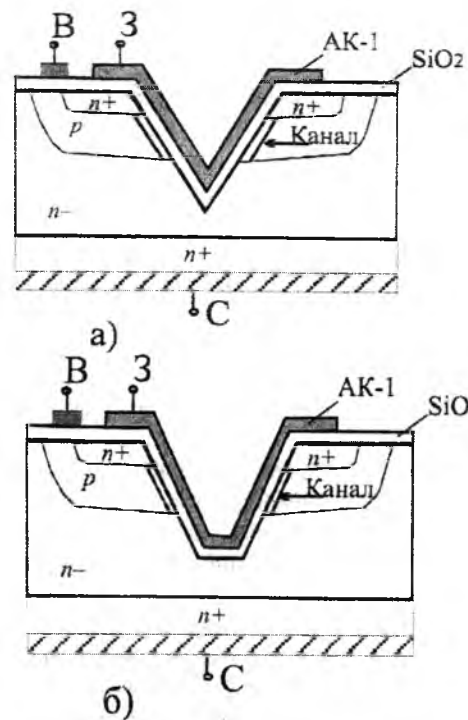


Рис. 9. Вертикальний D-МОH-транзистор з V (а) та U-подібною (б) канавками.

моменту, коли дві стінки сходяться в одній точці, то канавка буде усіченою, тобто U-подібною. Такий D-МОH-транзистор формується подвійною дифузією через одне вікно домішками протилежного типу провідності, наприклад, B^+ , As^+ з довжиною каналу субмікронних розмірів ($<1\mu m$). Пробивна напруга стокового переходу визначається ємністю p -епішару і може досягати 400-450В та опором провідного каналу до величин 0,05-0,5 Ω . Заміна електрода затвору з АК-1 на сильно легований n^+ -полікремній або силіцид дозволяє знизити порогову напругу з 2,4В до 0,4-0,5В.

II. m-FET польові потужні транзистори.

Потужні D-МОH-транзистори отримали широке використання як електронні ключі в силовій апаратурі. Вони покривають дуже широкий діапазон напруг від 50 до 1600В і можуть комутувати струм від декількох міліампер до декількох сотень ампер. У діапазоні напруг від 600В і вище IGB-транзистори (польові) тепер витіснили класичні біполярні транзистори. IGB-транзистори мають високі втрати потужності у відкритому стані при високій напрузі ($> 100 V$), але їм немає рівних для напруг 50-60В, для яких опір каналу $R_{DS(on)}$ у відкритому стані може бути доведений до величини лише 10m Ω . Визначимо, як змінюється опір відкритого D-МОH (Si-P-MOS)-транзистора від класу прикладеної напруги. Розглянемо відповідно вплив 4 компонентів опору: опору каналу R_k , епітаксійного опору R_{epi} , опору Si-підкладки R_{sub} , опору затворної системи R_j ,

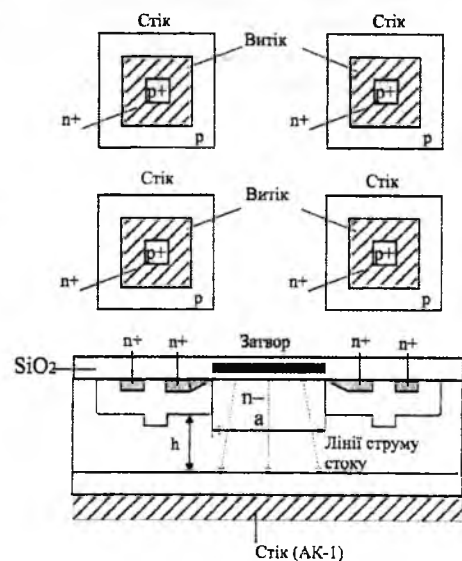


Рис. 8. Д-МОH-транзистор з комірною структурою: а) топологія зверху; б) поперечний переріз.

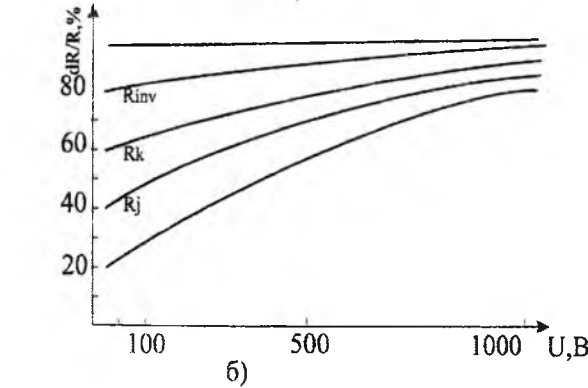
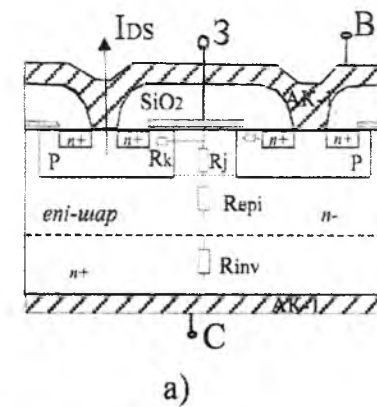


Рис. 10. Головні компоненти опору D-МОH-транзистора як відкритого ключа: опору каналу R_k , опору епі-шару опору R_{epi} , опору Si-підкладки R_{sub} , опору затворної (польової) системи R_j (а), та зміна цих компонентів від прикладеної зворотної напруги до стокового переходу (б).

виходячи із рис.10.

Опір каналу R_k можна зменшувати за рахунок збільшення відношення ширини і довжини каналу W/L і може мати своє оптимальне значення для кожної напруги переключення. Другий опір затворної системи R_j можна також зменшити до його оптимального значення за рахунок зменшення локальності щільності струму [7]. Для цього використовують розглянуту нами комірчасту структуру. Третій епітаксійний опір R_{epi} має теж своє фіксоване значення для кожного діапазону напруг і визначається як його товщиною, так і степінню легування, тобто питомим опором від 1 Ω -см до 20-25 Ω -см. Четвертий опір Si-підкладки R_{sub} теж може бути зменшений до свого оптимального значення за рахунок утонщення Si-пластини, наприклад, з 450 μm до 180 - 200 μm . І, на останок, інші опори (опір контактів) - R_{oh} . Його можна зменшити, замінивши металізацію сплавом АК-1 на силіцид чи поліцид. Оптимальним є його мінімізація за рахунок створення на його тильному контакті V або U-подібних силіцидних канавок. Його величина може бути зменшена до 1-2m Ω . Таким чином, можемо подати порівняльні дані зменшення

опору відкритого ключа $R_{DS(on)}$ D-МОH-транзисторів (SiP та m-FET) для напруги переключення 50В та площі кристалу $S=20mm^2$. Таке порівняння ілюструє рис.11. Слід зауважити, що m-FET-технологія дозволяє збільшити температуру p - n -переходу з 150 $^\circ C$ до 175 $^\circ C$, понизити тепловий опір R_T з 1K/Вт до 0,6K/Вт при збільшенні потужності розсіювання з 125 Вт до 250Вт.

Саме з допомогою V або U-подібних канавок на тильній стороні Si-підкладок, покритих силіцидом, суттєво збільшується потужність розсіювання за рахунок зменшення теплового опору.

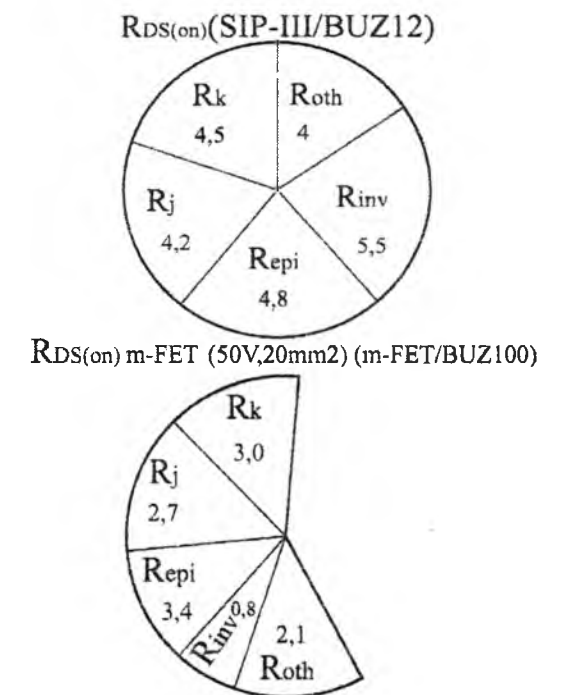


Рис. 11. Вплив технології m-FET для D-МОH-транзистора (SiPMOS) на зниження опору відкритого ключа $R_{DS(on)}$.

III. Польовий транзистор із статичною індукцією (СІТ-транзистор).

Цей транзистор, будучи за суттю ПТ з керуючим p - n -переходом є твердотільним аналогом електронно-вакуумного триода, у якого вихідна вольт-амперна характеристика при нульовому значенні керуючого сигналу та формою нагадує вольт-амперну характеристику p - n -переходу. З ростом негативної напруги керування характеристика зсувається вправо.

На відміну від площинної горизонтальної структури ПТ з керуючим p - n -переходом, СІТ-транзистор має вертикальну структуру: затворами служать p^+ -області, які вводяться в p -шар

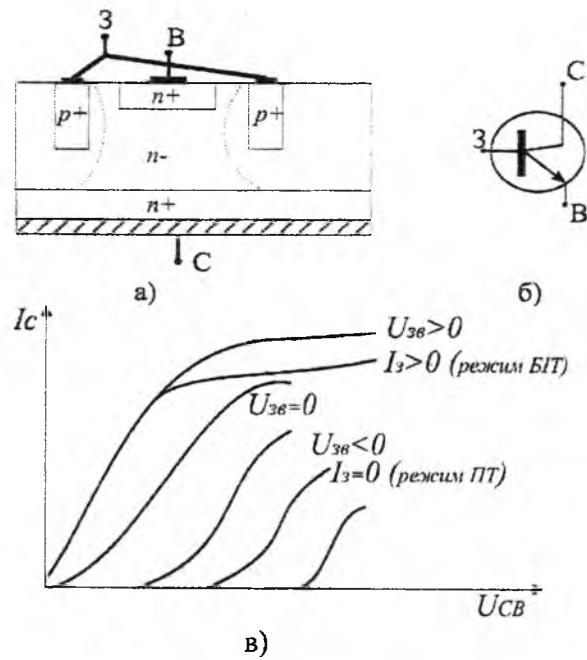


Рис. 12. Польовий потужний транзистор із статичною індукцією: а) структура; б) умовне позначення; в) вихідні ВАХ при різних напругах на затворі.

вертикально (рис. 12). Таке конструктивне виконання забезпечує роботу при високих напругах стоку до 2000 В та частотах до 500-600 кГц. А розміщення на одному кристалі великого числа елементарних транзисторів із наступним паралельним з'єднанням сотень елементів структур забезпечує робочі струми до 500 А.

Ориганальністю даного транзистора є те, що величина пробивної напруги стоку такого транзистора визначається товщиною і питомим опором n -епітаксійного шару. Витокова n -область формується багатозарядною імплантацією миш'яку (As^{++}), а p -області формуються імплантацією Bf_2^+ та ізоконцентраційними домішками O^- та C^- , що забезпечує ефективне гетерування n -області [8].

IV. Біполярні транзистори з ізолюваним затвором (БТІЗ).

Їх ще називають IGBT – Insulated gate bipolar transistor. Це теж потужний транзистор біполярний, але який керується напругою (рис.13).

Як видно із рисунка, він являє собою багатопшарову структуру, яка легко вписується в будь-яку інтегральну схему. БТІЗ поєднує властивості МОН-транзистора щодо керування напругою з властивостями біполярного транзистора у силовому полі. Таку структуру ще називають схемою псевдо-Дарлінгтона. Такі транзистори використовують на напрузі до 2000 В, частоті до 100 кГц та силі струму до 2000 А, що забезпечується паралельним їх з'єднанням. Зменшення падіння напруги на транзисторі у режимі насичення $< 0,2$ В

досягається сильним легуванням p -Si-підкладки багатозарядною імплантацією (P^{++} або As^{++}) n -області. Перехід база-колектор р-п-р-транзистора визначає пробивну напругу стокового переходу польового транзистора питомим опором і товщиною n -епі-шару. В такій високоомній n -області формується вхідний D-МОН- транзистор, порогова напруга якого визначається довжиною каналу L та електродом затвора із легованого poly-Si або силіциду. Частотні властивості таким чином сформованого БТІЗ-транзистора, в склад якого входять 4 транзистори (2 ПТ і 2 БПТ), визначає базовий опір $r_{б1}$ транзистора VT2, а точніше величина ланки $r_{б1}C_x$ цього транзистора. Тому p -база цього p -р- n -транзистора додатково легується глибокою багатозарядною імплантацією бору (B^{++}). Вихідні характеристики такого легування подані на рис. 13 г, які представляють собою вихідні характеристики біполярного транзистора VT4 як залежність $I_k = f(U_{KE})$ при змінній напрузі U_{ZE} транзистора VT1. Тобто, цей біполярний транзистор керується

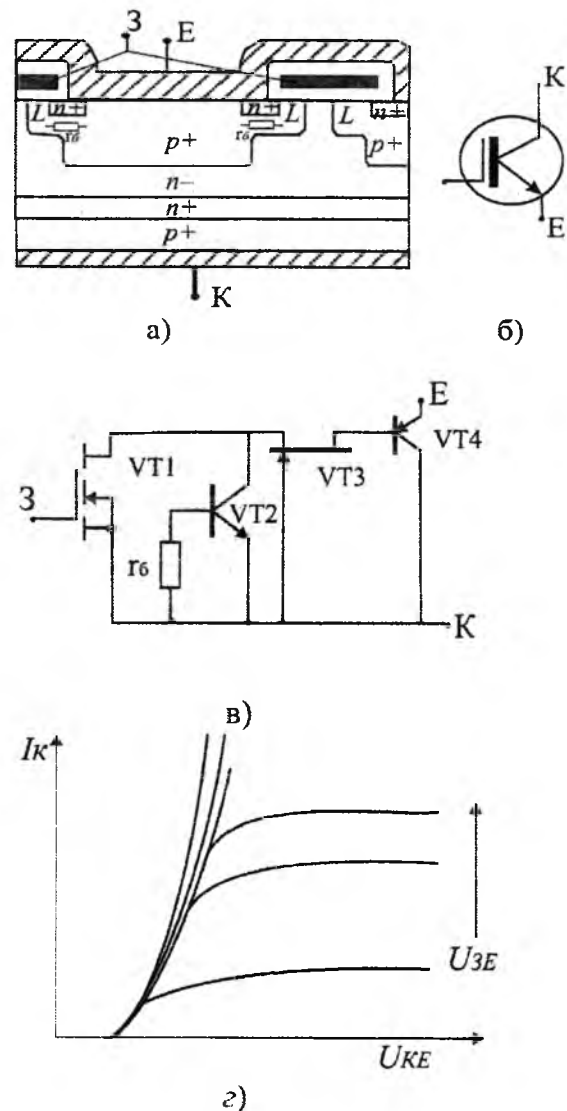


Рис. 13. Біполярний транзистор з ізолюваним затвором: а) структура; б) умовне позначення; в) еквівалентна схема; г) вихідні ВАХ.

напругою.

V. Мікропотужні ПТ для субмікронної технології ВІС.

Розглянемо структури польових МОН-транзисторів субмікронних топологічних розмірів з використанням технології кремній на ізоляторі (SOI) та спейсерної технології. Це забезпечує високу щільність, мікропотужний режим роботи транзисторів і їх високу радіаційну стійкість. Технологія SOI передбачає формування моно-Si на діелектричній плівці SiO_2 , сформованій на Si-підкладці. Цей процес забезпечується перекристалізацією полі-Si в моно-Si за допомогою скануючого лазерного променя. Тобто, технологія SOI забезпечує як горизонтальну, так і вертикальну діелектричну ізоляцію. Остання виконується багатозарядною імплантацією кисню (O^{++}). Спейсерна технологія дозволяє якісно провести

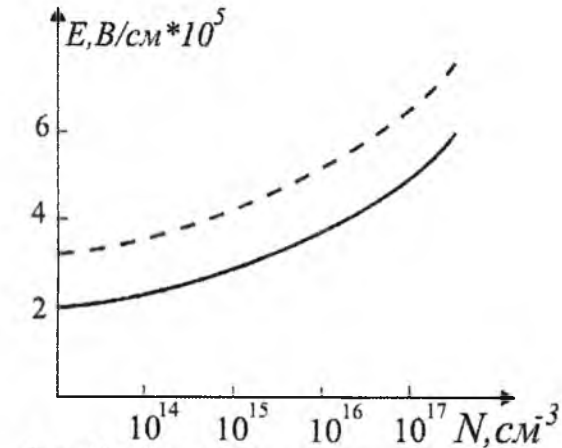


Рис. 14. Максимальне електричне поле лавинного пробою в Si: 1 – для асиметричного р-п-переходу з лінійним розподілом домішки; 2 – для різного переходу.

планаризацію структур, які формуються також як в горизонтальному, так і у вертикальному напрямі. Особливої уваги заслуговують транзистори, в яких використовуються: а) процес лавинного помноження носіїв заряду (так званий лавино-протонний ефект - ЛПД), а транзистори називають іонізаційними МОН-транзисторами (I-MOS); б) тунельний ефект, який лежить в основі так званих тонкоплівкових Т-МОН-транзисторів (Т-MOS).

В режимі ЛПД р-п-перехід може працювати при умові, якщо на нього подано обернене зміщення, достатнього для розвитку лавинного помноження. Ефективний коефіцієнт ударної іонізації може бути представлений виразом:

$$\alpha_e = \alpha_n \exp \left[- \int_x^w (\alpha_n - \alpha_p) dx' \right], \quad (18)$$

де α_n і α_p – коефіцієнти ударної іонізації для електронів і дірок, w – ширина запірного шару р-п-переходу.

Найбільш важливими параметрами ЛПД-діода є: N_1 – концентрація домішки в n -області; N_2 – концентрація домішки в i -області; b - ширина n -області і $(w-b)$ - ширина області із високою провідністю. Такий розподіл домішки забезпечує наступний розподіл електричного поля:

$$E(x) = E_m - \frac{qN_1 x}{E_s} \quad \text{при } 0 < x < b \quad (19)$$

$$E(x) = E_m - \frac{qN_1 b}{E_s} - \frac{qN_2 (x-b)}{E_s} \quad \text{при } b < x < w$$

Така залежність електричного поля лавинного пробою від концентрації домішки для Si подана на рис. 14.

Якщо електричне поле в напівпровіднику достатньо велике ($> 10^6$ В/см), то в цьому випадку є імовірність уже квантового тунелювання або прямого збудження електрона із валентної зони в зону провідності. Імовірність тунелювання T_t у цьому випадку може бути представлена ВКБ-апроксимацією (метод Вентцеля-Крамерса-Бріллоуна).

$$T_t \cong \exp \left[-2 \int_{x_1}^{x_2} |R(x)| dx \right] \quad (20)$$

де $R(x)$ – абсолютна величина хвильового вектора носія в бар'єрі; x_1, x_2 – точки перегину бар'єру.

Для трикутного і параболічного бар'єрів вирази для хвильового вектора $R(x)$ можуть бути подані виразом:

$$R(x) = \sqrt{\frac{2m^*}{\hbar^2} (pE - E)} = \begin{cases} \sqrt{\frac{2m^*}{\hbar^2} \left(\frac{E_q}{2} - gex \right)} \\ \sqrt{\frac{2m^*}{\hbar^2} \left[\left(\frac{E_q}{2} \right)^2 - (gex)^2 \right]} / E_q \end{cases}$$

Тоді імовірність тунельного переходу буде:

$$T_t = \exp \left(- \frac{4\sqrt{2m^*} E_q^{3/2}}{3q\hbar e} \right) \quad (21)$$

$$T_t = \exp \left(- \frac{\pi m^*{}^{1/2} E_q^{3/2}}{2\sqrt{2} g \hbar e} \right)$$

для трикутного і для параболічного бар'єрів відповідно.

Керування лавинним та тунельним струмами проводиться затворною напругою. На цих двох фізичних явищах і побудовані I-МОН та Т-МОН-транзистори. Для високої щільності компанування та забезпечення субмікронних топологічних розмірів використовують вертикальну структуру затвора та спейсерну технологію його формування. Основні етапи технологічного процесу формування структур таких транзисторів подані на рис.16 і охоплюють як процеси формування структури SOI, так і n -канальних I-МОН та Т-МОН-транзисторних структур в порівнянні із звичайними n -канальними індуктованими МОН-транзисторами. Використання

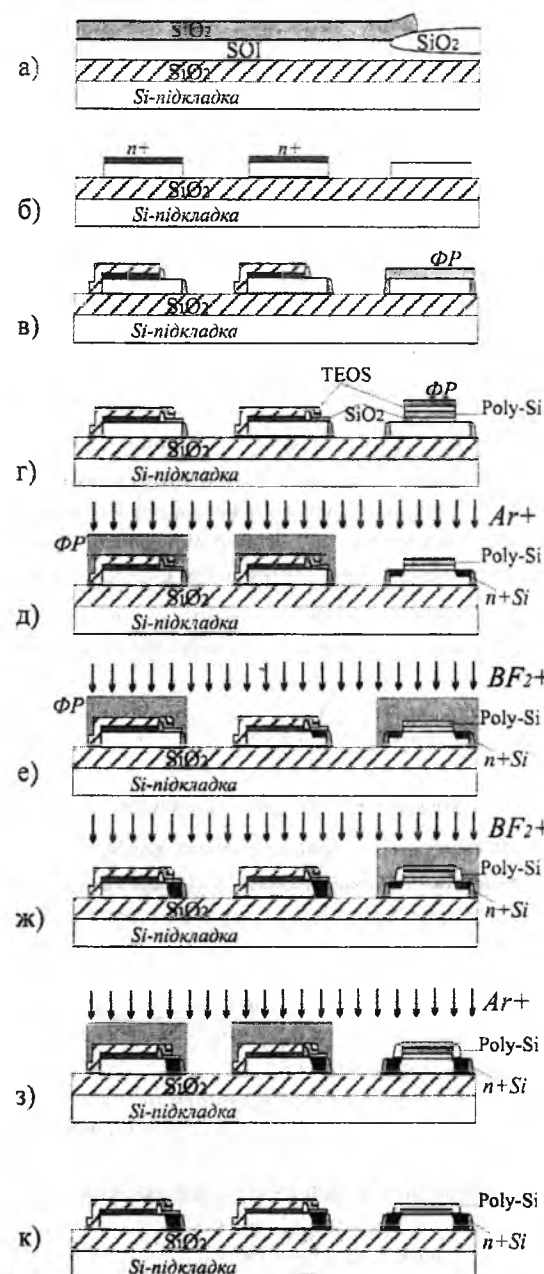


Рис. 15. Технологічні етапи формування n-каналних МОН-транзисторів (I-МОН, Т-МОН, індукованих n-МОН).

технології SOI дозволяє застосувати в повній мірі діелектричну ізоляцію як горизонтальну, так і локальну (вертикальну) для ізоляції активних компонентів ІС. Багатозарядна імплантатія кисню (O⁺⁺) дозволяє якісно сформувати горизонтальну і вертикальну ізоляцію, а процес лазерної перекристалізації дозволяє на діелектричній ізоляції якісно сформувати монокремнієві плівки для формування транзисторних структур. Для забезпечення субмікронних топологічних розмірів спейсерна технологія дозволяє якісно проводити профілювання та планаризацію таких транзисторних структур. Для формування тунельного оксиду використовують швидкий термічний відпал (T=1100°C) протоном 1-2хв. в атмосфері сухого

кисню.

Вертикальне формування структур ПТ (I-МОН, Т-МОН) дозволяє підвищити щільність компонування в 1,2-1,25 рази. Як бачимо, в основі I-транзистора лежить лавинна інжекція лавинно-пролітного діоду, яка керується затворною напругою, а в основі Т-транзистора лежить тунельний ефект із сильно легованого полікремнієвого затвору через тонкий підзатворний діелектрик в n-ланках польового транзистора. Слід відзначити параметри ключових процесів всіх видів ПТ, представлених в табл. 2.

Електрофізичне моделювання таких транзисторів в пакеті T-CAD дало їх вольт-амперні характеристики, які подано на рис. 16.

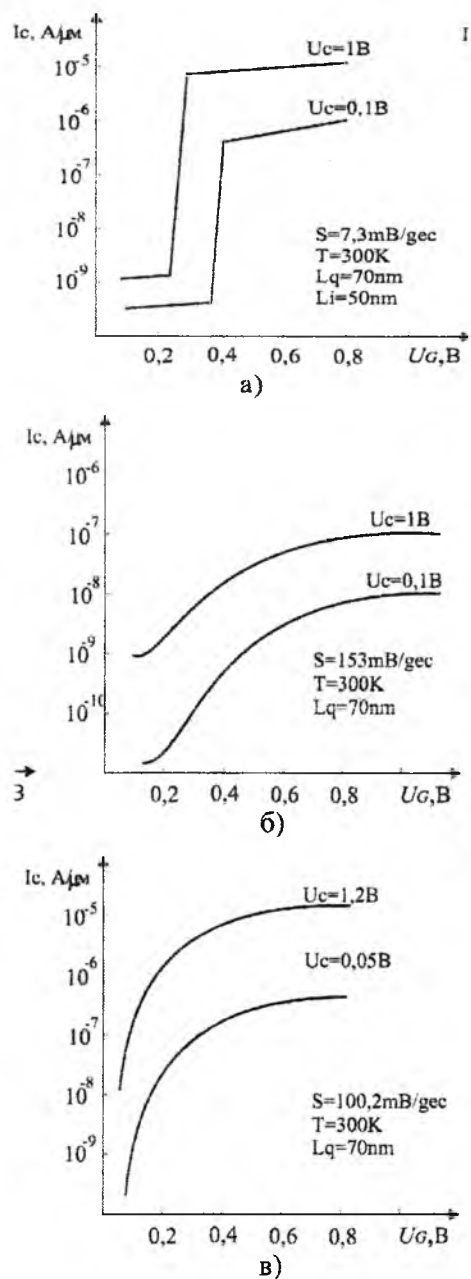


Рис. 16. Вольт-амперні характеристики змодельованих n-каналних ПТ в пакеті T-CAD: а) I-МОН; б) Т-МОН, 3) інд n-МОН.

Таблиця 2

№, п/п	Параметри	Структури n-каналних ПТ		
		I-МОН	T-МОН	Індукований МОН
1	L_q		70нм	70нм
2	L_1	50нм		
3	$t_{ок}$		3нм	
1	Імплантаційна витокова область p ⁺	BF ₂ ⁺ , E=15кеВ, D = 10мкКл/см ²		As ⁺ , E = 15кеВ, D = 3 ⁻⁵ мкКл/см ²
2	Імплантаційна стокова область			
3	Імплантаційна витокова вертикальна область p ⁺	BF ₂ ⁺ , E=25кеВ, D = 50мкКл/см ²		
4	Імплантаційна стокова вертикальна область n ⁺	As ⁺ , E=25-30кеВ, D = 50мкКл/см ²		As ⁺ , E = 25кеВ, D = 30мкКл/см ²
5	Температура активаційного відпалу		T=1000°C, 5с (в азоті)	

VI. Польові транзистори на наноструктурах. Транзистори із резонансним тунелюванням [9, 10].

Розглянемо квантові ефекти в наноструктурах. Для цього розглянемо одноелектронне тунелювання та транзисторний ефект Ааронова-Бома. А саме тунельний перехід між двома металевими контактами, розділеними тонким діелектриком. Енергія, запаяна в такому конденсаторі є рівною: $\epsilon = Q^2/2c$. Так, як заряди дискретні, то зміна ємності конденсатора проходить дискретно, а мінімальна значення енергії визначається як: $\Delta\epsilon = \frac{q^2}{2c}$, де q – заряд електрона. З однієї сторони, для спостереження ефекту необхідно, щоб $\Delta\epsilon \gg uT$. Для таких температур $\beta = \Delta\epsilon / \Delta E = \frac{q^2}{2c} \cdot \frac{1}{uT} = q^2/2cuT \rightarrow \infty$, а квантова одиниця опору $R \gg R_q = h/4q^2 = 6,45 \text{ кОм}$. З другої сторони, необхідно, щоб $\Delta\epsilon \gg \frac{hG}{c}$, де $G = \max(G_x, G_i)$, G_x – провідність шунтуючого переходу, G_i – провідність тунельного переходу.

В цьому випадку $G \ll R_0^{-1}$ і частота процесів, які проходять, будуть визначатись із співвідношень $\tau = RC$, а $\omega t \ll 1$.

Теорія одноелектронного тунелювання базується на тому, що початковий заряд конденсатора Q_0 є

відмінним від нуля і приймає значення, кратне числу електронів. Для забезпечення тунелювання через перехід, який, по суті, представляє собою конденсатор, необхідно перевершити силу кулонівського відштовхування електронів. Це, так званий ефект кулонівської блокади, яка представляє собою явище відсутності струму при прикладанні напруги до тунельного переходу через неможливість тунелювання електронів внаслідок їх кулонівського відштовхування. Для перевищення кулонівської блокади необхідно прикласти до переходу напругу $U_{кб} = q/2C$.

Процес протікання струму через одиничний тунельний перехід має декілька стадій. На першій стадії в початковий момент часу межа між металом і діелектриком є електрично нейтральною. Електричний струм є величиною неперервною. Тому для його підтримання необхідно на одній стороні тунельного переходу накопичити певний заряд. На другій стадії до металевих обкладок конденсатора прикладається електричний потенціал і на межі метал-діелектрик накопичується заряд. В ході третьої стадії проходить накопичення заряду до тих пір, поки його величина не стане достатньою для виникнення явища тунелювання одного електрона через діелектрик. На четвертій стадії після акта тунелювання повертається в початковий стан. При збереженні зовнішнього електричного поля цикл повторюється. Перенос заряду в такій структурі здійснюється порціями (по одному електрону). Частота таких переходів буде визначатись величиною $\psi = I/q$, де I – струм через перехід. Саме такі осциляції називаються одноелектронними тунельованими осциляціями (SET, Single Electron Tunneling). Це накладає на конструкцію

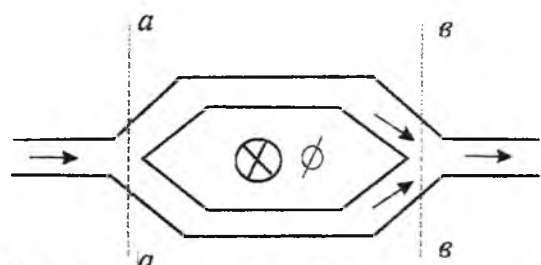


Рис. 17. Схема для спостереження ефекту Ааронова-Бома.

одноелектронних приладів жорсткі умови на емність переходу: $C \ll \frac{q^2}{2KT}$ (для $T=300$ К,

$C = 3 \cdot 10^{-18} = 0,1 - 1,0$ атофаради). В системі з одним переходом технологічно неможливо здійснити процес одноелектронного тунелювання.

Транспортний ефект був відкритий вже в 1959 р. і полягає в тому, що зовнішнє електромагнітне поле, яке зосереджене в недоступній для зарядженої частини області, впливає на квантовий стан цієї частини. Цей ефект проявляється в зсуві фаз вздовж різних шляхів поширення частинки. Цей ефект існує як для скалярного, так і векторного потенціалу електромагнітного поля. Ефект визначимо із схеми рис. 17. Потік електронів в площині $a-a$ розчеплюється так, щоб його складові огинали магнітний потік з обох сторін. В площині $b-b$ електронні пучки з'єднуються і проходить їх взаємна інтерференція.

Відносна фаза електронів в обох електронних потоках визначається магнітним потоком соленоїда Φ . Магнітний потік може змінювати інтерференційну структуру сумарного потоку. Відповідно змінюється і електричний струм та провідність структури.

Пропустимо через площину $a-a$ два електрони, хвильові функції яких мають однакові фази, а також початкові $(A_1(0), A_2(0))$ і кінцеві $(A_1(L), A_2(L))$ амплітуди. В площині $b-b$ коефіцієнт проходження прийме вигляд:

$$D = \left| \frac{A_1(0)\exp(jR_1L) + A_2(0)\exp(jR_2L)}{A_1(0) + A_2(0)} \right|^2 \quad (22)$$

Якщо в площині $a-a$ електрони знаходяться в однакових станах, то $A_1(0) = A_2(0)$

$$iD = \cos^2 \left[(R_1 - R_2) \frac{L}{\epsilon} \right]$$

Прикладене до нашої структури магнітне поле з індукцією $B = \Phi/S_{\text{эф}}$ змінить електричні потоки так,

$$\text{що } (R_1 - R_2)L = \frac{q\Phi}{h}, \text{ де } L - \text{довжина каналу, а в цьому}$$

випадку коефіцієнт проходження $D = \cos^2 \frac{q\Phi}{2h}$. Тоді електричний струм і провідність структури Ааронова-Бома (АБ) будуть періодично осцилювати з періодом h/q при зміні магнітного потоку Φ . При цьому має місце також і електростатичний ефект

Ааронова-Бома, в якому на потік електронів діє електростатичне поле від конденсаторних електродів. Постійна напруга, що прикладається до конденсаторних електродів, приводить до накопичення фази в каналах петлі на

величину $\frac{q}{h} \int U dt$. Зміна напруги ΔU буде викликати відповідну осциляцію коефіцієнта проходження $D = \cos^2 \left(\frac{q\bar{\tau}\Delta U}{2h} \right)$, де $\bar{\tau}$ - середній час

прольоту електронів через канал L .

Таким чином, в магнітному ефекті АБ зміна фази є пропорційна площі, що охоплена магнітним потоком Φ . В електростатичному ефекті АБ визначальним є довжина каналу L , на якому діє електричне поле.

Розглянуті нами квантові ефекти використовують в наноструктурах, відповідно побудованих наноелементів. В наноеlementі використовуються уже не електрони, як частини, які переносять електричний заряд, а їх хвильові функції. Процеси електричного дрейфа і дифузії, характерні для субмікронних елементів, вже є відсутніми. В основі наноелементів лежать польові зв'язки та сформовані потенціальні бар'єри. В наноструктурах визначення «вхід» або «вихід» можливе тільки для певних проміжків часу. Цей проміжок часу називають рефракторним періодом і за його допомогою забезпечується поширення сигналу в певному напрямі. Перехід із одного стійкого стану наноструктури в другий здійснюється через збуджені нестійкі стани. Як правило, кожний наноелектронний елемент складається із набору квантових ям та потенціальних бар'єрів.

Виключно мала інерційність електронів дозволяє ефективно використовувати взаємодію електрона з мікрополем атома, молекули або кристалічної ґратки. Для електронів масою m_e , які рухаються під дією поля, що визначається потенціалом $\bar{V}(x, y, z, t)$, рівняння Шредінгера, яке описує рух електрона на хвилі, приймає вигляд:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \bar{V}(r) \right] \Psi = E\Psi, \quad (23)$$

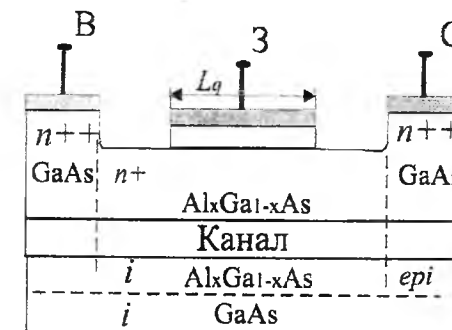
де r - функція положення електрона в просторі, $\nabla^2 = \Delta$ - оператор Лапласа, ψ - хвильова функція, E - енергія електрона.

Розв'язок цього рівняння для структури, довжиною L і граничних умов $\Psi(0) = \Psi(L) = 0$ дає:

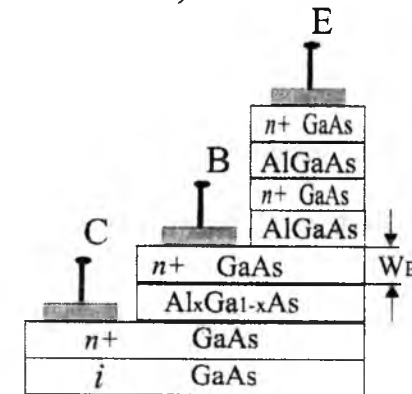
$$\Psi_n = \left(\frac{2}{L} \right)^{1/2} \sin \frac{\pi n x}{L}, \quad E_n = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi}{L} \right)^2 n^2, \quad n=1,2,3... \quad (24)$$

Тобто, допустимі рівні енергії квантуються і хвильовий вектор $R = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{\pi n}{L}$. Таким чином, для

формування даного спектра необхідний набір систем квантово-обмежених нанорозмірних структур отрима назву зверхґраток. Інакше, зверх ґратка представляє собою твердотільну періодичну структуру, в якій на електрони діє потенціал кристалічної ґратки $\bar{V}(r)$,



а)



б)

Рис. 18. Наноструктури польового а) і біполярного б) транзисторів з резонансним тунелюванням.

період якого d є меншим довжини вільного пробігу електронів l_e , але більший періода кристалічної ґратки a . Потенціал $\bar{V}(r)$, створюють шляхом чергування тонких напівпровідникових шарів (наночарів), які відрізняються типом легування. Наноструктури можуть представлятися зверхґраткою, квантових ниток (дротів) чи квантових точок. Перенос електронів через такі структури проходить за тунельним механізмом. В багатшаровій структурі з обмеженим числом шарів механізм тунелювання вже носить резонансний характер. Тобто, тунельно пройти через структуру з великою кількістю потенціальних бар'єрів можуть тільки електрони з певною енергією. Наприклад, зверхґратку складають шари $n^+ - GaAs$ ($n^+ \approx 10^{11} \text{ см}^{-3}$, $E_F = 0,005 \text{ eV}$) і $n^+ - Al_{0,5}Ga_{0,5}As$ ($n^+ \approx 10^{11} \text{ см}^{-3}$), які створюють між собою гетеропереходи з бар'єром $0,5 \text{ eV}$.

Вольтамперні характеристики для структури надґратки носять резонансний характер, тобто мають максимуми і мінімуми, подібно до вольтамперної характеристики тунельного діода. N-подібні квантові дроти і квантові точки формуються відповідним набором електронної літографії та плазмохімічного травлення.

Традиційно польові транзистори, які виконані за субмікронною технологією, на наноструктурах вже мають нові властивості. Зменшення товщини підзатворного діелектрика і довжини каналу приводить до квантування поперечного руху електрона в каналі. В результаті утворюється квазидвовірний газ носіїв струму, збільшується їх рухливість і зростає тунельний струм. При довжині затвора ПТ до 20 нм вони стають зрівняні з довжиною абирентності і довжиною хвилі де-Бройля.

Структури ПТ та біполярного транзисторів з резонансним тунелюванням на основі араниду галію та гетеропереходів представлені на рис. 18.

ПТ на гетероструктурах з використанням GaAs представляє собою епітаксійну плівку $Al_xGa_{1-x}As$, нанесену на напівпровідникову підкладку, між якими утворюється гетероперехід з потенціальною ямою зі сторони підкладки, в якій формується провідний канал, подібний каналу в сильно інвертованому поверхневому шарі. Коли квазірівень рухливих носіїв, який представляється потенціалами витоку і стоку, перетне дно ями, то яма деформується і стає вузькою. При цьому стан носіїв в ній приймає квантовий характер, їх рухливість різко зростає, завдяки зменшенню розсіяних носіїв на домішках. Емітер в біполярному транзисторі має структуру, що складається з двох потенціальних бар'єрів, які розділені квантовою ямою. За рахунок резонансного тунелювання в базу поступає монохроматичний електричний струм.

Така технологія формування ВІС практично виключає застосування розводки і дозволяє підвищити степінь інтеграції до $10^8 - 10^9$ транзисторів на 1 см^2 на частотах $30 - 40 \text{ Гц}$.

Висновок

Розглянуті нами спектральні методи аналізу субмікронної технології складають аналітичну основу фізико-хімічних досліджень як на етапі розробки, так і на етапі серійного виробництва структур ВІС з метою забезпечення прогнозованої їх якості, і охоплюють широкий діапазон спектрів від інфрачервоних хвиль, прозорих для кремнію, до частинок у вигляді пучків електронів, протонів, нейтронів та α -частинок. Спектрометрія разом з тестовим контролем є унікальним аналітичним інструментом в дослідженні субмікронних та наночарів, при проектуванні сучасних виробів мікроелектроніки та мікросистемних пристроїв.

Новосядлий С.П. - доктор технічних наук, професор;
Вівчарук В.М. - аспірант кафедри;
Перегінський В.П. - аспірант кафедри.

[1] С.П. Новосядлий. *Фізико-технологічні основи субмікронної технології ВІС*. Сімік, Івано-Франківськ, 350с. (2003).

- [2] С.П. Новосядлий. Механізми формування плівок дисиліциду титану в реакторі зниженого тиску на основі аморфного кремнію. // *Металофізика і новітні технології*. 23(5), с.597-608 (2001).
- [3] С.Зи. *Технологія СБИС*. В двух томах. Мир, М., 720 с. (1989).
- [4] Ш. Мьюрарка. *Силициды для СБИС*. Мир, М., 175 с. (1986).
- [5] С.П. Новосядлий Формування кремнієвих епітаксійних структур для сумішених Bi-K-MOH і D-MOH технологій ВІС. // *Металофізика і новітні технології*. 24 (3) с.353-365 (2002).
- [6] S. Ochi, M. Kubo, I. Yoshida. // *IEEE J. Solid State Circuits*. Ser. SC-II, p.472 (1986).
- [7] H. Hertrich, K. Reinmuth. m-FETs: Rugged SIPMOS transistors with 50% lower drain-source on resistance. // *Components XXIX* (3). pp.18-21 (1994).
- [8] С.П. Новосядлий, П.І. Мельник. Вуглець в кристалічній ґратці монокремнію. // *Фізика і хімія твердого тіла*. 3 (2) сс.348-350 (2002).
- [9] В.А. Кульбачинський. *Структура малой размерности в полупроводниках*. Мир, М., 368с. (1989).
- [10] М. Херман. *Полупроводниковые сверхрешетки*. Мир, М., 368с. (1989).

S.P. Novosyadly, V.M. Vivcharuk, V.P. Pereginsky

Designer-Technological Features of Forming Transistor Structures for Analog-Digital Technology

The Precarpathian National University, T. Shevchenko Str., 57, 76025, Ivano-Frankivsk Ukraine,
e-mail: nsp@pu.if.ua, vivov@bigmir.net

An increase in degrees of integration of Integrated Circuits accompanied the subsequent diminishing sizes of their elements in a submicron range. In addition, functional properties of circuit structures, which not only assume the analog and digital signal processing but also provide high initial power, are complicated. That is why the modern topology structure of ВІС, for example microcontroller, includes at itself analog, digital and power parts of chart. It accordingly requires knowledge of designer-technological features of forming powerful structures of transistors for submicron technology. Designer-technological features of powerful transistors of the fields is given in this article, in particular transistors with resonance tunneling, and other.

PACSNUMBERS: 61.64.+W, 68.37.VJ, 68.65.+K, 73.21+B

ISSN 1729-4428

С.І. Боркач, В.П. Іваницький, М.М. Рябошук, В.І. Сабов

Межа застосовності методу функцій радіального розподілу атомів аморфних речовин в електронографії

Ужгородський національний університет, вул. Капітульна, 13, 88000 Ужгород, Україна. Тел.: (031)61-44-17, e-mail: ivanc@mail.uzgorod.ua.

Метод функцій радіального розподілу атомів в електронографії з використанням інтегрального перетворення Фур'є застосовний лише для неупорядкованих матеріалів, ступінь розупорядкованості яких характеризується дисперсією розподілу довжин міжатомних зв'язків, більшою за $0,01 \text{ \AA}^2$.

Ключові слова: електронографія, структурний аналіз, аморфні речовини.

Стаття постуила до редакції 07.03.2009; прийнята до друку 15.09.2009.

Вступ

Опис структури речовини передбачає перехід на масштабний рівень, співрозмірний із розмірами окремих атомів. У більшості випадків експериментально досліджується не повна структура об'єкта, а лише структура певної його підсистеми: електронної, ядерної, атомної, спінової і т.д. У таких випадках увага акцентується на окремих конкретних піделементях структури. В дифракційних дослідженнях розподіл цих піделементів у просторі методично найбільш доцільно задавати у вигляді спеціальних функцій локальної густини $\rho(\vec{r})$, де \vec{r} – радіус-вектор відповідної точки простору в заданій системі відліку. Тобто $\rho(\vec{r})$ – це локальна густина певного піделементу структури в точці простору з радіус-вектором \vec{r} . Для одного і того ж об'єкта це може бути електронна густина, атомна густина, ядерна густина, густина електричного потенціалу, спінова густина та інші. Знаходження функцій мікророзподілу густини $\rho(\vec{r})$ складає основне завдання дифракційних методів структурного аналізу речовин.

У дифракційних дослідженнях в якості елементів мікророзподілу найзручніше брати такі об'єкти, які служать центрами розсіювання зондуєчого випромінювання. Сама ж функція $\rho(\vec{r})$ може задаватися в різних виглядах, виходячи із особливостей будови конкретних речовин. Граничними є два представлення мікророзподілу $\rho(\vec{r})$: у вигляді дискретних функцій, наприклад, для кристалів та у вигляді неперервних функцій, якщо речовину розглядають як

неперервний континуум.

У рентгенівських дослідженнях в якості найпростіших розсіюючих центрів є електрони. В цьому випадку на найнижчому масштабному рівні $\rho(\vec{r})$ задає електронну густину. Враховуючи просторовий неперервний характер електронних оболонок у конденсованій речовині, можна вважати в таких дослідженнях досить точною континуальну модель речовини. І для такої моделі характерне математично строге обґрунтування методу функцій радіального розподілу (ФРР) аморфних речовин з використанням інтегрального перетворення Фур'є [1-3]. Тобто, в рентгенографії метод ФРР має під собою строгу математичну основу.

В електронографії в ролі найпростіших розсіюючих центрів виступають окремі атоми речовини і відповідно в якості основного мікророзподілу $\rho(\vec{r})$ використовується розподіл атомної густини. Такий характер взаємодії електронів з речовиною приводить до появи деяких спірних моментів з точки зору використання методу ФРР. Це зумовлено тим, що для впорядкованих на рівні ближнього порядку (БП) речовин мікророзподіл атомної густини $\rho(\vec{r})$ має чітко виражений дискретний характер. Більш того, дискретна модель $\rho(\vec{r})$ більш точно описує структуру БП та фізичну сутність процесів електронної дифракції в речовинах. Але для такого вигляду функції $\rho(\vec{r})$ використання інтегрального перетворення Фур'є може бути досить "грубим" і давати суттєві похибки.

Іншим важливим моментом є те, що в рентгенографії взаємодія зондуєчого пучка відбувається в об'ємі речовини, який можна брати у вигляді кулі із радіусом у кілька міліметрів. У таких

умовах адекватним є використання "нульового наближення" для розрахунку ФРР [2]. В електроннографії ж взаємодія електронів з речовиною відбувається в об'ємі, що має форму циліндра діаметром у десятки мікрометрів (діаметр електронного пучка) і висотою в кілька сотень ангстрем (товщина зразка для досліджень). Така форма взаємодіючого з електронами об'єму речовини може суттєво вплинути на достовірність "нульового наближення" в електроннографії.

Відповідно, мають бути встановлені чіткі межі, при яких континуальна модель може служити строгою основою математичного апарату методу ФРР в методах електронної дифракції аморфних речовин.

I. Методика досліджень

Простим критерієм застосовності використання перетворення Фур'є може бути похибка, яку воно вносить в отримувані результати. Для вивчення межі застосовності дискретної моделі для $\rho(\vec{r})$ нами були проведені модельні розрахунки ФРР. В якості вихідної структури було взято кластер кристалу із простою кубичною ґраткою типу алмазу розміром $r_{max} = 20 \text{ \AA}$. У цей кластер поступово вводилося розупорядкування і отримана розупорядкована структура описувалася вихідною реальною ФРР $W(r)$ у вигляді суми гаусових розподілів всіх координаційних сфер

$$W(r) = 4\pi r^2 \rho(r) = \sum_k \frac{n_k}{\sqrt{2\pi\sigma_k^2}} \exp\left[-\frac{(r-r_k)^2}{2\sigma_k^2}\right], \quad (1)$$

де r_k – радіуси координаційних сфер, n_k – відповідні координаційні числа, σ_k^2 – дисперсія розподілу міжатомних відстаней відповідних координаційних сфер. При цьому було використано наближення, що σ_k прямо пропорційні r_k : $\sigma_k = a\sigma r_k$, де σ – параметер розподілу для першої координаційної сфери, a – коефіцієнт пропорційності, взятий нами рівним $1/r_1$.

По отриманій моделі розраховувалися інтерференційні функції Дебая $i(s)$, які визначають розподіл інтенсивності дифрагованого електронного пучка в залежності від модуля вектора розсіювання електронів s :

$$i(s) = \int_0^{r_{max}} W(r) \frac{\sin sr}{sr} dr. \quad (2)$$

Інтегрування проводилось по всьому об'єму моделі, що відповідає верхній межі інтегрування $r_{max} = 20 \text{ \AA}$. Згідно з результатами роботи [4] саме при таких розмірах кластерів стає можливим застосування методу інтерференційних функцій Дебая.

Використовуючи знайдені $i(s)$, отримували розраховані ФРР моделі із застосуванням перетворення Фур'є

$$W'(r) = \frac{2r}{\pi} \int_0^{s_{max}} s \cdot i(s) \cdot \sin sr ds, \quad (3)$$

де верхня межа інтегрування s_{max} була взята рівною 20 \AA^{-1} . Дане перетворення є типовою процедурою отримання ФРР із експериментальних даних. В якості похибки використання такого перетворення ми взяли величину $E = \sum_r \frac{|W(r) - W'(r)|}{W_1(r)}$, де

сумування велося по всіх точках визначення функцій розподілу.

II. Результати досліджень та їх аналіз

На рис. 1. наведено вихідні реальна $W(r)$ та розраховані $W'(r)$ ФРР атомів модельного кластера для різних ступенів розмиття його структури. Результати досліджень показали, що при малій ступені розупорядкування структури моделі, метод Фур'є-перетворення дає дуже великі похибки при

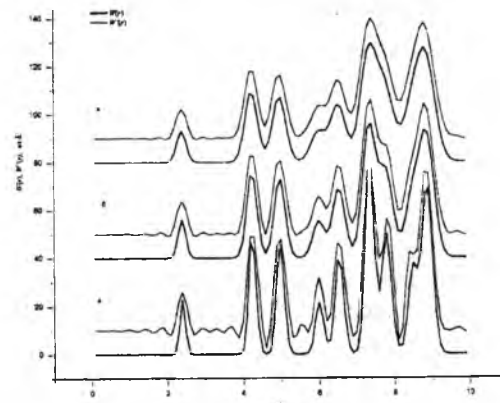


Рис. 1. Реальні $W(r)$ та розраховані $W'(r)$ ФРР модельного кластера для різних ступенів розмиття його структури з дисперсіями $0,001 \text{ \AA}^2$ (1); $0,005 \text{ \AA}^2$ (2); $0,01 \text{ \AA}^2$ (3).

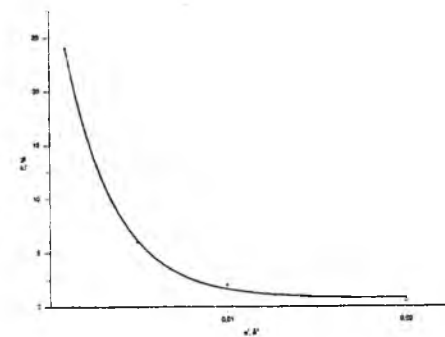


Рис. 2. Залежність похибки Фур'є - перетворення при розрахунках ФРР від дисперсії розподілу довжин міжатомних зв'язків.

визначенні ФРР, що перевищують 50 – 60% (рис. 2). Одночасно на ФРР спостерігаються високочастотні осциляції між реальними піками, які можуть вплинути на результати інтерпретації таких структурних даних. З поступовим ростом ступеня розупорядкування структури похибка різко

зменшується і стає співрозмірною з типовою похибкою експериментальних електроннографічних досліджень при $\sigma^2 > 0,01 \text{ \AA}^2$. Зникають при цьому і фальшиві деталі самої ФРР.

Аналіз отриманих результатів показує, що метод інтегрального перетворення Фур'є застосовний в електроннографії для достовірного аналізу структури лише достатньо розупорядкованих аморфних речовин, в яких дисперсія розподілу міжатомних відстаней перевищує величину $0,01 \text{ \AA}^2$. Лише для таких структур стає фізично і математично обґрунтованим введення неперервних функцій мікророзподілу атомів і відповідно континуального опису їх будови. При меншій ступені

розупорядкування аморфних речовин більш адекватним є дискретний опис структури з використанням для аналізу її особливостей відповідних дискретних методів, наприклад методу розмиття кристалічної ґратки.

Боркач Є.І. – кандидат фізико-математичних наук, доцент;
Іваницький В.П. – доктор фізико-математичних наук, професор;
Рябошук М.М. – інженер 1^{ої} категорії;
Сабов В.І. – науковий співробітник;

- [1] А.Ф. Скрышевский. Структурный анализ жидкостей и аморфных тел. Высшая школа, М. 328 с. (1980).
- [2] В.Н. Филипович. К теории рассеяния рентгеновских лучей в газах, жидкостях, аморфных твердых телах // Журнал технической физики, 25(9), 1604-1615 (1955).
- [3] Я.И. Дудчак. Рентгенография жидких металлов. Изв. при ЛГУ Виша школа, Л. 162 с. (1997).
- [4] Т.В. Горбунова, Г.И. Баталин. Два подхода при интерпретации рентгеновских исследований жидкостей // Кристаллография. 28(1). сс. 56-61 (1983).

E.I. Borkach, V.P. Ivanitsky, M.M. Ryaboschuk, V.I. Sabov

Boundary of Application of the Radial Distribution Functions Method to Amorphous Substances in Electron Diffraction

Uzhgorod national university, Kapitulna street, 13, 88000 Uzhhorod, Ukraine

Method of function of radial distribution in electron diffraction method with use of integrated transformation Fourier applicable only for the materials, a degree of disordering which are characterized by a dispersion of distribution of length of inter-atomic connections, it is more than $0,01 \text{ \AA}^2$.

УДК 512(078.8)

ISSN 1729-4428

Б.М. Стефанюк, Я.Б. Стефанюк

Структури кисню та їх взаємовплив на рівень концентрації озону

Новокузнецький філіал-інститут Кемеровського державного інституту

Спираючись на динамічну в'язкість кисню тропосфери, розглянуто вимірювання його надмолекулярної структури і концентрації озону. Відмічено, що переходи $O_4 \rightleftharpoons O_5$ зменшують, а переходи $O_2 \rightleftharpoons O_4$ збільшують концентрацію озону, створюючи річний цикл авторегулювання цієї концентрації. В зв'язку з цим перед наукою ставиться ряд проблемних задач екологічного напрямку.

Стаття поступила до редакції 07.12.2008; прийнята до друку 15.09.2009.

В роботі [1] при розгляді надмолекулярної структури газів тропосфери відмічалось, що кисень в тропосфері представлений чотирма структурами: O_2 , O_3 , O_4 і O_5 . найбільш численна – O_3 , тобто озон.

Кисень представлений при від'ємній температурі в основному структурами O_2 і O_4 , а при додатній температурі – структурами O_4 і O_5 .

Відомо, [2], що кількість озону в атмосфері змінюється з періодичністю сезонів року.

Логічно допустити, що при кількісній зміні структур O_2 , O_4 і O_4 , O_5 відбувається кількісна зміна

структури O_3 .

На рис. 1. представлено співвідношення структур кисню в залежності від температури (рис. 1, а) і сезонна циклограма концентрації озону $N(O_3)$ в діапазоні цих же температур (рис. 1, б).

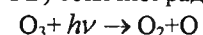
Співвідносячи вигляд цих залежностей, відмітимо, що при переходах $O_4 \rightleftharpoons O_5$ кількість озону $N(O_3)$ зменшується, а при переході $O_2 \rightleftharpoons O_4$ кількість озону $N(O_3)$ збільшується.

В природних умовах відбувається реакція синтезу озону [3] по схемі:



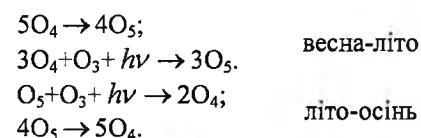
де M – стабілізує тїло (газ O_2 , N_2 , аерозоль), яке знімає на себе енергію реакції.

і розпад озону під дією ультрафіолетового випромінювання (УФВ) сонячної радіації:

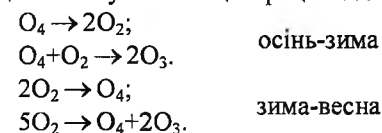


Літом в високих широтах Землі питома сонячна радіація відчутно більша ніж зимою, як наслідок, переважає реакція розпаду озону, а зимою питома сонячна радіація значно менша і перевага переходить до реакції синтезу озону.

Таким чином, при переходах $O_4 \rightleftharpoons O_5$ (весна-літо-осінь) паралельно ідуть реакції, що зменшують концентрацію озону:



і при переходах $O_2 \rightleftharpoons O_4$ (осінь-зима-весна) ідуть реакції, що збільшують концентрацію озону:



що забезпечує саморегулювання концентрації озону в атмосфері.

Як було зазначено вище, аерозолі, зокрема, аерозолі води (хмари, тумани) сприяють утворенню озону. Це явище помічено в тропосфері в зв'язку з потеплінням клімату на окремих територіях континентів. Останнє явище порушує циклограму озону, змішуючи її від норми.

Перед наукою зараз виникли невідкладні задачі:

- вивчити вплив структур кисню O_4 і O_5 на біосферу землі і безпосередньо на людину;

- вивчити вплив структур O_4 і O_5 на процеси горіння і вибуху, корозії і гниття продуктів;
- оцінити (змоделювати) процеси вимірювання (збільшення) аерозолів природного і техногенного утворення на озонотворення і зв'язані з цим екологічні проблеми життєдіяльності людини.

[1] Б.М. Стефанюк, Я.Б. Стефанюк, В.В. Сенкус. Надмолекулярная структура газов тропосферы. Природные условия. История и культура Западной Монголии и сопредельных регионов / *Материалы VIII международной конференции*, г. Горно-Алтайск, 19-23 сентября 2007 года: Т. II. г. Горно-Алтайск: РНО горноалтайского университета; 2007, С. 301-305.

[2] А.Д. Данилов, И.Л. Кароль. *Атмосферный озон – сенсации и реальность*. Гидрометеиздат, Л. 120 с. (1991).

[3] Н.И. Николайкин, Н.Е. Николайкина, О.П. Менехова. *Экология*. Дрофа, М. 623 с. (2005).

В.М. Stefanyuk, Ya.B. Stefanyuk

Oxygen Structures and Their Interplay at The Ozone Concentration

Novokuzneckiy Branch-Institute of the Kemerovo State Institute

Based on the troposphere oxygen viscosity, is considered measuring his supramolecular structure and ozone concentration. Noted that the conversions $O_4 \rightleftharpoons O_5$ decrease, ... conditions $O_2 \rightleftharpoons O_4$, ... increased the ozone concentration, creating the annual cycle automatic control this concentration ... in this context, refers to the science a number of question ... environmental problems.

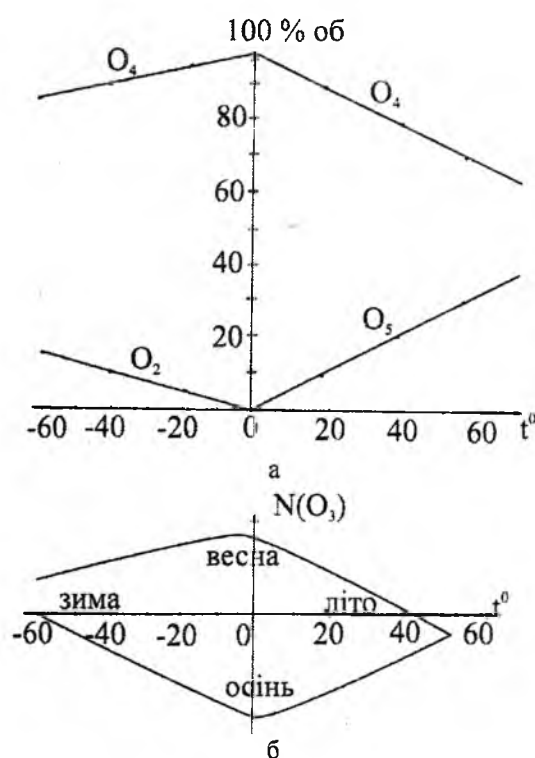


Рис. 1. Концентрація структур кисню в тропосфері (а) і сезонна зміна озону в атмосфері (б).

Харченко Миколі Федоровичу

академіку НАН України,

завідувачу відділом «Оптичні та магнітні властивості твердих тіл»

Фізико-технічного інституту низьких температур

ім. Б.І. Веркіна НАН України,

соросівському професору, члену Наукового товариства ім. Шевченка,

заступнику редактора журналу "Фізика низьких температур",

члену редакційних колегій журналів «Ukrainian Journal of Physical

Optics», „Фізика і хімія твердого тіла”,

доктору фізико-математичних наук, професору,



70

Вельмишановний Миколо Федоровичу!

Від щирого серця бажаємо, аби всі Ваші справи вченого, педагога, керівника, друга і сім'янина були невідкладні плинучасу та зміни поколінь. Нехай у майбутньому на Вас чекає ще багато наповнених корисними справами і земними радощами років.

Шо ж многих Вам літ, вельмишановний Миколо Федоровичу, і хай Ваша професійна майстерність та життєвий досвід, справедливість і доброзичливість надалі служують Незалежній і соборній Україні! Щастя Вам у всьому!

З роси і води Вам, Миколо Федоровичу!

Редакційна колегія.

Харченко Микола Федорович

Харченко Микола Федорович – народився в селищі радгоспу ХТЗ Чутівського району Полтавської області 21 жовтня 1939 року. Закінчив Черняківську семирічну школу Чутівського району та Велико-Рублівську середню школу Котелевського району Полтавської області, Харківський державний університет (1960). Навчався в аспірантурі, працював і працює в Фізико-технічному інституті низьких температур ім. Б.І.Веркіна НАН України інженером, аспірантом, молодшим науковим співробітником (1961-1969), науковим (1969 – 1972) та старшим науковим співробітником (1972 –1985), завідувачем відділу (з 1985). Науковий напрям: магнетизм та магнітооптика кристалів. Теми дисертацій: “Дослідження ефекту Фарадея в магнітопорядкованих діелектриках” (кандидатська, 1969.) та “Магнітооптичні дослідження структури магнітопорядкованих кристалів” (докторська, 1984).

З 1984 року читає курси “Фізика магнітних явищ” та Магнітооптика магнітопорядкованої речовини” на кафедрі загальної фізики Харківського національного університету.

Головними науковими результатами є: виявлення та дослідження зумовлених магнітним полем спін-переорієнтаційних переходів в колінарних феримагнетиках. Виявлення суттєвого охолодження сильноанізотропного антиферомагнетика з конкуруючими обмінними взаємодіями при його намагнічуванні в сильному магнітному полі; виявлення індукованої магнітним полем неспівмірної модуляції кристалічної ґратки в парамагнітних ян-телерових сполуках рідкісноземельних іонів; виявлення надслабкого феромагнетизму в антиферомагнітних магнітоелектричних кристалах; виявлення магніторезонансного вкладу в ефект Фарадея в видимому діапазоні світла в антиферомагнітних сполуках двошвалентного марганцю; виявлення сильних змін магнітооптичного ефекта Фарадея в ітрієвому фериті-гранаті в магнітному полі при майже незмінній його намагніченості; виявлення аномального збільшення індукованих магнітним полем магнітооптичних ефектів в багатошарових наноплівках типу „феромагнітний-нормальний метал” при певних товщинах шарів нормального металу.

Немало з отриманих результатів увійшли до вітчизняних та закордонних енциклопедичних видань, довідників та монографій та відзначені преміями ім. К. Д. Синельникова АН УРСР (1985) та АН СРСР та Польської АН (1987). Акад. Харченко М.Ф. співавтор більше 150 наукових статей та монографії В.В. Еременко, Н.Ф. Харченко, Ю.Г. Литвиненко, В.М. Науменко “Магнітооптика и спектроскопия антиферомагнетиков”, Наукова Думка, Київ, 1989; (переклад - "Magneto-optics and spectroscopy of antiferromagnetics" by V.V.Eremenko, N.F.Kharchenko, Yu.G. Litvinenko, V.M. Naumenko, Springer-Verlag, pp.276, 1992.).

Основні наукові праці:

1. V.V. Eremenko, N.F. Kharchenko “Field-induced spin-orientational phase transitions in Neel ferrimagnets. I, 2”- Phase Transitions, 1979/1980, v.1, p. 1-98, 207-268.

2. В.В. Еременко, Н.Ф. Харченко, Ю.Г. Литвиненко, В.М. Науменко “Магнітооптика и спектроскопия антиферомагнетиков”, Наукова Думка, Київ, 1989; (переклад - "Magneto-optics and spectroscopy of antiferromagnetics" by V.V.Eremenko, N.F.Kharchenko, Yu.G. Litvinenko, V.M. Naumenko, Springer-Verlag, pp.276, 1992).

3. N.F. Kharchenko “The linear magneto-optical effect as a manifestation of a higher order magnetoelectric effect”, Ferroelectrics, 1994, v.162, Nos. 1-4, p. 173-189.

4. М. Харченко, В. Кутько, М. Кобець, Ю. Харченко, “Індуковані магнітним полем структурні фазові перетворення в шаруватих ян-теллерівських кристалах з рідкісноземельними іонами” Фізичний збірник Наукового товариства ім. Т.Шевченка 2001, Т.4, с. 80-86.

5. Ю.Н. Харченко, Баран М., Харченко Н. Ф., Шимчак Р. Слабый ферромагнетизм и промежуточная несоизмерная фаза в LiNiPO4. Физика низких температур, 2003, т. 29 , №7 , стр.774-780.

Зараз Микола Федорович знаходиться на творчому піднесенні, користується великою повагою колег по роботі та визнаний у науковому світі як України, так і зарубіжжя.

Друзі, колеги.

В журналі “Фізика і хімія твердого тіла” друкується 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.

Ліографія: 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]. И.М. Цидилковский. *Электроны и дырки в полупроводниках*. 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 doublespaced 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.

http://www.pu.if.ua/inst/phys_che/start/pcss

Замовляйте наш журнал на 2010 рік!

Ф. СП-1

Державний комітет зв'язку та інформатизації України

АБОНЕМЕНТ На _____ журнал 22938

„Фізика і хімія твердого тіла” (індекс видання)

(найменування видання) Кількість комплектів

На 200 рік по місяцях

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

Куди: _____
(поштовий індекс) _____ (адреса)

Кому: _____
(прізвище, ініціали)

ПВ	місце	літер
----	-------	-------

ДОСТАВНА КАРТКА - ДОРУЧЕННЯ

На _____ журнал 22938

„Фізика і хімія твердого тіла” (індекс видання)

(найменування видання) Кількість комплектів

Вартість	передплати	грн. коп.	Кількість комплектів
	перeadресування	грн. коп.	

На 200 рік по місяцях

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

Куди: _____

поштовий індекс _____ місто/село _____
код вулиці _____ область _____
район _____
вулиця _____

буд. _____ корп. _____ кв. _____

прізвище, ініціали

Всеукраїнський науковий журнал
ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА

Ukrainian Scientific Journal
PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE

Том 10, № 4
Volume 10, № 4



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 штампеля відділення зв'язку. У цьому разі передплатнику видається абонемент з квитанцією про оплату вартості передплати (переадресування).

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

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

Редактор
Комп'ютерна верстка

Соколов О.Л.
Соколов О.Л., Борик В.В.,

Підписано до друку 21.12.2009 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